



**Modèles de diffusion non linéaire en milieux poreux.
Applications a la dissolution et au séchage des
matériaux cimentaires**

Marc Mainguy

► **To cite this version:**

Marc Mainguy. Modèles de diffusion non linéaire en milieux poreux. Applications a la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires. Matériaux. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999. Français. NNT: . tel-00869152

HAL Id: tel-00869152

<https://theses.hal.science/tel-00869152>

Submitted on 2 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

Spécialité: Structures et Matériaux

Présentée par

Marc MAINGUY

pour obtenir le titre de Docteur
de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

**MODELES DE DIFFUSION
NON-LINEAIRES EN MILIEUX POREUX.
APPLICATIONS A LA DISSOLUTION ET AU SECHAGE
DES MATERIAUX CIMENTAIRES.**

Soutenue le 23 septembre 1999 devant le jury composé de Messieurs :

Jacky	MAZARS	<i>Président</i>
Jean-François	DAÏAN	<i>Rapporteur</i>
Thierry	GALLOUËT	<i>Rapporteur</i>
Paul	ACKER	<i>Examineur</i>
Luc	DORMIEUX	<i>Examineur</i>
Thierry	DUFORESTEL	<i>Examineur</i>
Olivier	COUSSY	<i>Directeur de thèse</i>



**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

Spécialité : **Structures et Matériaux**

Présentée par

Marc MAINGUY

pour obtenir le titre de Docteur
de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées



**MODELES DE DIFFUSION
NON-LINEAIRES EN MILIEUX POREUX.
APPLICATIONS A LA DISSOLUTION ET AU SECHAGE
DES MATERIAUX CIMENTAIRES.**

Soutenue le 23 septembre 1999 devant le jury composé de Messieurs :

Jacky	MAZARS	<i>Président</i>
Jean-François	DAÏAN	<i>Rapporteur</i>
Thierry	GALLOUËT	<i>Rapporteur</i>
Paul	ACKER	<i>Examineur</i>
Luc	DORMIEUX	<i>Examineur</i>
Thierry	DUFORESTEL	<i>Examineur</i>
Olivier	COUSSY	<i>Directeur de thèse</i>

A mes parents,

*Ce qu'il m'aura fallu de temps pour tout comprendre
Je vois souvent mon ignorance en d'autres yeux
Je reconnais ma nuit je reconnais ma cendre
Ce qu'à la fin j'ai su comment le faire entendre
Comment ce que je sais le dire de mon mieux*

Aragon, Le roman inachevé.

Remerciements

En premier lieu, je voudrais témoigner ma gratitude à Mr. Mazars, professeur et directeur adjoint à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, qui a bien voulu assurer la fonction de président du jury. C'est un grand honneur que m'ont fait Mr. Daïan, maître de conférence à l'université de Grenoble, et Mr. Gallouët, professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Dormieux, professeur à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et directeur adjoint du CERCSO, pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ma recherche. Enfin, je suis reconnaissant à Mr. Acker, directeur de projets chez Lafarge, et Mr. Duforestel, ingénieur de recherche à Electricité de France, pour l'attrait qu'ils ont exprimé à propos de mon travail.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées au sein du service Modélisation pour l'Ingénieur. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Robert Eymard, directeur de la recherche à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, qui a accepté d'être directeur de thèse au début de ce travail. Ses encouragements constants depuis mon DEA jusqu'à la soutenance et ses nombreux conseils (en particulier numériques et mathématiques) ont été pour moi une aide précieuse. Après le départ de Robert Eymard du LCPC, c'est Olivier Coussy, directeur de recherche au LCPC et responsable du service Modélisation pour l'Ingénieur, qui a accepté de diriger mon travail de thèse. Je le remercie très sincèrement de la disponibilité dont il a fait preuve et de l'enthousiasme qu'il a su me faire partager pendant ces trois années. Ses qualités scientifiques m'ont permis d'aborder avec plus de clarté et de rigueur les sujets traités dans ce mémoire qui lui doit beaucoup.

Ce travail a bénéficié du soutien constant de la section microstructure et durabilité des bétons du LCPC. Je remercie tout d'abord la responsable de cette équipe, Mme. Baroghel-Bouny, pour l'aide qu'elle m'a apporté par sa connaissance des matériaux cimentaires. Merci aussi à Mme. Caré pour sa grande collaboration à mon travail ainsi qu'aux autres membres de cette section. J'exprime aussi mes remerciements à Mr. Chaussadent, chercheur au service physico-chimie des matériaux, et à Mr. Dangla, responsable de la section modélisation mécanique, pour les agréables et fructueux échanges que nous avons pu avoir sur mes recherches. Enfin, des collaborations extérieures m'ont aussi permis d'enrichir ce travail. Merci ainsi à Mme. Tognazzi et à Mrs. Adenot, Francy et Torrenti avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

J'ai passé ces trois années de thèse au sein de la section des modèles numériques. J'exprime toute ma gratitude à ses membres pour le soutien qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail. Merci à Jean-Jacques, Christiane, Alain, Chongyue, Pierre et surtout à Jacques et Jean-François pour l'ambiance amicale qu'ils mettent au sein de cette section. Je n'oublie pas Amel qui m'a accueilli dans son bureau où nous avons partagé de bons moments de détente.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à ma famille et mes amis qui ont contribué bien plus qu'ils ne le croient à la réussite de ce travail.

Sommaire

Résumé	3
Notations	5
Introduction	9
I Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés	11
I.1 Durabilité du béton à long terme	13
I.2 Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.3 Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires	57
I.4 Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis	77
I.5 Diffusion et sorption des ions chlorures	107
I.6 Bilan et perspectives des travaux	123
II Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés	125
II.1 Séchage et durabilité du béton	127
II.2 Diffusion des gaz	131
II.3 Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux	147
II.4 Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations	169
II.5 Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage	189
II.6 Rappel de la démarche et perspectives	209
Conclusion	213
Annexes	215
A Processus de transport dans les solutions d'électrolyte	217
B Diffusion dans un mélange ternaire gazeux	229
C Evaluation de la diminution de température au cours du séchage	235
D Données utiles à la modélisation du séchage	237
Bibliographie	239
Table des figures	253
Liste des tableaux	257
Table des matières	259

Résumé

La durabilité des structures en béton du Génie civil est conditionnée par la diffusion d'espèces chimiques dans le réseau poreux du matériau cimentaire. C'est en particulier le cas avec le transport des ions chlorures dans les bétons et avec la lixiviation et le séchage des matériaux à base de ciment. Des modélisations de ces phénomènes, basées sur la méthode des volumes finis, sont présentées dans ce travail dans le but de fournir des outils de prédiction de la dégradation des matériaux cimentaires.

La dégradation chimique d'un matériau poreux est d'abord étudiée à partir d'un modèle simplifié de diffusion et de dissolution non instantanée. Des solutions analytiques correspondant à des cas limites sont comparées à celles obtenues par un schéma numérique de volumes finis. La concordance des résultats montre que cette méthode numérique simule parfaitement la progression de fronts de dissolution raides. Le modèle simplifié est ensuite étendu au cas de la lixiviation d'une pâte de ciment, permettant ainsi la restitution de résultats expérimentaux. Le transport des ions chlorurés est modélisé par une équation de diffusion-sorption. Le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich conduit à un front de pénétration des chlorures, observé sur des résultats expérimentaux et une simulation numérique.

Une modélisation des transferts hydriques en milieu poreux non saturé est décrite dans la seconde partie et est appliquée au séchage isotherme de matériaux cimentaires faiblement perméables. La comparaison entre les résultats de cette modélisation et d'expériences de séchage sur bétons et pâtes de ciment permet l'identification du mode de transfert de l'humidité dans ces matériaux. Ce travail débouche sur une méthode de caractérisation de la perméabilité à l'eau des bétons faiblement perméables, paramètre difficilement accessible par les moyens d'investigation classiques.

Mots-clés

diffusion non-linéaire, dissolution, lixiviation, séchage, perméabilité, sorption, milieux poreux, matériaux cimentaires, volumes finis.

Abstract

In Civil Engineering, durability of cement-based materials and concrete structures mainly depends upon the chemical species which diffuse through the porous phase. This is particularly the case with chloride ions penetration in concrete and the leaching and drying processes of cement-based materials. The aim of this work is to introduce some continuous modelling accounting for these phenomena with numerical developments based on the finite volume method to predict the kinetics of cementitious materials degradation.

The chemical degradation of cement-based materials is firstly studied through a rough approach of the combined diffusion and dissolution phenomena leading to analytical solutions. A comparison of these solutions with approximate solutions given by a finite volume scheme shows that this numerical method is well suited for the modelling of sharp dissolution fronts. As case study, a leaching modelling is used to analyse experimental results of leaching tests depicted in the literature. A modelling of chloride diffusion with interactions with the solid phase according to a Freundlich's isotherm of sorption is also presented and compared with experimental results of the literature.

In the second part of this work, a moisture transfer modelling in porous media is described and used to analyse the isothermal drying process of weakly permeable materials. The comparison between this modelling and experimental results on cement pastes and concretes reveals that the gas pressure can not be assumed constant during the drying process, and that the moisture transport in liquid form significantly contributes to the water transport. A useful application of these considerations is the evaluation of water permeability, difficult to assess by direct measurement, with both numerical model and experimental moisture losses observed during the drying test.

Keywords

non-linear diffusion, dissolution, leaching, drying, permeability, sorption, cement-based materials, porous media, finite volumes.

Principales notations de la première partie

Lettres latines

c_A	: concentration molaire en soluté A	(mol/m ³)
dt	: pas de temps	(s)
dx	: pas d'espace	(m)
D_A	: coefficient de diffusion du soluté A dans la solution interstitielle	(m ² /s)
$\mathcal{D}_A$	: coefficient effectif de diffusion du soluté A dans le matériau	(m ² /s)
m_A	: concentration massique ou masse volumique apparente du constituant solide A	(kg/m ³)
m_0	: masse volumique apparente initiale du constituant solide A	(kg/m ³)
P_A	: invariant associé à la quantité de soluté A perdu par unité de surface	(-)
Q_A	: quantité massique ou molaire de soluté A perdu par unité de surface	(kg ou mol/m ²)
$\bar{r}$	: invariant associé à l'équation de diffusion-sorption	(-)
R_A	: quantité de soluté A perdu par unité de surface normalisée par la masse volumique apparente du soluté	(m)
s_A	: concentration molaire en constituant solide A	(mol/m ³)
t	: variable de temps	(s)
t_d	: temps caractéristique de la cinétique de dissolution	(s)
u	: concentration normalisée en constituant A en solution	(-)
v	: concentration normalisée en constituant A en phase solide	(-)
w_A	: masse volumique apparente du constituant A sous formes de soluté et de solide	(kg/m ³)
$\mathbf{w}_A$	: vecteur vitesse massique ou flux du constituant A en solution	kg/(m ² .s)
x	: variable d'espace	(m)
y	: variable de Boltzmann	(-)
z	: invariant d'espace dans le cas de la dissolution non instantanée	(-)
Z	: position du front de dissolution dans le cas non instantané associé à la variable z	(-)

Lettres grecques

γ	: deuxième paramètre de l'isotherme de Freundlich	(-)
δ	: variable de Boltzmann repérant la position du front de pénétration des ions chlorures	(-)
ε	: rapport massique de constituant A sous formes de soluté et de solide	(-)
η	: rapport du temps sur le temps de dissolution	(-)
$\mu_{s \rightarrow l}^A$	: taux d'échange massique ou molaire du constituant A de la phase solide vers la phase liquide	(kg ou mol/(m ³ .s))
ρ_A	: concentration massique ou masse volumique du soluté A	(kg/m ³)
$\bar{\rho}_A$	: concentration massique à l'équilibre du soluté A	(kg/m ³)
ρ_l	: masse volumique des chlorures libres au bord	(kg/m ³)
ρ_0	: premier paramètre de l'isotherme de Freundlich	(kg/m ³)
σ	: variable de Boltzmann repérant la position du front de dissolution dans le cas instantané	(-)
τ	: produit des invariants η et ε	(-)
ϕ	: porosité totale	(m ³ /m ³)

Indices et exposants

b	: ions chlorures liés
Ca	: calcium
Cl	: chlore
f	: ions chlorures libres
s	: phase solide
Si	: silicium
t	: ions chlorures libres et liés

Principales notations de la deuxième partie

Lettres latines

c_i	: concentration molaire en constituant gazeux i	(mol/m ³)
C_i	: fraction molaire de constituant gazeux i	(-)
d_{va}	: produit du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air humide et de la pression de la phase gazeuse	(Pa.m ² /s)
D	: coefficient de diffusion	(m ² /s)
D_{va}	: coefficient diffusion de la vapeur d'eau ou de l'air sec dans l'air humide	(m ² /s)
e_k	: énergie interne massique du fluide k	(J/kg)
E_i	: fraction massique de constituant gazeux i	(-)
f	: facteur de résistance à la diffusion	(-)
g_k	: potentiel massique de Gibbs ou enthalpie libre massique du fluide k	(J/kg)
h_r	: humidité relative	(-)
k	: perméabilité intrinsèque ou absolue du milieu poreux	(m ²)
k_j	: perméabilité ou conductivité du milieu poreux à la phase j	(m ³ .s/kg)
k_{rj}	: perméabilité relative du milieu poreux à la phase j	(-)
m_k	: masse volumique apparente en fluide k	(kg/m ³)
M_i	: masse molaire du constituant i	(kg/mol)
n_i	: nombre de mole de constituant gazeux i	(mol)
p_{atm}	: pression atmosphérique	(Pa)
p_c	: pression capillaire	(Pa)
p_k	: pression du fluide k	(Pa)
P_e^i	: nombre de Péclet relatif au constituant gazeux i	(-)
R	: constante des gaz parfaits	(J/(K.mol))
s_k	: entropie interne massique du fluide k	(J/(kg.K))
S_j	: saturation en phase j	(-)
t	: variable de temps	(s)
T	: température	(K)
T_0	: température de référence	(K)
T^*	: température adimensionnée	(-)
$\mathbf{v}_k$	: vecteur vitesse du fluide k	(m/s)
$\mathbf{w}_k$	: vecteur vitesse massique ou flux du fluide k	kg/(m ² .s)
x	: variable d'espace	(m)

Lettres grecques

ϵ	: énergie caractéristique	(J)
η_j	: viscosité dynamique de la phase j	(kg/(m.s))
μ_i	: potentiel chimique molaire du constituant i	(J/mol)
$\mu_{l \rightarrow g}^w$	: taux d'échange massique d'eau de la phase liquide vers la phase gazeuse	(kg/(m ³ .s))
ρ_k	: masse volumique du fluide k	(kg/m ³)
σ	: longueur caractéristique	(m)
$\sigma_{l/g}$	: tension de surface de l'interface liquide/gaz	(N/m)
τ	: tortuosité	(-)
ϕ	: porosité totale	(m ³ /m ³)
ϕ_j	: teneur volumique en phase j	(m ³ /m ³)
ω	: teneur en eau massique	(kg/kg)
Ω_D	: intégrale de collision	(-)
Φ	: entropie	(J/(m ³ .s))
Δt	: pas de temps	(s)

Indices et exposants

a	: air sec
g	: gaz
l	: liquide
s	: solide
v	: vapeur d'eau
vs	: vapeur saturante
K	: volume de contrôle
n	: discrétisation en temps
w	: eau liquide

Introduction

La durée de vie des matériaux cimentaires dépend fortement des conditions environnementales auxquelles ils sont exposés. Ainsi, les ingénieurs qui conçoivent les ouvrages du Génie civil doivent réaliser au préalable de nombreuses études pour garantir une durée de vie minimale à ces structures tout en respectant certaines contraintes économiques. La modélisation des phénomènes de transfert et des réactions chimiques susceptibles de se produire dans les matériaux cimentaires peut alors assister l'ingénieur dans ces décisions. Elle vise à fournir à ce dernier des outils efficaces qui lui permettent d'adapter au mieux la construction d'un ouvrage aux conditions qui lui seront imposées durant sa vie.

Par ailleurs, les expériences réalisées en laboratoire sont de plus en plus pointues et cherchent à mettre en évidence des phénomènes de plus en plus complexes. Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux cimentaires où des phénomènes d'origines physique, chimique, thermique et mécanique peuvent interférer dans ces essais. De fait, l'analyse directe des résultats de ces expériences n'est pas toujours possible. Le recours à une modélisation numérique permet alors une meilleure compréhension de l'importance et du rôle des différents phénomènes mis en jeu. En outre, lorsqu'un paramètre du modèle est indéterminé, les mesures de l'expérience et sa modélisation peuvent être utilisées pour la caractérisation de ce paramètre.

Ces deux exemples montrent l'importance pour les ingénieurs de disposer de modèles prédictifs validés. Cette validation doit être réalisée aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue numérique. Ce travail de thèse tente de répondre à ces attentes en fournissant des modèles et des méthodes de résolution numérique adaptées. Les matériaux concernés par cette étude sont les milieux poreux constitués d'une phase solide rigide et d'un espace poreux occupé par un ou plusieurs fluides. Les applications présentées relèvent toutes des matériaux cimentaires comme les bétons, mortiers et pâtes de ciment.

Pour ces matériaux cimentaires, la diffusion sous forme gazeuse comme liquide est souvent le processus principal conduisant à leur dégradation. La complexité de ces matériaux fait que cette diffusion est la plupart du temps associée à des phénomènes physiques ou chimiques non-linéaires difficiles à apprécier. La mise en œuvre d'une modélisation de qualité de cette dégradation requiert une bonne connaissance des matériaux, des expériences, des phénomènes physico-chimiques actifs et au final une résolution numérique adaptée. De fait, le développement de modèles fiables ne peut se faire qu'avec la participation des personnes intervenant à ces différents niveaux de connaissance. Ce caractère transversal de la modélisation explique ainsi la diversité des sujets abordés dans ce travail. Le rapport utilise en effet

de nombreux résultats issus par exemple de la chimie, de la théorie cinétique des gaz, de la thermodynamique, des méthodes d'homogénéisation ou encore de l'analyse numérique.

En dépit de la variété des sujets abordés, l'unité de ce travail se trouve dans l'approche utilisée face à chacun des problèmes de diffusion non-linéaires étudiés. La démarche employée repose à chaque fois sur un modèle macroscopique restituant les phénomènes observés à l'échelle microscopique et basé sur des équations de conservation de la masse et des lois de transfert. Les milieux poreux étant constitués de plusieurs phases, les équilibres entre les différentes phases concernées par un problème de durabilité particulier sont aussi analysés. L'ensemble de cette modélisation débouche alors sur un système d'équations aux dérivées partielles le plus souvent non-linéaires. Sa résolution fait alors appel à une méthode numérique parmi les trois grandes familles que constituent les différences finies, éléments finis et les volumes finis. Dans tout ce travail, c'est la méthode des volumes finis qui a été retenue, car bien adaptée aux équations de conservation du fait qu'elle assure une conservation discrète des grandeurs extensives. Enfin, chaque fois qu'il était possible, la modélisation a été confrontée à des résultats expérimentaux de la littérature. Cette confrontation permet soit une validation de l'approche utilisée, soit une estimation de paramètres inconnus de la modélisation et utiles à une caractérisation des matériaux d'étude.

Ce mémoire comporte deux parties, la première étudie des problèmes de diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés par leur solution interstitielle, appliqués à la lixiviation et au transport des chlorures. Ma contribution sur ces sujets réside dans l'analyse dimensionnelle d'un problème de dissolution simplifié et la construction de solutions analytiques. Le développement d'un schéma numérique de volumes finis pour ce problème et sa preuve de convergence constituent aussi une part importante de ce travail de thèse. La pertinence de cette résolution numérique est démontrée à partir des solutions analytiques mises en évidence. Le schéma numérique utilisé a été adapté au cas de la lixiviation des matériaux cimentaires, permettant l'interprétation d'expériences de lixiviation accélérées qui n'avaient pas pu être modélisées précédemment. En ce qui concerne le problème de transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires, la caractéristique de mon travail a été de développer un schéma numérique de volumes finis qui permet une résolution efficace de ce problème en dépit de sa dégénérescence liée à une isotherme de Freundlich.

La seconde partie traite de la diffusion non-linéaire en milieu poreux saturé par une phase liquide et une phase gazeuse, avec une application au séchage des bétons et pâtes de ciment. Un effort particulier a été réalisé pour formuler les lois de transport du modèle de transfert hydrique utilisé en accord avec les résultats de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz. Ce travail précise aussi les hypothèses nécessaires à une modélisation du transfert d'humidité à pression de gaz constante et sans transport darcéen de la vapeur d'eau. L'utilisation de résultats expérimentaux de la littérature permet une comparaison des différentes modélisations et de trancher sur l'importance du mouvement d'eau sous formes liquide et gazeuse dans les matériaux d'étude. Les résultats obtenus conduisent finalement à proposer une nouvelle méthode de caractérisation de la perméabilité intrinsèque des matériaux faiblement perméables à partir de leur cinétique de perte de masse mesurée pendant un séchage.

Première partie

Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés

Chapitre I.1

Durabilité du béton à long terme

L'industrie nucléaire française produit trois types de déchets radioactifs : des déchets de faible et moyenne activité à vie courte (déchets A) et à vie longue (déchets B) et des déchets à haute activité et à période longue (déchets C). La gestion à long terme de ces déchets est assurée par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Les déchets à vie longue (B et C) posent des problèmes de conservation du fait de leur longue période radioactive. L'ANDRA étudie la possibilité d'un stockage réversible ou irréversible de ces déchets dans des sites profonds. Une représentation d'un site de stockage est présentée sur la figure I.1.1. Ce site est constitué de différentes barrières qui participent toutes à la rétention des radionucléides, afin de limiter leur impact radiologique sur la biosphère. Sur la figure I.1.1, ces barrières sont les conteneurs en béton qui assurent une immobilisation des déchets, l'ouvrage en béton et la roche hôte du site (par exemple de l'argile).

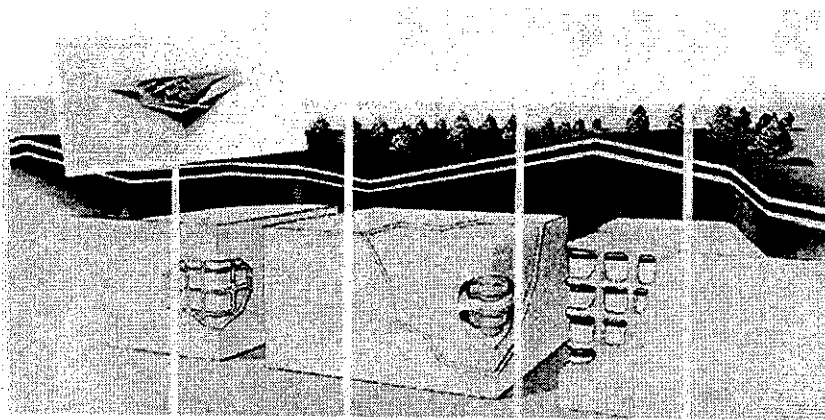


FIG. I.1.1 – Représentation d'un site de stockage d'après Adenot [Ade92].

La longue durée de vie des déchets impose en particulier une durabilité de la barrière ouvragée en béton à des temps grands. Cependant, cette barrière cimentaire est en contact avec les eaux de ruissellement faiblement minéralisées de la roche hôte qui peuvent provoquer la dégradation du béton (on parle alors de lixiviation). Le scénario le plus étudié est le plus néfaste pour le béton et correspond à des eaux déionisées constamment renouvelées

au contact du matériau. Le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) réalise pour l'ANDRA certaines expériences en laboratoire pour caractériser la dégradation des matériaux cimentaires dans ces conditions. Néanmoins, étant donnée la durée de vie des déchets, ces expériences en laboratoire ne suffisent pas à apporter une réponse sur la sûreté des sites de stockage sur une longue période. De fait, de nombreux auteurs se sont intéressés à la modélisation du phénomène de lixiviation (voir par exemple Buil *et al.* [BRO90, BRO92], Adenot *et al.* [Ade92, AA98], Bourdette [Bou94], Gérard [Gér96] et Tognazzi [Tog98]). Une modélisation validée de la dégradation des matériaux cimentaires permet en effet d'évaluer les risques encourus par l'environnement sur de plus longues périodes. Cette première partie apporte en particulier une contribution numérique à ces travaux de recherche en montrant les capacités de la méthode des volumes finis à supporter les fortes non-linéarités liées à la modélisation d'un front de dissolution.

La lixiviation des matériaux cimentaires ne constitue pas le seul risque de dégradation des ouvrages du Génie civil. La durabilité de ces structures est aussi menacée par les ions chlorures qui favorisent la corrosion des armatures métalliques lorsque la concentration de ces ions est importante au voisinage des armatures. Dans le cas des matériaux poreux saturés étudiés dans cette première partie, les ouvrages concernés sont principalement ceux situés en milieu marin. L'épaisseur de matériau affectée significativement par la présence de chlorure devient alors un indicateur important de la durée de vie de l'ouvrage. Les ions chlorures présents en solution dans les matériaux cimentaires interagissent avec la matrice solide du milieu en se fixant à cette dernière. Cette fixation est le plus souvent non-linéaire, empêchant la détermination de l'épaisseur du matériau contaminée à partir de solutions analytiques. La non-linéarité de ce problème est d'autant plus marquée pour les matériaux cimentaires pour lesquels l'isotherme de fixation est le plus souvent une isotherme de Freundlich, dont la pente infinie à l'origine conduit à un front de pénétration des chlorures dans le matériau. Par conséquent, les épaisseurs contaminées par le sel doivent être obtenues à partir d'une modélisation numérique permettant une étude plus fine de la diffusion des ions chlorures dans le matériau. Dans ce but, le dernier chapitre de cette première partie montre comment la méthode des volumes finis peut être utilisée efficacement pour traiter la diffusion des chlorures en milieu poreux saturé dans le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich.

Le plan de cette partie est le suivant :

Comme préalable à l'étude de la lixiviation des matériaux cimentaires, les effets d'une cinétique de dissolution sur la dégradation et la forme du front de dissolution sont plus particulièrement analysés. Cette étude est menée dans le deuxième chapitre sur un problème moins complexe que la lixiviation des matériaux cimentaires qui modélise la dissolution partielle d'un minéral de la phase solide d'un matériau poreux. Cette étape permet une première approche du couplage entre la réaction chimique de dissolution et le transfert de masse par diffusion qui gère la dégradation d'un matériau poreux. Des solutions analytiques dans les cas d'un temps grand devant le temps de dissolution et où la quantité de matière soluble est grande devant la capacité de saturation en minéral de la solution sont alors obtenues à l'aide d'une approche par étude des invariants. Ces solutions analytiques sont alors comparées avec

des solutions approchées obtenues numériquement par la méthode des volumes finis. Cette comparaison met en évidence les qualités de la méthode des volumes finis qui assure un bon positionnement du front de dissolution même dans le cas d'un front raide associé à une dissolution instantanée. La résolution numérique autorise aussi une étude plus approfondie des effets de la cinétique de dissolution sur les quantités de matière évacuées par le matériau et la forme du front de dissolution. Une méthode permettant d'identifier le temps caractéristique d'une cinétique de dissolution du premier ordre à partir d'une épaisseur dégradée est ainsi proposée.

Le troisième chapitre est consacré à la lixiviation des matériaux cimentaires. Une modélisation basée sur le suivi de la masse de calcium dans la phase solide du matériau est décrite avec les données nécessaires à l'étude de la lixiviation d'une pâte de ciment. La mise en œuvre de cette modélisation par la méthode des volumes finis est alors confrontée à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. La résolution numérique permet aussi d'étudier la sensibilité de la modélisation aux données d'entrée du modèle. Finalement, une autre expérience de la littérature de lixiviation d'une éprouvette avec fissure modèle dans un cas accéléré fortement non-linéaire est décrite. Sa modélisation numérique permet d'analyser les conditions expérimentales de l'essai et plus généralement les effets de la fissuration sur la dégradation d'une pâte de ciment. Les résultats de ce chapitre montrent que la méthode des volumes finis est parfaitement adaptée aux fortes non-linéarités rencontrées pour modéliser la lixiviation des matériaux cimentaires.

Le quatrième chapitre détaille le schéma numérique de volumes finis utilisé pour la résolution numérique du problème de diffusion et dissolution simplifié introduit au début de cette partie. En particulier, la convergence de ce schéma numérique vers la solution faible du problème avec cinétique de dissolution d'ordre un est démontrée.

Enfin, le dernier chapitre traite du couplage entre diffusion et fixation des ions chlorures dans les matériaux cimentaires saturés. La modélisation de la diffusion des ions chlorures en solution avec fixation instantanée à la matrice solide est décrite. Un accent particulier est mis sur le cas de l'isotherme de fixation de Freundlich qui engendre l'existence d'une épaisseur finie de matériau touché par le sel. Un schéma numérique de volumes finis permettant la résolution de ce problème est présenté, et ses résultats sont comparés à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature.

Chapitre I.2

Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution

La modélisation du phénomène de lixiviation est rendue délicate par la complexité des matériaux cimentaires. De fait, l'étude préliminaire d'un problème de diffusion et de dissolution simplifié en milieu poreux constitue une étape vers le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires présenté dans le chapitre suivant. Le modèle simplifié décrit dans ce chapitre permet ainsi une compréhension des principaux phénomènes gouvernant la lixiviation des matériaux à base de ciment. L'intérêt de l'approche simplifiée réside en particulier dans le fait qu'elle autorise la construction de solutions analytiques qui sont utilisées pour valider la mise en œuvre d'un schéma numérique de volumes finis. La méthode de résolution peut alors être aménagée dans le chapitre suivant pour traiter du cas de la lixiviation des matériaux cimentaires. En outre, le modèle simplifié et sa résolution numérique permettent une étude des effets d'une cinétique de dissolution du premier ordre sur le processus de dégradation chimique.

I.2.1 Un modèle simplifié de diffusion et dissolution

Cette section introduit un modèle de dissolution d'un minéral appartenant à la phase solide d'un milieu poreux. Ce minéral est en contact avec une solution à base d'eau saturant la porosité ϕ du matériau poreux. L'hypothèse d'un équilibre initial entre la solution et le solide est par la suite toujours admise. Le processus de dissolution est en général engendré par une condition aux limites agressive comme par exemple une mise en contact du matériau avec une solution déionisée d'eau pure. La différence entre la concentration en soluté de la solution saturant le matériau poreux et la concentration de la solution environnante entraîne la diffusion en phase liquide du soluté et donc un abaissement de sa concentration dans le milieu poreux. L'équilibre entre les phases liquide et solide est alors rompu, provoquant la dissolution du minéral qui peut s'écrire sous la forme générale suivante :



Selon l'équation (I.2.1), la dissolution de a_S moles de minéral S produit a_A moles d'ion A et a_B moles d'ion B en solution. Par exemple, la dissolution de la portlandite s'écrit :



Le couplage entre la diffusion en phase liquide et la dissolution d'une partie de la phase solide est représenté sur la figure I.2.1.

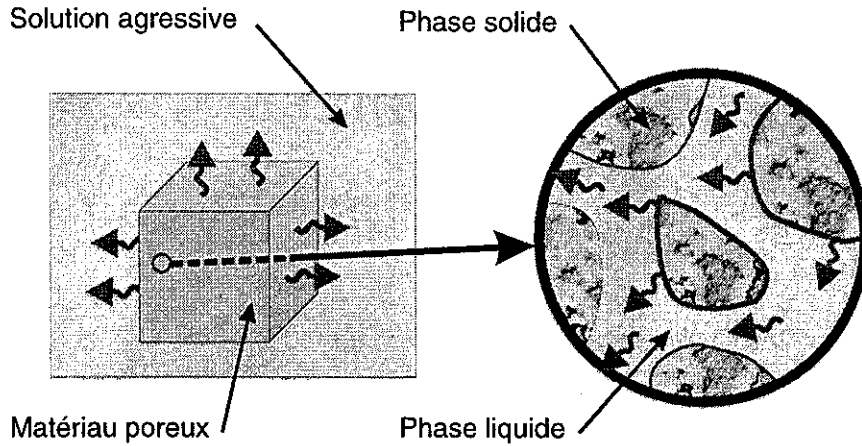


FIG. I.2.1 – Diffusion et dissolution dans un milieu poreux.

Soit m_A la concentration massique (ou masse volumique) en constituant A présent en phase solide sous forme de minéral S et ρ_A la concentration massique en constituant A présent sous forme de soluté dans la phase liquide. Les concentrations ρ_A et m_A sont définies respectivement par rapport au volume poreux et au volume total du matériau. A l'échelle macroscopique, la conservation de la masse du constituant A sous formes de soluté et de solide, dans un volume élémentaire $d\Omega$, s'écrit respectivement :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\phi\rho_A)}{\partial t} = -\text{div}(-D_A\phi\text{grad}\rho_A) + \mu_{s \rightarrow l}^A \\ \frac{\partial m_A}{\partial t} = -\mu_{s \rightarrow l}^A \end{cases} \quad (\text{I.2.3})$$

Dans la première équation de (I.2.3), l'opérateur de divergence s'applique à la vitesse massique $\mathbf{w}_A$ de diffusion du constituant A en phase liquide, et est donnée ici à partir de la forme classique de la loi de Fick par :

$$\mathbf{w}_A = -D_A\phi\text{grad}\rho_A \quad (\text{I.2.4})$$

avec D_A le coefficient de diffusion du constituant A dans la solution interstitielle du matériau poreux. Certains auteurs, comme par exemple Shackelford et Daniel [SD91], qualifient D_A de coefficient de diffusion effectif, alors que d'autres, comme par exemple Bigas [Big94], qualifient $\mathcal{D}_A = \phi D_A$ de coefficient de diffusion effectif. Ce dernier choix étant le plus courant dans le cas des matériaux cimentaires visé par les applications de ce travail, il est adopté dans toute la suite du document. Dans cette première approche simplifiée, le coefficient de

diffusion D_A est supposé indépendant de la concentration en soluté A et les effets de la dissolution sur la porosité du matériau sont ignorés. La porosité ϕ et le coefficient de diffusion D_A sont donc constants dans cette première analyse. De plus, la solution est supposée immobile, de sorte qu'aucun transport convectif du constituant A n'intervient dans l'expression de sa vitesse en phase liquide donnée par l'équation (I.2.4).

Enfin, le terme $\mu_{s \rightarrow l}^A$ apparaissant dans les deux équations de (I.2.3) est le taux d'échange du constituant A de la phase solide vers la phase liquide, tel que $\mu_{s \rightarrow l}^A dt d\Omega$ représente la masse de constituant A qui passe de phase solide en phase liquide dans le volume élémentaire $d\Omega$ entre les instants t et $t + dt$.

Les deux équations de conservation de la masse (I.2.3) doivent être complétées par une équation d'état régissant l'équilibre du constituant A sous ces deux formes. Dans le cadre de cette étude, les cas d'une dissolution instantanée et d'une cinétique de dissolution d'ordre un sont envisagés.

I.2.1.1 Loi de dissolution instantanée

Dans le cas d'une dissolution instantanée et tant que le minéral S est présent en phase solide, la concentration en solution du constituant A est imposée à une valeur $\bar{\rho}_A$ dite concentration d'équilibre. Cette valeur peut être calculée en utilisant la propriété d'électroneutralité de la solution et les constantes d'équilibre de la réaction (I.2.1) et de la réaction d'auto-hydrolyse de l'eau



Par exemple, dans le cas de la dissolution de la portlandite régie par l'équation (I.2.2), l'équation d'électroneutralité et les équations reposant sur les constantes d'équilibre des réactions (I.2.2) et (I.2.5) s'écrivent respectivement, pour des concentrations exprimées en moles par litres :

$$\begin{cases} 2c_{Ca^{2+}} + c_{H_3O^+} = c_{OH^-} \\ (c_{Ca^{2+}})(c_{OH^-})^2 = 10^{-5.2} \\ (c_{H_3O^+})(c_{OH^-}) = 10^{-14} \end{cases} \quad (I.2.6)$$

La combinaison des trois équations de (I.2.6) permet alors le calcul de la concentration d'équilibre du calcium en solution :

$$\bar{\rho}_{Ca^{2+}} = 470 \text{ g/m}^3 \quad (I.2.7)$$

La dissolution instantanée du minéral S peut alors être traduite par la loi suivante :

$$m_A \cdot (\bar{\rho}_A - \rho_A) = 0 \text{ avec } m_A \geq 0 \text{ et } \rho_A \leq \bar{\rho}_A \quad (I.2.8)$$

La concentration en constituant A en solution est représentée en fonction de celle en phase solide sur la figure I.2.2 de gauche selon la loi (I.2.8). Le problème de la dissolution instantanée d'un minéral couplée avec une diffusion en phase liquide se rapporte donc à la résolution des

équations (I.2.3) et (I.2.8). Ce problème peut être posé sous la forme d'une unique équation de diffusion non-linéaire régissant la concentration totale ($w_A = \phi \rho_A + m_A$) du constituant A sous formes de soluté et de solide et définie par rapport au volume total du matériau. L'équation (I.2.8) permet en effet d'exprimer $\phi \rho_A$ comme une unique fonction croissante F de la concentration totale en constituant A (i.e. $\phi \rho_A = F(w_A)$) avec F donnée par :

$$\begin{cases} \text{si } 0 \leq w_A \leq \phi \bar{\rho}_A & \text{alors } F(w_A) = w_A \\ \text{si } \phi \bar{\rho}_A \leq w_A & \text{alors } F(w_A) = \phi \bar{\rho}_A \end{cases} \quad (\text{I.2.9})$$

Cette fonction est représentée sur la figure I.2.2 de droite. Par ailleurs, l'addition des deux équations de conservation de la masse du constituant A sous formes de soluté et de solide (I.2.3) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} = \text{div} (D_A \phi \text{grad } \rho_A) \quad (\text{I.2.10})$$

L'équation (I.2.10) peut finalement être réécrite à partir de la seule variable w_A en utilisant la relation $\phi \rho_A = F(w_A)$:

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} = \text{div} (D_A \text{grad } F(w_A)) \quad (\text{I.2.11})$$

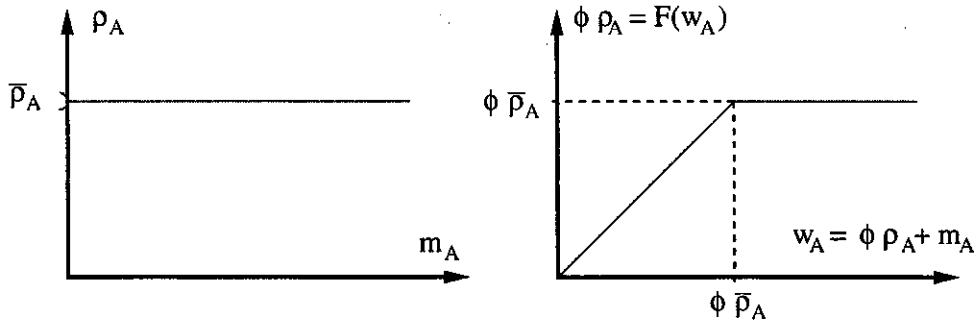


FIG. I.2.2 - *Dissolution instantanée.*

Lorsque w_A devient plus grand que $\phi \bar{\rho}_A$, la fonction $F(w_A)$ est constante et aucune diffusion du constituant A en solution n'est possible. Le problème est alors dit dégénéré et présente une frontière libre qui progresse à vitesse finie dans le matériau. Cette frontière libre est un front de dissolution qui sépare une zone où le minéral S est totalement dissous et la concentration en constituant A en solution est inférieure ou égale à $\bar{\rho}_A$, d'une zone où la concentration de A en solution est égale à $\bar{\rho}_A$ et la phase solide n'est pas altérée.

I.2.1.2 Loi de dissolution non instantanée

La dissolution ne peut cependant pas toujours être supposée instantanée. Par exemple, dans les milieux à fortes porosité et perméabilité, le transport diffusif du constituant A en phase liquide s'effectue rapidement et la dissolution du minéral S peut devenir le phénomène limitant. Il est alors utile de considérer une cinétique de dissolution qui tend vers l'état d'équilibre

caractérisé par (I.2.8). Différentes expressions sont possibles [Atk90], et le choix le plus simple est celui d'une cinétique de dissolution linéaire de la forme :

$$\mu_{s \rightarrow l}^A = \begin{cases} 0 & \text{si } m_A = 0 \\ -\phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \quad (I.2.12)$$



Dans l'équation (I.2.12), t_d est un temps caractérisant la cinétique de dissolution et qui est par la suite qualifié de temps de dissolution. La concentration $\bar{\rho}_A$ intervenant dans la loi de dissolution (I.2.12) est la même concentration d'équilibre du constituant A que celle introduite dans (I.2.8). Cette forme de loi de dissolution est équivalente à celle introduite par Madé *et al.* dans [MCF90]. Notons que la loi de dissolution non instantanée donnée par (I.2.12) ne peut pas être utilisée pour décrire la précipitation du soluté¹. Dans les exemples présentés par la suite, la concentration en constituant A en solution ne dépassera pas la concentration d'équilibre empêchant ainsi toute précipitation du soluté.

Le problème de la dissolution non instantanée d'un minéral couplée à une diffusion en phase liquide se rapporte à la résolution des équations (I.2.3) et (I.2.12).

Les problèmes de diffusion et dissolution possèdent de nombreuses applications dans plusieurs types de milieux poreux. Dans le cas des matériaux cimentaires, Maisse *et al.* [MMPS95, Mai98] étudient la lixiviation des bétons utilisés comme stabilisant et solidifiant des résidus de déchets. Toujours pour le même matériau et dans le cas d'une dissolution instantanée, ce type de problème concerne la durabilité du béton des centres de stockage souterrains destinés à recevoir des déchets radioactifs à longue durée de vie (voir Adenot [Ade92], Tognazzi [Tog98]). Dans le cas des sols, un problème d'environnement consiste à examiner la dissolution lente d'un polluant hydrocarbure sous forme de phase liquide non aqueuse (NAPL) dans l'eau des nappes aquifères (voir par exemple Mayer et Miller [MM92] et Radilla *et al.* [RAB⁺97]). Dans les couches plus élevées des sols, il est aussi intéressant d'analyser un problème d'écologie lié à l'acidification des sols suite à une dissolution non instantanée de la gibbsite (voir Hauhs *et al.* [HHL95]).

I.2.2 Etude des invariants du problème unidimensionnel

Cette section particularise le problème de diffusion et dissolution précédent en se restreignant au cas du milieu unidimensionnel semi-infini $[0, +\infty[$. Ce cas permet dans un premier temps d'étudier les invariants du problème, puis dans un second temps, d'exhiber des solutions

1. Lorsque la valeur de la concentration en soluté conduisant à une précipitation de ce dernier sous forme solide est la même que la concentration d'équilibre associée à la dissolution, une loi de dissolution-précipitation peut être donnée sous la forme :

$$\mu_{s \rightarrow l}^A = - \begin{cases} \max \left(\phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d}, 0 \right) & \text{si } m_A = 0 \\ \phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \quad (I.2.13)$$

Cette cinétique de dissolution-précipitation est équivalente à celle proposée par Friedly et Rubin dans [FR92].

analytiques particulières à des cas limites. Dans un cas unidimensionnel, les équations (I.2.3) et (I.2.12) permettent la formulation suivante du problème de diffusion et dissolution non instantanée :

Trouver ρ_A et m_A , pour tout $x > 0$ et pour tout $t > 0$ telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial m_A}{\partial t} = D_A \phi \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} \\ \frac{\partial m_A}{\partial t} = \begin{cases} 0 & \text{si } m_A = 0 \\ \phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{I.2.14})$$

Le système d'équations (I.2.14) doit être complété par une condition aux limites sur ρ_A et des conditions initiales sur les concentrations en constituant A sous formes de soluté et de solide. La condition aux limites retenue dans cette étude est une condition de type Dirichlet homogène au bord $x = 0$:

$$\rho_A = 0 \text{ pour } x = 0 \text{ et pour tout } t > 0. \quad (\text{I.2.15})$$

Cette condition aux limites traduit le contact permanent du milieu poreux avec une solution agressive déionisée. Les conditions initiales donnent les valeurs des concentrations en constituant A en solution et en phase solide au départ du problème. Le matériau étant supposé non dégradé à l'instant $t = 0$, la condition initiale correspond à un équilibre du constituant A sous ces deux phases. Cet équilibre est caractérisé par la valeur initiale de la concentration en constituant A en phase solide m_0 et la concentration d'équilibre en solution $\bar{\rho}_A$. Les concentrations initiales sont supposées constantes, c'est à dire indépendantes de la coordonnée d'espace x , et données par :

$$\text{A } t = 0 \text{ et pour tout } x \geq 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} m_A = m_0 \\ \rho_A = \bar{\rho}_A \end{array} \right. \quad (\text{I.2.16})$$

En résumé, les solutions ρ_A et m_A du problème de diffusion et dissolution non instantanée représenté par les équations (I.2.14), (I.2.15) et (I.2.16) sont recherchées. Ce problème est non-linéaire du fait de la présence des deux zones $m_A = 0$ et $m_A > 0$.

Les invariants d'un système d'équations peuvent être obtenus à partir d'une analyse dimensionnelle ou de l'étude des propriétés d'invariance de ce système d'équations par transformations affines [Bar87, Hue94]. L'analyse dimensionnelle est basée sur l'étude relative des dimensions des grandeurs physiques et repose principalement sur le théorème de Vaschy-Buckingham qui permet le calcul des paramètres adimensionnels. Dans le cadre de cette étude, la deuxième méthode qui consiste à étudier les transformations linéaires des différentes grandeurs laissant le problème (I.2.14-I.2.16) invariant est retenue. Pour ce problème, les trois types de grandeurs suivantes peuvent être distingués :

- les variables indépendantes : $x \geq 0$ et $t \geq 0$,
- les paramètres ou données : $\bar{\rho}_A > 0$, $m_0 > 0$, $\phi > 0$, $D_A > 0$ et $t_d > 0$,

– les variables dépendantes ou fonctions de champs : ρ_A et m_A à valeurs positives.

Les fonctions ρ_A et m_A sont donc des fonctions de la forme :

$$\begin{cases} \rho_A = \rho_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) \\ m_A = m_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) \end{cases} \quad (\text{I.2.17})$$

La démarche consiste à chercher sous quelles conditions le système (I.2.14-I.2.16) reste invariant au cours de la transformation affine suivante portant sur toutes les grandeurs :

$$\begin{aligned} \rho_A &= E_A \rho_A' & m_0 &= M_0 m_0' & \phi &= \Phi \phi' \\ m_A &= M_A m_A' & x &= X x' & D_A &= D D_A' \\ \bar{\rho}_A &= \bar{E}_A \bar{\rho}_A' & t &= T t' & t_d &= T_d t_d' \end{aligned}$$

Les grandeurs notées avec un prime sont les nouvelles grandeurs après transformation affine et les facteurs multiplicatifs $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d sont des inconnus qu'il faut déterminer pour que ρ_A' et m_A' soient solutions du problème (I.2.14-I.2.16) en remplaçant toutes les grandeurs u par u' . Au départ, aucune restriction n'est imposée sur les constantes $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d , de sorte qu'elles appartiennent toutes à l'ensemble des réels.

La notation $\rho_A = E_A \rho_A'$ signifie plus précisément

$$\rho_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = E_A \rho_A'(x', t', \bar{\rho}_A', m_0', \phi', D_A', t_d')$$

Cette égalité implique en particulier :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{E_A}{T} \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'}, \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial x} = \frac{E_A}{X} \frac{\partial \rho_A'}{\partial x'}, \quad \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} = \frac{E_A}{X^2} \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2}$$

Le système (I.2.14-I.2.16) devient alors par la transformation affine :

pour tout $T t' > 0$ et pour tout $X x' > 0$ où $M_A m_A' = 0$,

$$\frac{\Phi E_A}{T} \phi' \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi D E_A}{X^2} D_A' \phi' \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2} \quad (\text{I.2.18})$$

pour tout $T t' > 0$ et pour tout $X x' > 0$ où $M_A m_A' > 0$,

$$\begin{cases} \frac{\Phi E_A}{T} \phi' \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi D E_A}{X^2} D_A' \phi' \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2} - \frac{M_A}{T} \frac{\partial m_A'}{\partial t'} \\ \frac{M_A}{T} \frac{\partial m_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi}{T_d} \frac{E_A \rho_A' - \bar{E}_A \bar{\rho}_A'}{t_d'} \end{cases} \quad (\text{I.2.19})$$

$$\text{pour tout } X x' \geq 0, \quad \begin{cases} E_A \rho_A'(x', 0) = \bar{E}_A \bar{\rho}_A' \\ M_A m_A'(x', 0) = M_0 m_0' \end{cases} \quad (\text{I.2.20})$$

$$\text{pour tout } T t' > 0, \quad E_A \rho_A'(0, t') = 0. \quad (\text{I.2.21})$$

La première équation de (I.2.19) est invariante par la transformation affine si et seulement si :

$$\frac{DT}{X^2} = 1, \quad \frac{M_A}{\Phi E_A} = 1, \quad T > 0, \quad X > 0, \quad M_A > 0.$$

Ces conditions permettent aussi d'obtenir l'invariance de l'équation (I.2.18). En tenant compte de $M_A/(\Phi E_A) = 1$, $T > 0$, $X > 0$ et $M_A > 0$, la deuxième équation de (I.2.19) se réécrit :

$$\text{pour tout } t' > 0 \text{ et pour tout } x' > 0 \text{ où } m_A' > 0, \quad \frac{\partial m_A'}{\partial t'} = \frac{T}{T_d} \frac{\rho_A' - \bar{\rho}_A' \bar{E}_A / E_A}{t_d'} \quad (\text{I.2.22})$$

Les deux conditions supplémentaires suivantes assurent alors l'invariance de cette dernière équation :

$$\frac{T}{T_d} = 1, \quad \frac{\bar{E}_A}{E_A} = 1.$$

Compte tenu des résultats précédents, la condition aux limites (I.2.21) et la première des conditions initiales de (I.2.20) sont invariantes. Le dernier résultat est obtenu à partir de la condition initiale (I.2.20) sur m_A' restante. Son invariance implique :

$$\frac{M_A}{M_0} = 1.$$

En résumé, les constantes $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d vérifient :

$$\frac{DT}{X^2} = 1, \quad \frac{M_A}{\Phi E_A} = 1, \quad \frac{T}{T_d} = 1, \quad \frac{\bar{E}_A}{E_A} = 1, \quad \frac{M_A}{M_0} = 1.$$

avec, $E_A \neq 0$, $M_A > 0$, $\bar{E}_A \neq 0$, $M_0 > 0$, $X > 0$, $T > 0$, $\Phi \neq 0$, $D > 0$, et $T_d > 0$. En conclusion, le système (I.2.14-I.2.16) est invariant dans le groupe des transformations affines à quatre paramètres $M_A > 0$, $D > 0$, $T > 0$ et $\Phi \neq 0$ telles que

$$\begin{cases} \rho_A = (M_A/\Phi) \rho_A' & m_0 = M_A m_0' & \phi = \Phi \phi' \\ m_A = M_A m_A' & x = \sqrt{DT} x' & D_A = D D_A' \\ \bar{\rho}_A = (M_A/\Phi) \bar{\rho}_A' & t = T t' & t_d = T t_d' \end{cases} \quad (\text{I.2.23})$$

La propriété d'invariance du système (I.2.14-I.2.16) par le groupe de transformations satisfaisant (I.2.23) entraîne l'égalité suivante pour tous $M_A > 0$, $D > 0$, $T > 0$ et $\Phi \neq 0$

$$\frac{m_A}{m_0}(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = \frac{m_A'}{m_0'} \left(\frac{x}{\sqrt{DT}}, \frac{t}{T}, \frac{\bar{\rho}_A \Phi}{M_A}, \frac{m_0}{M_A}, \frac{\phi}{\Phi}, \frac{D_A}{D}, \frac{t_d}{T} \right)$$

En choisissant $M_A = m_0$, $T = t$, $D = D_A$ et $\Phi = \phi$, cette équation devient :

$$\frac{m_A}{m_0}(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = \frac{m_A'}{m_0'} \left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t} \right)$$

L'unicité des solutions ρ_A et m_A du problème (I.2.14-I.2.16) (voir Moszkowicz *et al.* [MPS94]) permet alors l'identification des arguments invariants de la fonction m_A/m_0 :

$$\frac{m_A}{m_0} = f\left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t}\right) \quad (\text{I.2.24})$$

Le même résultat est possible pour $\rho_A/\bar{\rho}_A$:

$$\frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = g\left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t}\right) \quad (\text{I.2.25})$$

D'une manière générale, les grandeurs invariantes s'écrivent à partir d'un produit de puissance des grandeurs suivantes :

$$\frac{m_A}{m_0}, \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A}, \quad \frac{t}{t_d}, \quad \frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \quad \frac{\phi \bar{\rho}_A}{m_0}.$$

Il est pratique d'introduire une notation particulière pour chacun de ces invariants. Soit ε le rapport des concentrations massiques initiales (définies par rapport au volume total) du constituant A sous formes de soluté et de solide :

$$\varepsilon = \frac{\phi \bar{\rho}_A}{m_0} \quad (\text{I.2.26})$$

ε est donc aussi le rapport initial des masses du constituants A sous formes de soluté et de solide. Soit η le rapport du temps sur le temps de dissolution :

$$\eta = \frac{t}{t_d} \quad (\text{I.2.27})$$

Enfin, soit y la variable de Boltzmann classiquement utilisée dans les problèmes de diffusion et donnée par :

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.28})$$

Le résultat suivant a donc été démontré :

$$\frac{m_A}{m_0} = v(y, \eta, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u(y, \eta, \varepsilon) \quad (\text{I.2.29})$$

Le choix des variables les plus adaptées à la résolution du problème dépend des cas considérés. Dans les sections qui suivent, deux cas limites sont étudiés. Le premier consiste à faire tendre l'invariant η vers plus l'infini, c'est à dire à considérer un temps grand devant le temps de dissolution. Cette condition est en particulier automatiquement satisfaite dans le cas d'une dissolution instantanée. Pour cette première étude, la variable de Boltzmann y est parfaitement adaptée, alors que son utilisation ne possède pas d'intérêt majeur dans le cas où la cinétique de dissolution intervient. En effet, dans ces conditions, le problème ne peut se ramener à un système d'équations différentielles ordinaires comme c'est par exemple aussi le cas pour un milieu de dimension finie. Dans le cas de la dissolution non instantanée ($t_d > 0$), la bonne variable d'espace est en fait donnée par :

$$z = 2y\sqrt{\eta} = \frac{x}{\sqrt{D_A t_d}} \quad (\text{I.2.30})$$

Avec pour principales variables z , η et ε , les invariants u et v du problème de diffusion et de dissolution non instantanée (I.2.14-I.2.16) satisfont les équations suivantes, pour tous η et $\tau > 0$:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \eta} = \varepsilon \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ \frac{\partial v}{\partial \eta} = \begin{cases} 0 & \text{si } v = 0 \\ \varepsilon (u - 1) & \text{si } v > 0 \end{cases} \end{cases} \quad (\text{I.2.31})$$

avec la condition aux limites, pour tout $\eta > 0$:

$$u(0, \eta) = 0, \quad (\text{I.2.32})$$

et les conditions initiales, pour tout $z > 0$:

$$u(z, 0) = 1 \text{ et } v(z, 0) = 1. \quad (\text{I.2.33})$$

Le second cas limite étudié est celui où la variable ε tend vers zéro. Cette étude correspond à un matériau possédant une forte quantité initiale de minéral à dissoudre pour une faible concentration d'équilibre en solution.

I.2.3 Cas d'un temps grand devant le temps de dissolution

Lorsque la variable η tend vers l'infini, les solutions u et v du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) ne dépendent plus de cette variable. Il est alors possible de rechercher ces solutions particulières qui sont par hypothèse de la forme :

$$\frac{m_A}{m_0} = v_\eta(y, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u_\eta(y, \varepsilon) \quad (\text{I.2.34})$$

Les fonctions u_η et v_η ne dépendent plus de l'invariant η mais uniquement de la variable y et du paramètre ε . Par la suite, la dépendance par rapport à ce dernier paramètre n'est plus notée. Les fonctions u_η et v_η sont donc **auto-semblables** ou **auto-similaires**, ce qui signifie qu'elles sont constantes sur les courbes :

$$\left\{ x = \gamma \sqrt{D_A t}, \text{ pour tout } \gamma > 0 \right\}$$

Ainsi, la connaissance de la valeur d'une fonction à un instant t_1 et en un point x_1 permet le calcul de sa valeur pour tous les instants suivants t_2 au point x_2 défini par :

$$x_2 = x_1 \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

La propriété d'auto-similarité est très utile car elle permet le passage d'un problème posé sous la forme d'équations aux dérivées partielles vers un problème posé sous la forme d'équations différentielles ordinaires, pour lequel la construction d'une solution analytique est plus évidente. Afin d'exploiter cette propriété, les relations suivantes sont déduites de la définition (I.2.28) de y :

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{D_A t}}, \quad \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{y}{2t}. \quad (\text{I.2.35})$$

Ainsi, les dérivées partielles des fonctions u_η et v_η définies par (I.2.34) vérifient :

$$\frac{\partial u_\eta}{\partial t} = -\frac{y}{2t} u'_\eta(y), \quad \frac{\partial v_\eta}{\partial t} = -\frac{y}{2t} v'_\eta(y), \quad \frac{\partial^2 u_\eta}{\partial x^2} = \frac{1}{4t D_A} u''_\eta(y). \quad (\text{I.2.36})$$

où u'_η et v'_η désignent les dérivées de u_η et v_η par rapport à y . Le système d'équations vérifiées par u_η et v_η est alors déduit des équations (I.2.14-I.2.16) et (I.2.36) sous la forme :

Trouver $u_\eta(y)$ et $v_\eta(y)$, telles que :

$$-2y\epsilon u'_\eta - 2y v'_\eta = \epsilon u''_\eta, \text{ pour tout } y > 0 \quad (\text{I.2.37})$$

$$-2y v'_\eta = \begin{cases} 0 & \text{si } v_\eta = 0 \\ 4\epsilon\eta(u_\eta - 1) & \text{si } v_\eta > 0 \end{cases}, \text{ pour tout } y > 0 \quad (\text{I.2.38})$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u_\eta = 1, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} v_\eta = 1, \quad u_\eta(0) = 0. \quad (\text{I.2.39})$$

Par la suite, un front de dissolution dont la position x_σ dépend du temps est supposé séparer une zone $]0, x_\sigma(t)[$ où tout le minéral a été dissous ($v_\eta = 0$) d'une zone $]x_\sigma(t), +\infty[$ où il est encore présent ($v_\eta > 0$) (voir figure I.2.3). Les fonctions u_η et v_η étant auto-similaires, il existe une constante $\sigma > 0$ donnant la position du front de dissolution en fonction du temps :

$$x_\sigma = 2\sigma\sqrt{D_A t} \quad (\text{I.2.40})$$

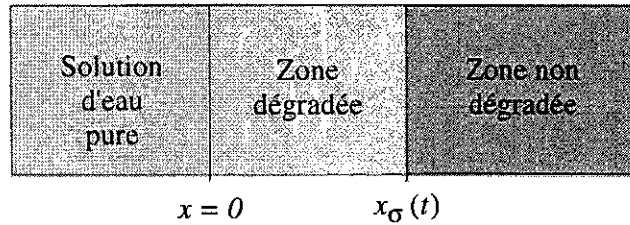


FIG. I.2.3 – Zones dégradée et non dégradée dans le cas de la dissolution instantanée.

En tenant compte de ce résultat, le système (I.2.37-I.2.39) se réécrit sous la forme :

$$\begin{cases} \epsilon u''_\eta + 2y\epsilon u'_\eta + 2y v'_\eta = 0 \\ \eta^{-1}(u''_\eta + 2y u'_\eta) - 4(u_\eta - 1) = 0 \end{cases}, \text{ pour tout } y \text{ tel que } y > \sigma, \quad (\text{I.2.41})$$

$$u''_\eta + 2y u'_\eta = 0, \text{ pour tout } y \text{ tel que } 0 < y < \sigma, \quad (\text{I.2.42})$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u_\eta = 1, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} v_\eta = 1, \quad u_\eta(0) = 0 \quad (\text{I.2.43})$$

Les solutions u_η et v_η peuvent alors être calculées à partir des trois étapes suivantes :

Etape 1 : Solution pour la zone $]0, \sigma[$

Par définition, dans cette zone la fonction v_η est donnée par :

$$v_\eta(y) = 0 \quad (I.2.44)$$

Les équations (I.2.42) et (I.2.43) indiquent que u_η est solution de :

$$\begin{cases} u_\eta'' + 2yu_\eta' = 0 & \text{pour tout } 0 < y < \sigma \\ u_\eta(0) = 0 \\ u_\eta(\sigma) = u_\sigma \end{cases} \quad (I.2.45)$$

avec u_σ indéterminée qui est la valeur de la fonction u_η à l'interface entre les deux zones (*i.e.* pour $y = \sigma$). La solution de (I.2.45) est la fonction u_η donnée sur $]0, \sigma[$ par :

$$u_\eta(y) = u_\sigma \frac{\operatorname{erf}(y)}{\operatorname{erf}(\sigma)} \quad (I.2.46)$$

où $\operatorname{erf}(y)$ est la fonction erreur définie par :

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt$$

Etape 2 : Solution pour la zone $]\sigma, +\infty[$

Lorsque $\eta \rightarrow +\infty$, la deuxième équation de (I.2.41) entraîne, sur $]\sigma, +\infty[$,

$$u_\eta(y) = 1 \quad (I.2.47)$$

Reportant ce résultat dans la première équation de (I.2.41), il vient que v_η satisfait l'équation suivante :

$$v_\eta' = 0, \text{ pour tout } y > \sigma$$

A droite du front, la fonction v_η est donc constante et sa valeur est donnée par la deuxième limite de l'équation (I.2.43). Finalement, sur $]\sigma, +\infty[$, v_η est définie par :

$$v_\eta(y) = 1 \quad (I.2.48)$$

Etape 3 : Raccordement des solutions et calcul de σ

Il s'agit maintenant de raccorder la fonction u_η définie à droite et à gauche de σ et de calculer cette constante. Dans le cas où la fonction u_η est continue, il vient $u_\sigma = 1$.

Il reste à calculer σ , ce qui ne peut pas être fait en raccordant les dérivées de u_η à droite et à gauche de σ car la dérivée de la fonction erreur ne s'annule pas pour des valeurs finies. La solution u_η ne sera donc pas C^1 . Le calcul de σ va se faire en écrivant la conservation

de la masse à la position du front de dissolution définie par $y = \sigma$. Cette méthode est par exemple utilisée par Turcotte et Schubert dans [TS82] page 172 pour un problème similaire de changement de phase appliqué à la thermique.

A gauche de σ , le flux de soluté est donné par la loi de Fick qui s'écrit à l'instant t et au point x_σ sous la forme :

$$D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x_\sigma, t) = D_A \phi \bar{\rho}_A \frac{\partial u_\eta}{\partial y}(\sigma) \frac{\partial y}{\partial x} = \phi \bar{\rho}_A \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \frac{e^{-\sigma^2}}{\text{erf}(\sigma)} \quad (\text{I.2.49})$$

A droite du front, la quantité de constituant solide A disparaissant à l'instant t est donnée par

$$m_0 x'_\sigma(t) = m_0 \sigma \sqrt{\frac{D_A}{t}} \quad (\text{I.2.50})$$

où $x'_\sigma(t)$ représente la vitesse de progression du front de dissolution. La conservation de la masse à la position du front de dissolution à l'instant t s'obtient en égalisant les expressions (I.2.49) et (I.2.50) (voir figure I.2.4). L'inconnue σ est donc solution de :

$$\varepsilon e^{-\sigma^2} - \sqrt{\pi} \sigma \text{erf}(\sigma) = 0 \quad (\text{I.2.51})$$

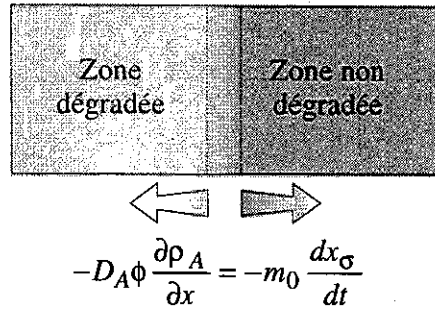


FIG. I.2.4 – Conservation de la masse à la position du front de dissolution.

L'invariant σ repérant la position du front de dissolution ne dépend que du rapport initial des masses en constituant A sous formes de soluté et de solide. Ses valeurs en fonction de cette dernière quantité sont calculées au moyen de la méthode itérative de Newton et représentées sur la figure I.2.5 qui met en évidence un comportement fortement non-linéaire.

La conservation de la masse le long de la discontinuité et traduite par l'égalité entre les expressions (I.2.49) et (I.2.50) peut aussi s'interpréter à partir de la relation de Rankine-Hugoniot satisfaite par la solution faible (*i.e.* sous forme intégrale) w_A de l'équation (I.2.11) [EGH93]. Cette solution faible est une solution au sens de (I.2.11) dans les zones où w_A est régulière et satisfait la relation de Rankine-Hugoniot le long de courbe de discontinuité repérée par $x_\sigma(t)$. Dans notre cas, cette relation s'écrit :

$$x'_\sigma(t)[w_A]_{x_\sigma} = \left[-D_A \frac{\partial F(w_A)}{\partial x} \right]_{x_\sigma} \quad (\text{I.2.52})$$

avec $w_A = \phi \rho_A + m_A$ et $[h]_{x_\sigma} = h(x_\sigma^+) - h(x_\sigma^-)$ qui représente le saut de la fonction h à la traversée de la discontinuité. D'une part la discontinuité de la fonction m_A conduit à :

$$[w_A]_{x_\sigma} = [m_A]_{x_\sigma} = m_0 \quad (\text{I.2.53})$$

D'autre part, la discontinuité de la dérivée de la fonction $F(w_A)$ entraîne :

$$\left[-D_A \frac{\partial F(w_A)}{\partial x} \right]_{x_\sigma} = \left[-D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \right]_{x_\sigma} = D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x_\sigma^-, t) \quad (\text{I.2.54})$$

Les expressions (I.2.53) et (I.2.54) des sauts permettent alors de retrouver la relation (I.2.51). L'utilisation d'une méthode numérique telle que la méthode des volumes finis qui assure une convergence vers une solution faible est donc essentielle pour satisfaire la conservation de la masse à la position du front de dissolution.

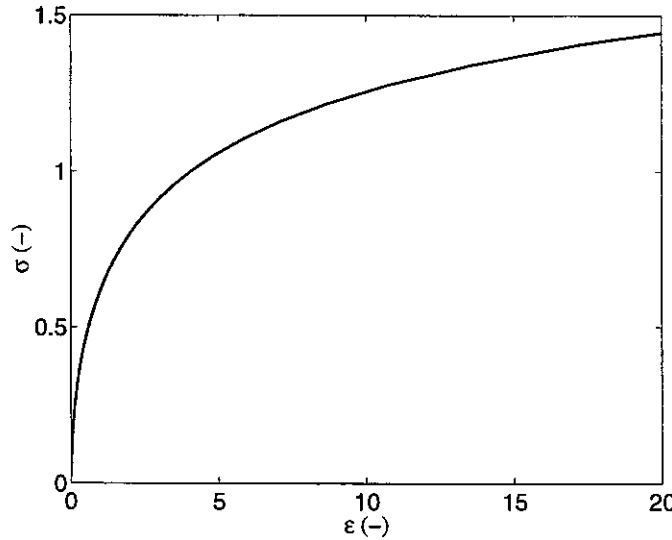


FIG. I.2.5 – Valeurs de σ en fonction de ε d'après l'équation (I.2.51).

En conclusion, le cas d'un temps grand devant le temps de dissolution a été résolu analytiquement, et les solutions u_η et v_η peuvent être calculées par :

$$\begin{cases} \forall 0 < y < \sigma, & u_\eta(y) = \frac{\text{erf}(y)}{\text{erf}(\sigma)} \\ \forall 0 < y < \sigma, & v_\eta(y) = 0 \\ \forall y > \sigma, & u_\eta(y) = 1 \\ \forall y > \sigma, & v_\eta(y) = 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.55})$$

avec y défini par (I.2.28) et σ solution de (I.2.51).

La solution (I.2.55) est valide pour un temps de dissolution petit devant le temps ε et pour toutes valeurs (strictement positives) de ε . En particulier, dans le cas d'une dissolution instantanée, le temps de dissolution t_d est nul et la solution (I.2.55) est une solution exacte pour tous les temps. Dans le cas contraire, pour un temps de dissolution non nul, la solution analytique (I.2.55) constitue une solution approchée du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) pour des valeurs de η grandes. Il est intéressant de noter, que pour une dissolution non instantanée, le front de dissolution se raidit pour des temps grands devant le temps de dissolution. A cette échelle de temps, l'effet de la cinétique est moins marqué et les solutions retrouvent un comportement en racine carrée du temps.

Un autre cas peut être étudié analytiquement. Il s'agit d'un matériau possédant une forte quantité de minéral susceptible de se dissoudre alors que la concentration d'équilibre en solution est faible. Cette étude consiste à faire tendre ε vers zéro.

I.2.4 Cas d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide

Dans cette partie, le temps caractéristique de dissolution t_d est supposé non nul. De fait, les solutions analytiques mises en évidence par la suite ne sont plus auto-similaires et il devient préférable d'utiliser la variable z introduite par (I.2.30) plutôt que la variable de Boltzmann précédemment employée. Avec cette variable et les variables η et ε , le problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) a été réécrit sous la forme (I.2.31-I.2.33). La deuxième équation du système (I.2.31) montre alors que, du fait de la présence de la cinétique, la masse de solide au bord du matériau où la concentration en soluté est nulle n'est pas instantanément dissoute. Ce phénomène est à l'origine d'un effet de bord qui joue un rôle sur la solution analytique décrite par la suite.

I.2.4.1 Effet de bord

Dans le cas du problème général avec cinétique de dissolution du premier ordre, un certain temps est nécessaire à la dissolution de la phase solide au bord du matériau où la concentration en constituant A en solution est supposée nulle. Ce temps peut être déterminé explicitement par la deuxième équation du système (I.2.31) :

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} = \varepsilon(u - 1) \quad (\text{I.2.56})$$

La concentration en soluté étant nulle au bord, la concentration en phase solide y est donnée par :

$$v = 1 - \eta\varepsilon \quad (\text{I.2.57})$$

Le temps nécessaire à la dissolution de la phase solide en contact avec la solution agressive vérifie donc :

$$\eta = \frac{1}{\varepsilon} \leftrightarrow t = \frac{t_d}{\varepsilon}. \quad (\text{I.2.58})$$

Ainsi, pour un temps supérieur à t_d/ε , il apparaît un front de dissolution dans le matériau qui délimite une zone complètement dégradée d'une zone où le minéral est encore présent. Les concentrations en soluté et en phase solide pour le temps t_d/ε ne sont pas uniformes mais peuvent être déduites par résolution de l'équation de diffusion linéaire satisfaite par la concentration normalisée en soluté u pour un temps inférieur à t_d/ε . Cette équation est donnée par (I.2.31) sous la forme, pour tout $t \in (0, t_d/\varepsilon)$ et pour tout $z > 0$:

$$\frac{\partial u}{\partial \eta} + (u - 1) - \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I.2.59})$$

avec la condition initiale donnée par (I.2.33), pour tout $z > 0$

$$u(z, 0) = 1, \quad (\text{I.2.60})$$

et la condition aux limites donnée par (I.2.32), pour tout $\eta > 0$

$$u(0, \eta) = 0. \quad (\text{I.2.61})$$

Le système d'équations (I.2.59-I.2.61) peut être résolu par application de la transformation de Laplace (voir [CJ59]). L'équation différentielle qui en résulte s'écrit alors, pour tous $p > 0$ et $z > 0$:

$$q^2 \bar{u} - \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial z^2} = 1 + \frac{1}{p} \quad (\text{I.2.62})$$

et pour tout $p > 0$:

$$\bar{u}(0, p) = 0 \quad (\text{I.2.63})$$

avec $q^2 = p + 1$ et $\bar{u}$ la transformée de Laplace de u définie par :

$$\bar{u}(z, p) = \int_0^{+\infty} e^{-p\eta} u(z, \eta) d\eta \quad (\text{I.2.64})$$

La solution bornée des équations (I.2.62) et (I.2.63) est alors donnée par :

$$\bar{u}(z, p) = -\frac{1+p}{pq^2} (e^{-qz} - 1) = \frac{1}{p} - \frac{1}{p} e^{-qz} \quad (\text{I.2.65})$$

Il vient alors par transformation de Laplace inverse :

$$u(z, \eta) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \left[e^{-z} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\eta}} - \sqrt{\eta}\right) + e^z \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\eta}} + \sqrt{\eta}\right) \right] \quad (\text{I.2.66})$$

Pour tout $t < t_d/\varepsilon$, la concentration normalisée v est strictement positive et peut être calculée à partir de la cinétique de dissolution sous la forme :

$$v(z, \eta, \varepsilon) = 1 + \varepsilon \int_0^\eta (u(z, s) - 1) ds \quad (\text{I.2.67})$$

Introduisant l'expression (I.2.66) de u dans l'équation (I.2.67), la concentration en phase solide est donnée par :

$$v(z, \eta, \varepsilon) = 1 - \cosh(z)\varepsilon\eta + \frac{\varepsilon}{2} \int_0^\eta \left[e^{-z} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{s}} - \sqrt{s}\right) + e^z \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{s}} + \sqrt{s}\right) \right] ds \quad (\text{I.2.68})$$

Le temps nécessaire à la dissolution du minéral en contact avec la solution de concentration nulle correspond à une valeur de η égale à $1/\varepsilon$. Les profils en concentration en soluté et en phase solide à cet instant sont alors donnés par :

$$u(z, \varepsilon^{-1}) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2} \sqrt{\varepsilon} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2} \sqrt{\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad (\text{I.2.69})$$

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) = 1 - \cosh(z) + \frac{\varepsilon}{2} \int_0^{\varepsilon^{-1}} \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{s}} - \sqrt{s} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{s}} + \sqrt{s} \right) \right] ds \quad (\text{I.2.70})$$

Le cas limite étudié dans cette section est celui d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide. Cette hypothèse implique une faible valeur du paramètre ε qui autorise une approximation de la fonction u donnée par (I.2.69) sous la forme :

$$u(z, \varepsilon^{-1}) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\simeq} 1 - \cosh(z) + \sinh(z) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.71})$$

Etudions maintenant le comportement de la fonction v au même instant lorsque le paramètre ε tend vers zéro. L'expression (I.2.70) de fonction v se réécrit, par changement de variable dans les intégrales,

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \int_0^1 \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z\sqrt{\varepsilon}}{2\sqrt{s}} - \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z\sqrt{\varepsilon}}{2\sqrt{s}} + \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right] ds \quad (\text{I.2.72})$$

Utilisant le comportement asymptotique des fonctions erreurs intervenant dans (I.2.72) lorsque ε tend vers zéro, le membre de droite de cette dernière équation peut être approché par :

$$1 - \cosh(z) + \sinh(z) \int_0^1 \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) ds = 1 - \cosh(z) + \sinh(z) \left[\left(1 - \frac{\varepsilon}{2} \right) \operatorname{erf}(\varepsilon^{-1/2}) - e^{-1/\varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \right]$$

Finalement, quand ε tend vers zéro, il vient à nouveau² :

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\simeq} 1 - \cosh(z) + \sinh(z) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.73})$$

Il a donc été montré qu'en présence d'une cinétique de dissolution du premier ordre, un temps t_d/ε était nécessaire à la dissolution de la phase solide au bord du matériau. En outre, à cet instant et pour une faible valeur de ε , les profils des concentrations en soluté et en phase solide sont de la forme $1 - e^{-z}$.

2. Cette expression peut aussi être obtenue en utilisant le comportement de $u(z, \varepsilon^{-1})$ donné par (I.2.71) quand ε tend vers zéro. Introduisant son expression dans la cinétique de dissolution (I.2.56), il vient : $v = 1 - \eta \varepsilon e^{-z}$. L'équation (I.2.73) est alors déduite de la relation $\eta \varepsilon = 1$.

I.2.4.2 Propagation d'un front

L'expression simple (I.2.73) du profil en concentration en phase solide à la fin de l'effet de bord et quand ε tend vers zéro est utilisée dans cette partie pour la construction d'une solution analytique. Introduisons une nouvelle variable notée τ et définie par :

$$\tau = \eta\varepsilon \quad (I.2.74)$$

Cette nouvelle variable de temps τ permet un repérage direct du temps nécessaire à la dissolution du minéral en contact avec la solution environnante de concentration nulle (voir figure I.2.6). Pour $\tau < 1$, les solutions du système d'équations (I.2.31-I.2.33) sont données par les équations (I.2.66) et (I.2.68). Pour $\tau = 1$, le minéral présent au contact de la solution environnante est complètement dissous et la concentration en phase solide, lorsque $\varepsilon \ll 1$, est donnée par l'expression (I.2.73). Enfin, pour $\tau > 1$, un front de dissolution progresse dans le matériau et sépare une zone complètement dissoute d'une zone où le minéral est encore présent bien que partiellement dégradé.

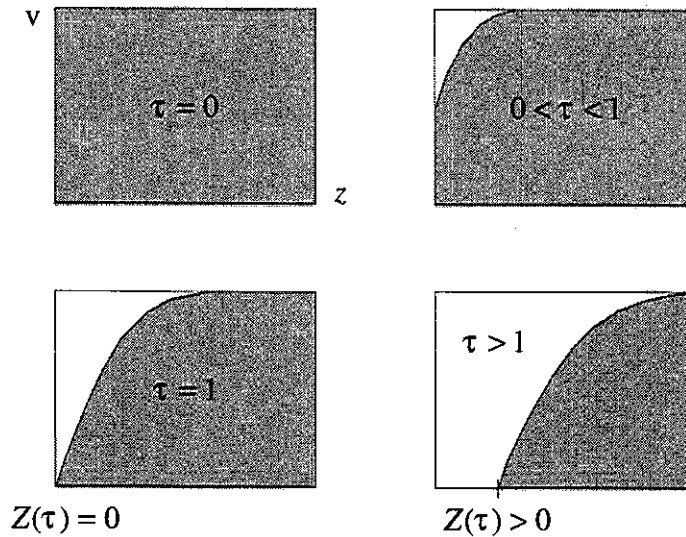


FIG. I.2.6 – Position du front de dissolution en fonction de la variable τ dans le cas de la dissolution non instantanée.

Soient une nouvelle fois u et v les invariants solutions du système (I.2.14-I.2.16) telles que

$$\frac{m_A}{m_0} = v(z, \tau, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u(z, \tau, \varepsilon) \quad (I.2.75)$$

La suite de cette section propose, pour $\tau > 1$ et $\varepsilon \ll 1$, une expression analytique des solutions u et v ainsi que de l'évolution du front de dissolution. La variable τ étant égale au produit $\eta\varepsilon$, une conséquence directe des deux inégalités précédentes est :

$$\eta \gg 1. \quad (I.2.76)$$

La solution proposée par la suite est donc donnée implicitement pour un temps grand devant le temps de dissolution, qui est la même hypothèse que celle utilisée dans la section précédente. Cependant, l'hypothèse d'une faible valeur de ε permet d'obtenir une solution analytique présentant un front de dissolution moins raide que celui de la solution analytique précédente et qui se révélera en meilleur accord avec la solution numérique pour des plus faibles valeurs de η .

La nouvelle variable τ définie par (I.2.74) est introduite dans le système d'équations (I.2.31-I.2.33) pour donner le système d'équations satisfait par les fonctions u et v de (I.2.75) :

pour tous $\tau > 0$ et $z > 0$ où $v = 0$,

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad (\text{I.2.77})$$

pour tous $\tau > 0$ et $z > 0$ où $v > 0$,

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} + (u - 1) = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} = u - 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.78})$$

$$\text{pour tout } z > 0, \quad u(z, 0, \varepsilon) = 1, \quad v(z, 0, \varepsilon) = 1 \quad (\text{I.2.79})$$

$$\text{pour tout } \tau \geq 0, \quad u(0, \tau, \varepsilon) = 0 \quad (\text{I.2.80})$$

La quantité de masse à dissoudre étant par hypothèse importante devant la masse de constituant A en solution, la variation de concentration en soluté doit être négligeable devant les flux diffusifs en phase liquide. Cette hypothèse peut être justifiée en introduisant dans les équations (I.2.77) et (I.2.78) des nouvelles grandeurs $\bar{\tau} = \tau/\tau^*$ et $\bar{z} = z/z^*$ d'ordre un. Les variables τ^* et z^* sont alors les jauges associées aux variables τ et z . Une condition permettant de négliger la dérivée en τ du u devant sa dérivée seconde en espace dans les équations de diffusion (I.2.77) et (I.2.78) s'écrit alors :

$$\frac{\varepsilon z^{*2}}{\tau^*} \ll 1 \quad (\text{I.2.81})$$

Toujours du fait de la faible valeur supposée de ε , la variation de concentration en constituant A en solution doit être négligeable devant la variation de concentration en phase solide. Cette simplification revient à négliger la dérivée en τ de u dans la première équation de (I.2.78) devant le terme source de dissolution $u - 1$. Une condition permettant cette simplification est donnée par :

$$\frac{\varepsilon}{\tau^*} = \frac{1}{\eta^*} \ll 1 \quad (\text{I.2.82})$$

avec η^* la jauge associée à la variable η . Cette dernière condition est donc automatiquement satisfaite d'après le résultat (I.2.76). La première condition (I.2.81) est pour l'instant admise, et il est montré à la fin de cette section, que l'hypothèse d'une faible valeur du paramètre ε assure aussi automatiquement sa validité.

Soient, pour $\tau > 1$, u_ε et v_ε les fonctions des variables z et τ qui sont les limites de u et v lorsque ε tend vers zéro. En outre, la position du front de dissolution est supposée repérée par la fonction $Z(\tau)$ qui dépend du temps par l'intermédiaire de τ . Pour $\tau > 1$, cette fonction sépare une zone $]0, Z(\tau)[$ telle que $v_\varepsilon = 0$, d'une zone $]Z(\tau), +\infty[$ où $v_\varepsilon > 0$. Les conditions (I.2.81) et (I.2.82) étant supposées vérifiées, les fonctions u_ε et v_ε satisfont alors :

pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$,

$$\frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I.2.83})$$

pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$,

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = u_\varepsilon - 1 \\ \frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} = u_\varepsilon - 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.84})$$

$$\text{pour tout } z \geq 0, \quad v_\varepsilon(z, 1) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.85})$$

$$\text{pour tout } \tau \geq 1, \quad u_\varepsilon(0, \tau) = 0. \quad (\text{I.2.86})$$

Comme pour le cas précédent d'un temps grand devant le temps de dissolution, trois étapes permettent d'identifier les solutions u_ε et v_ε .

Etape 1 : Solution pour la zone $]0, Z(\tau)[$

Par définition, la fonction v_ε satisfait dans cette zone, pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = 0. \quad (\text{I.2.87})$$

D'après (I.2.83) et (I.2.86), u_ε vérifie, pour tout $\tau > 1$:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = 0 & \text{pour tout } 0 < z < Z(\tau) \\ u_\varepsilon(Z(\tau), \tau) = u_Z(\tau) \\ u_\varepsilon(0, \tau) = 0, \end{cases} \quad (\text{I.2.88})$$

avec u_Z valeur de u_ε à l'interface des deux zones $v_\varepsilon = 0$ et $v_\varepsilon > 0$ et qui dépend de la variable τ . Finalement, d'après (I.2.88), u_ε est donné par, pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$:

$$u_\varepsilon(z, \tau) = u_Z(\tau) \frac{z}{Z(\tau)}. \quad (\text{I.2.89})$$

Etape 2 : Solution pour la zone $]Z(\tau), +\infty[$

D'après (I.2.84) et (I.2.85), u_ε vérifie, pour tout $\tau > 1$:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} - u_\varepsilon = -1 & \text{pour tout } z > Z(\tau), \\ u_\varepsilon(Z(\tau), \tau) = u_Z(\tau). \end{cases} \quad (\text{I.2.90})$$

La solution bornée de (I.2.90) est donnée par, pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$u_\varepsilon(z, \tau) = (u_Z(\tau) - 1)e^{-(z-Z(\tau))} + 1. \quad (\text{I.2.91})$$

D'après (I.2.84) et (I.2.85), la fonction v_ε est quant à elle solution de, pour tout $z > Z(\tau)$:

$$\begin{cases} \frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} = u_\varepsilon - 1 & \text{pour tout } \tau > 1, \\ v_\varepsilon(z, 1) = 1 - e^{-z}. \end{cases} \quad (\text{I.2.92})$$

Le système (I.2.92) fournit alors une expression sous forme intégrale de v_ε , pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = \int_1^\tau (u_Z(r) - 1)e^{-(z-Z(r))} dr + 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.93})$$

Etape 3: Raccordement des solutions

Par construction, la fonction u_ε est continue au point $z = Z(\tau)$ qui repère la position du front de dissolution. Supposons qu'il en soit de même pour sa dérivée par rapport à la variable d'espace z au même point $z = Z(\tau)$, alors les relations (I.2.89) et (I.2.91) permettent l'expression de $u_z(\tau)$ en fonction de $Z(\tau)$ sous la forme:

$$u_z(\tau) = \frac{Z(\tau)}{1 + Z(\tau)} \quad (\text{I.2.94})$$

Cette expression est introduite dans l'équation (I.2.93) pour donner, pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = 1 - e^{-z} - \int_1^\tau \frac{e^{-(z-Z(r))}}{1 + Z(r)} dr \quad (\text{I.2.95})$$

Le raccordement de la fonction v_ε en $Z(\tau)$ permet alors d'écrire, pour tout $\tau > 1$:

$$e^{Z(\tau)} - 1 - \int_1^\tau \frac{e^{Z(r)}}{1 + Z(r)} dr = 0 \quad (\text{I.2.96})$$

Supposant aussi que la dérivée convective de v_ε en suivant le front de dissolution est continue, l'équation précédente est dérivée par rapport à τ pour donner³, pour tout $\tau > 1$:

$$Z'(\tau) e^{Z(\tau)} - \frac{e^{Z(\tau)}}{1 + Z(\tau)} = 0 \quad (\text{I.2.97})$$

3. Notons que cette dernière équation est en fait la relation d'Hadamard qui peut être appliquée ici car la fonction v_ε est continue au point $z = Z(\tau)$ alors que ses dérivées partielles y sont discontinues. Cette relation s'écrit plus généralement sous la forme:

$$\left[\frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} \right]_{Z(\tau)} = -Z'(\tau) \left[\frac{\partial v_\varepsilon}{\partial z} \right]_{Z(\tau)}$$

Finalement, l'équation (I.2.97) implique que la position du front de dissolution $Z(\tau)$ est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\begin{cases} Z'(\tau)(Z(\tau) + 1) = 1 & \text{pour tout } \tau > 1 \\ Z(1) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.2.98})$$

dont la solution est donnée par :

$$Z(\tau) = \sqrt{2\tau - 1} - 1 \quad (\text{I.2.99})$$

Cette expression de la position du front de dissolution permet de vérifier que l'hypothèse (I.2.81) est automatiquement satisfaite lorsque $\varepsilon \ll 1$. En effet, utilisant $Z(\tau)$ comme jauge z^* intervenant dans (I.2.81) et τ pour sa propre jauge, le membre de gauche de (I.2.81) se majore, pour $\tau > 1$, par :

$$\varepsilon \frac{Z^2(\tau)}{\tau} \leq 2\varepsilon$$

La condition (I.2.81) est alors vérifiée puisque $\varepsilon \ll 1$, et les expressions analytiques de u_ε et v_ε peuvent être déduites des relations (I.2.87), (I.2.89), (I.2.91), (I.2.93), (I.2.94), (I.2.96) et (I.2.99). En résumé, lorsque la masse initiale de constituant A en phase solide est grande devant la masse initiale de soluté (*i.e.* $\varepsilon \ll 1$), les solutions du problème (I.2.14-I.2.16) peuvent être approchées par les expressions analytiques suivantes de u_ε et v_ε :

$$\forall \tau > 1, \quad \begin{cases} \forall 0 < z < Z(\tau), & u_\varepsilon(z, \tau) = \frac{z}{\sqrt{2\tau - 1}} \\ \forall 0 < z < Z(\tau), & v_\varepsilon(z, \tau) = 0 \\ \forall z > Z(\tau), & u_\varepsilon(z, \tau) = 1 - \frac{e^{-(z-Z(\tau))}}{\sqrt{2\tau - 1}} \\ \forall z > Z(\tau), & v_\varepsilon(z, \tau) = 1 - e^{-(z-Z(\tau))} \end{cases} \quad (\text{I.2.100})$$

avec z et τ définis respectivement par (I.2.30) et (I.2.74) et $Z(\tau)$ donné par (I.2.99).

Notons que les solutions ainsi obtenues vérifient la propriété de propagation à vitesse infinie propre par exemple à l'équation de la chaleur. En effet, pour un temps τ strictement plus grand que un, la fonction $Z(\tau)$ est strictement positive et donc le terme $\exp(-(z - Z(\tau)))$ est non nul pour tous les $z > Z(\tau)$. Cette propriété n'apparaissait pas dans le cas d'un temps grand devant le temps de dissolution du fait de la vitesse de propagation finie du front de dissolution.

Les deux sections suivantes comparent les solutions analytiques présentées précédemment aux solutions approchées obtenues par la méthode des volumes finis décrite dans le chapitre I.4. Cette comparaison permet en particulier une validation de la résolution numérique mise en œuvre et une étude de l'influence des discrétisations en temps et en espace sur la qualité de l'approximation numérique.

I.2.5 Comparaison numérique-analytique pour une dissolution instantanée

D'une part, la version implicite (I.4.25) du schéma numérique de volume finis introduite dans le chapitre I.4 a été programmée. Afin de procéder à une comparaison avec les solutions analytiques, une condition aux limites de type Dirichlet (*i.e.* $u = 0$) a été prise en compte au bord $x = 0$. La propriété de milieu semi-infini utilisée pour la construction des solutions analytiques ne pouvant pas être reproduite numériquement, le domaine unidimensionnel de calcul comporte un autre bord situé en $x = L$. Une condition aux limites de type Neumann (*i.e.* $\partial u / \partial x = 0$) est imposée à cette extrémité.

- Dans le cas de la dissolution instantanée ($t_d = 0$), le front de dissolution progresse à vitesse finie dans le matériau. La longueur L du domaine de calcul a donc été choisie de sorte que, pour les résultats qui suivent, le bord $x = L$ ne soit pas atteint par le front de dissolution. La condition aux limites de Neumann utilisée traduit alors exactement le cas d'un milieu infini.
- Dans le cas d'une dissolution non-instantanée ($t_d > 0$), les concentrations en soluté et en phase solide diffusent instantanément dans le milieu poreux. La longueur du domaine de calcul a donc été fixée de sorte que, pour les calculs qui suivent, ces concentrations ne soient pas numériquement modifiées de leur valeur initiale respective au bord $x = L$. La condition aux limites de flux nul traduit alors le fait que le flux de soluté est négligeable au bord $x = L$.

La connaissance d'une solution analytique exacte dans le cas de la dissolution instantanée est utilisée pour étudier l'influence des discrétisations en temps et en espace sur la qualité de l'approximation numérique. Cette étude est réalisée pour un rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et solide (*i.e.* ε) de 1 et un coefficient de diffusion effectif D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

Dans un premier temps, le pas de temps dt est fixé à une valeur de 10^{-4} s . Il est montré par la suite que cette valeur assure la convergence en pas de temps du schéma numérique. L'étude de la convergence en pas d'espace de la solution numérique vers la solution analytique donnée par (I.2.55) est alors entreprise. Les résultats de ces calculs sont donnés sur la figure I.2.7 pour la concentration normalisée en phase solide (v) et sur la figure I.2.8 pour la concentration normalisée en soluté (u). Ces figures représentent la concentration v (resp. u) obtenue numériquement pour différentes valeurs du pas d'espace dx et la solution analytique v (resp. u) donnée par (I.2.55) en fonction de l'invariant y défini par (I.2.28). Du fait du caractère auto-similaire des fonctions u et v , les solutions numériques ont été obtenues à partir d'un temps (arbitrairement) choisi égal à 1 s.

Les résultats numériques montrent que, même pour des pas d'espace grossiers, le profil analytique en concentration normalisée en soluté reste bien approché (voir figure I.2.8). La concentration normalisée en phase solide obtenue numériquement est quant à elle plus sensible à la discrétisation en espace (voir figure I.2.7). Cependant, même si le front de dissolution numérique n'est pas parfaitement raide pour un pas d'espace grossier, la méthode des volumes

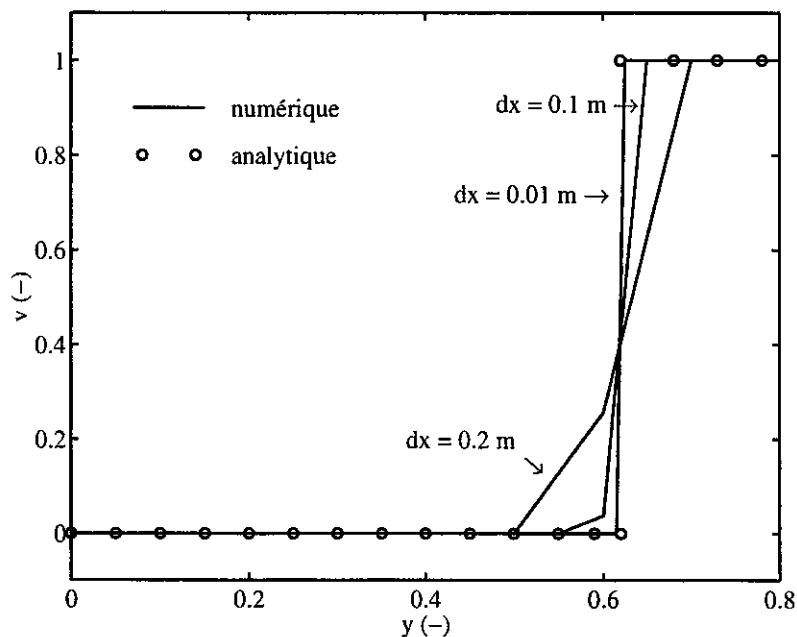


FIG. I.2.7 – Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

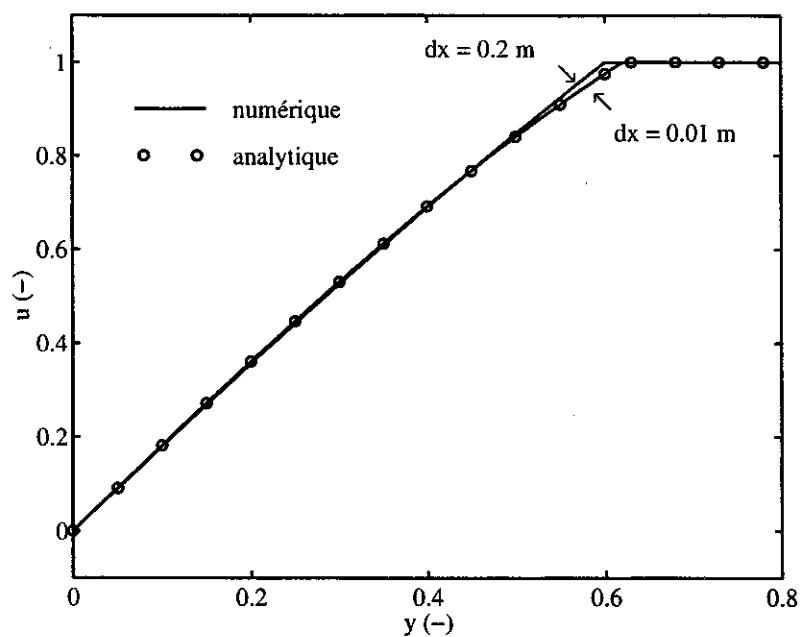


FIG. I.2.8 – Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

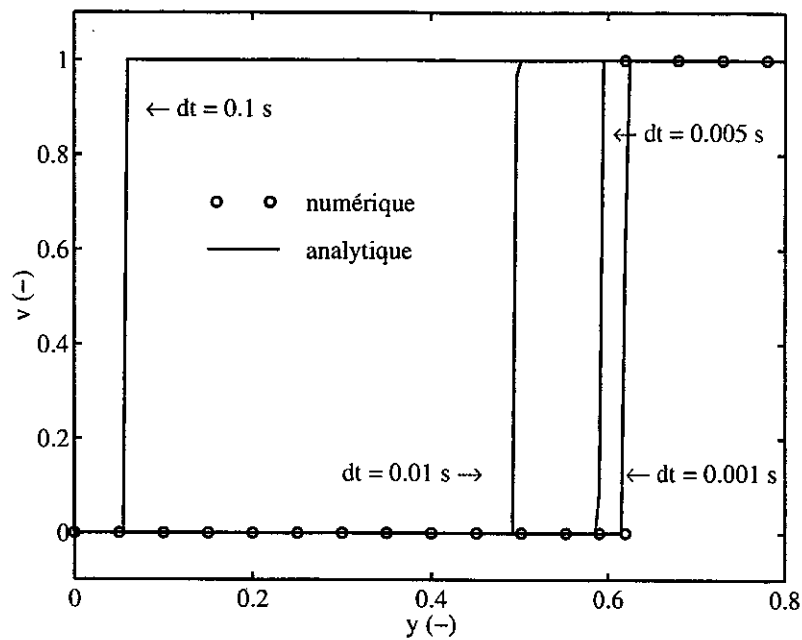


FIG. I.2.9 – Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

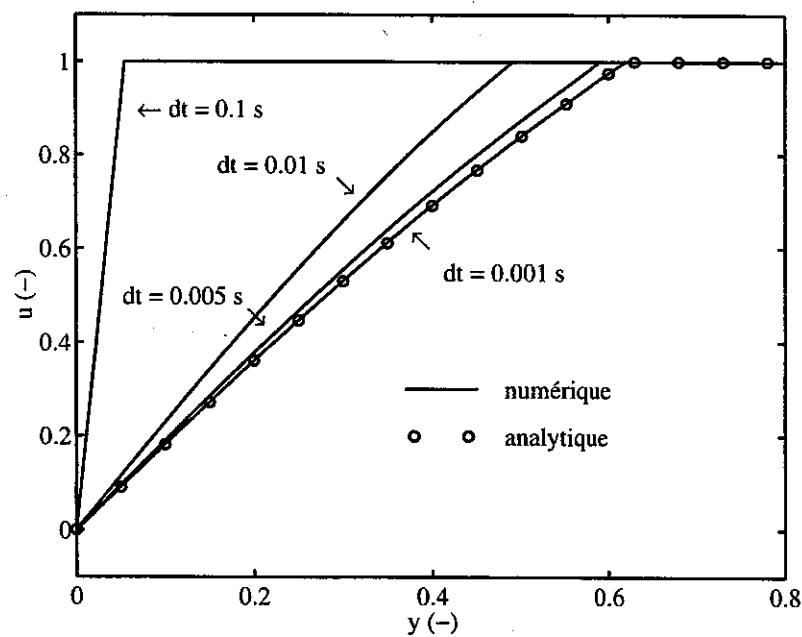


FIG. I.2.10 – Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

finis assure un assez bon positionnement de ce dernier. En conclusion, une valeur du pas d'espace dx de 10^{-2} m permet une bonne convergence en espace du schéma numérique de volumes finis utilisé. Cette valeur est utilisée dans le paragraphe suivant pour étudier les effets de la discrétisation en temps sur la qualité de l'approximation numérique.

Les valeurs des paramètres ε et D_A sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude précédente. Les effets de différentes valeurs de pas de temps dt sur les solutions numériques approchées v et u sont mis en évidence sur les figures I.2.9 et I.2.10. Les concentrations normalisées v et u sont une nouvelle fois représentées avec les solutions analytiques données par (I.2.55) en fonction de l'invariant y correspondant à un temps de 1 s. Les figures I.2.9 et I.2.10 montrent une sensibilité importante de l'approximation numérique au pas de temps utilisé. En particulier, une valeur trop grande de ce dernier peut conduire à un mauvais positionnement du front de dissolution et donc à des erreurs importantes sur les concentrations en soluté et en phase solide.

En conclusion de l'exemple traité, un pas d'espace de 10^{-2} m et un pas de temps de moins de 10^{-3} s sont nécessaires à une bonne convergence du schéma numérique vers la solution exacte du problème de diffusion et dissolution instantanée. Ces valeurs peuvent être utilisées pour comparer les solutions numérique et analytique pour différentes valeurs du rapport initial des masses de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε). Cette comparaison est présentée sur les figures I.2.11 et I.2.12 où les concentrations normalisées en phase solide et en soluté sont tracées en fonction de la variable y correspondant à un temps de 1 s. La qualité de l'approximation numérique est une nouvelle fois observée ainsi que les effets du rapport des masses initiales de constituant A en solution et sous forme solide sur la vitesse de progression du front de dissolution.

La solution analytique (I.2.55) peut aussi être utilisée dans le cas d'une dissolution non instantanée. Elle constitue alors une bonne approximation de la solution exacte du problème lorsque le temps est grand devant le temps de dissolution (*i.e.* $\eta \gg 1$). La validité de cette hypothèse peut être vérifiée à partir de la solution numérique comme le montrent la figure I.2.13 pour la concentration normalisée en phase solide et la figure I.2.14 pour la concentration normalisée en soluté. Sur ces figures, la concentration v (resp. u) obtenue numériquement pour différentes valeurs de η et la solution analytique associée ont été représentées en fonction de la variable de Boltzmann y . Les calculs numériques ont été réalisés avec les paramètres suivants : $\varepsilon = 0.1$, $D_A = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $t_d = 0.1 \text{ s}$. Les différentes valeurs de η des figures I.2.13 et I.2.14 correspondent à différentes valeurs du temps. Ces figures montrent comment la solution du problème de diffusion avec cinétique de dissolution d'ordre un tend vers la solution analytique avec front raide pour des temps grands. Cette convergence est assez rapide pour la concentration en soluté (voir figure I.2.14) mais plus lente pour la concentration en phase solide (voir figure I.2.13). De fait, même en présence d'une cinétique de dissolution d'ordre un, le front de dissolution se raidit et évolue en racine carrée du temps lorsque le temps est grand devant le temps de dissolution. Ce résultat indique que l'observation d'un front de dissolution raide en phase solide n'est pas nécessairement le résultat d'une dissolution instantanée.

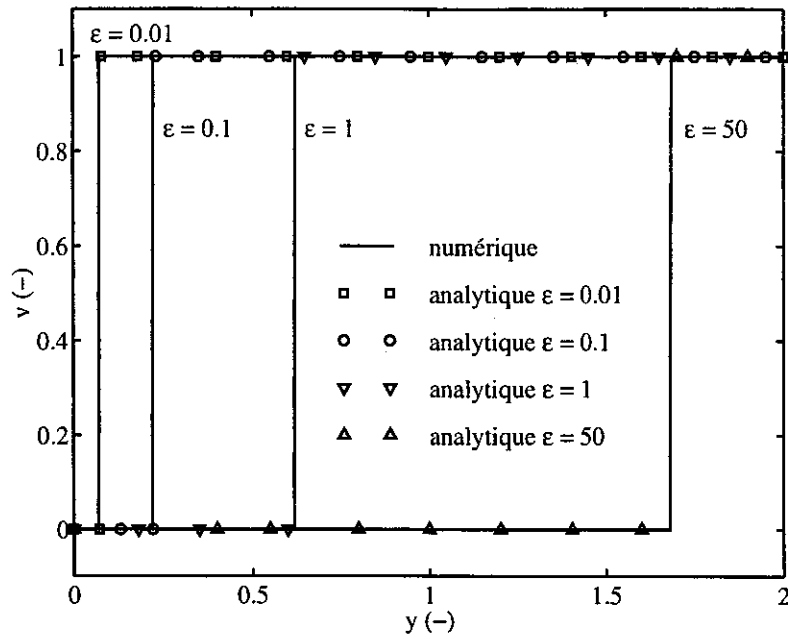


FIG. I.2.11 – Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en phase solide pour différentes valeurs de ϵ .

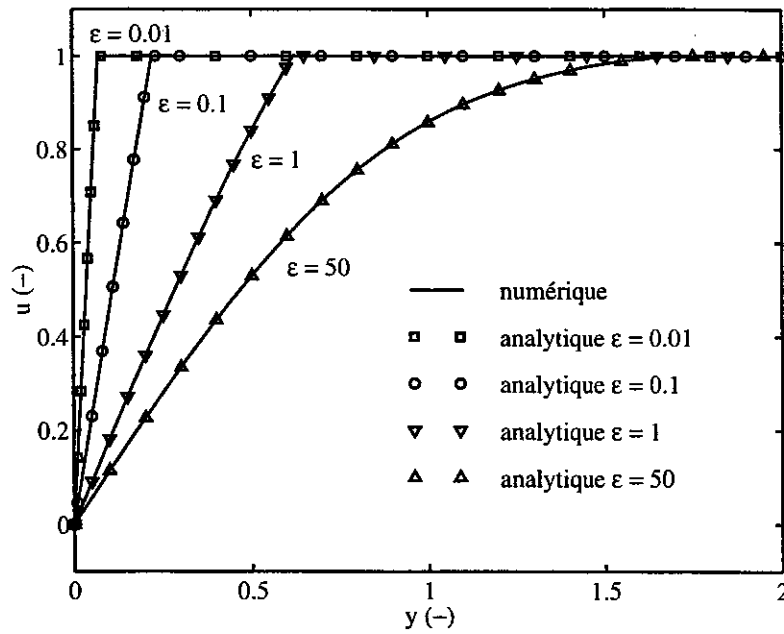


FIG. I.2.12 – Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en soluté pour différentes valeurs de ϵ .

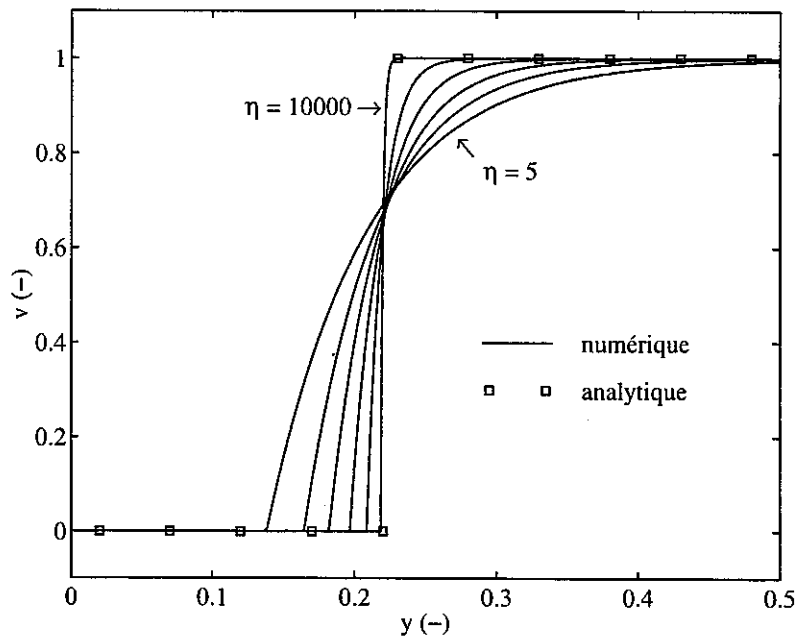


FIG. I.2.13 – Comparaison numérique-analytique pour $\eta = 5, 10, 20, 50, 200$ et 10000 sur la concentration en phase solide pour $\varepsilon = 0.1$.

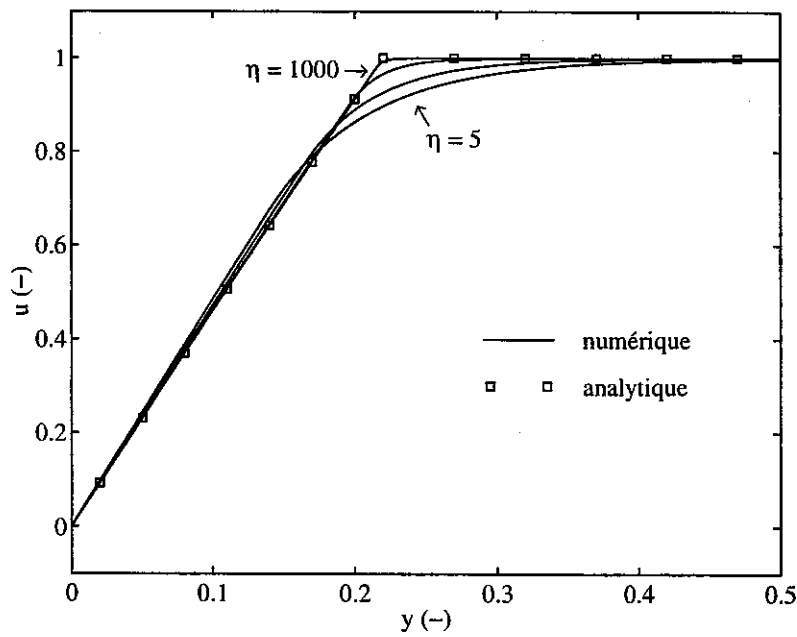


FIG. I.2.14 – Comparaison numérique-analytique $\eta = 5, 10, 50$ et 1000 sur la concentration en soluté pour $\varepsilon = 0.1$.

I.2.6 Comparaison numérique-analytique pour un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide

I.2.6.1 Etude de l'effet de bord

Avant de procéder à une comparaison entre la solution analytique donnée par l'expression (I.2.100) et la solution numérique du schéma de volumes finis, il convient de vérifier les expressions des solutions analytiques obtenues pour $\tau = \eta\varepsilon \leq 1$. En effet, en présence d'une cinétique de dissolution, la section I.2.4.1 a montré que le temps donné par $\eta\varepsilon = 1$ correspond au temps nécessaire à la dissolution du minéral au bord du matériau en contact avec la solution de concentration nulle. Les solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée associées à cet effet de bord sont données par les équations (I.2.66) pour u et (I.2.68) pour v . Fixons $\tau = 1$ pour étudier l'effet du rapport des masses initiales de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε) sur les profils en concentration en soluté et phase solide au moment où le front de dissolution pénètre dans le matériau. A cet instant, les concentrations normalisées en constituant A en solution et en phase solide sont données par les expressions (I.2.69) et (I.2.70). La première de ces expressions peut être estimée directement, alors que la présence des intégrales dans la seconde empêche son évaluation directe. Le calcul des intégrales intervenant dans l'expression de la concentration en phase solide v a donc été effectué à partir du logiciel MAPLE. La méthode d'intégration numérique utilisée par ce logiciel est celle dite de Clenshaw-Curtis (voir [PTVF92] page 196 Clenshaw-Curtis quadrature).

Le calcul des solutions numériques à partir du schéma de volumes finis a été réalisé pour un coefficient de diffusion D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$, un temps de dissolution de 0.1 s et différentes valeurs de ε . Le temps final de calcul est donné par $t = t_d/\varepsilon$. La comparaison entre les solutions obtenues à partir du schéma numérique de volumes finis et les expressions analytiques (I.2.69) et (I.2.70) est présentée sur la figure I.2.15 pour la concentration en phase solide et I.2.16 pour la concentration en soluté. Sur ces figures, les concentrations sont données en fonction de la variable z définie par (I.2.30) et pour différentes valeurs du paramètre ε .

Les figures I.2.15 et I.2.16 montrent que le schéma numérique de volumes finis redonne avec précision les mêmes profils en concentration normalisée que ceux déduits des expressions (I.2.69) et (I.2.70). Il est aussi possible d'observer le comportement des solutions (analytiques comme numériques) pour des faibles valeurs du paramètre ε . Ce comportement est bien celui attendu en $1 - e^{-z}$, cette fonction étant aussi représentée sur les figures I.2.15 et I.2.16. Ce résultat indique que le comportement en $1 - e^{-z}$ de v exploité dans la construction de la solution analytique (I.2.100) pour $\tau > 1$ peut être considéré comme précis pour des valeurs de $\varepsilon \leq 0.01$. Pour de telles valeurs de ε , il est maintenant intéressant de comparer la solution analytique (I.2.100) avec la solution numérique obtenue par le schéma de volumes finis.

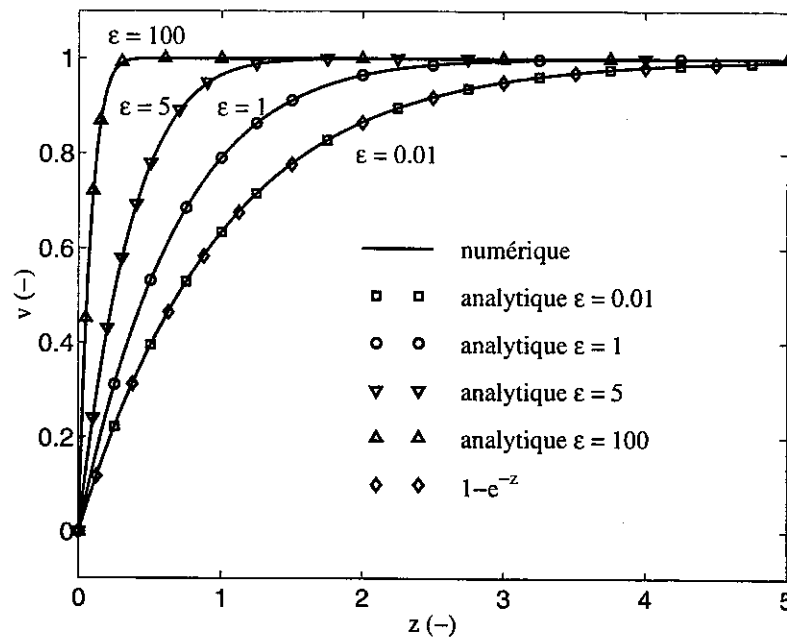


FIG. I.2.15 – Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en phase solide à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ϵ .

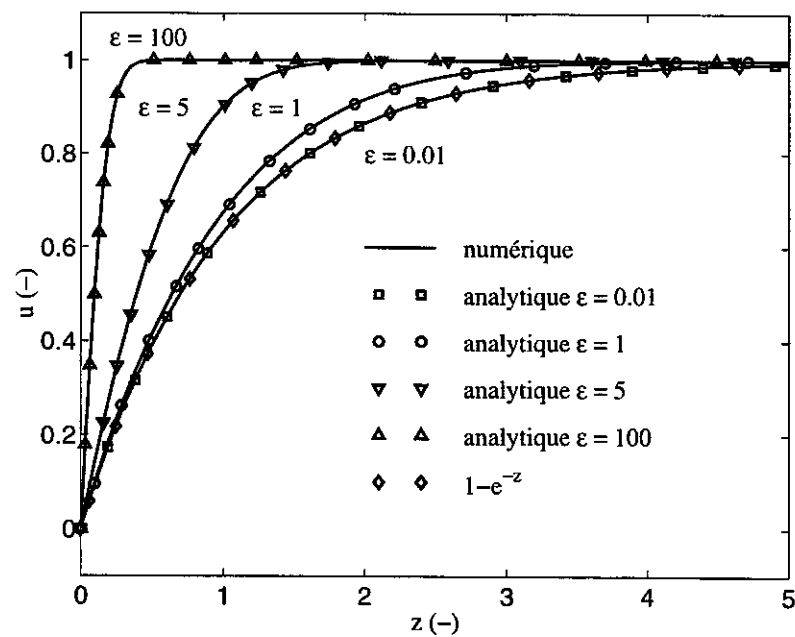


FIG. I.2.16 – Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en soluté à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ϵ .

I.2.6.2 Etude de la propagation du front

D'une part, la solution analytique donnée par le système (I.2.100) a été calculée. Les concentrations normalisées v et u déduites de ce système sont représentées respectivement sur les figures I.2.17 et I.2.18 en fonction de la variable d'espace z et pour différentes valeurs de $\tau \geq 1$. D'autre part, la solution numérique basée sur la méthode des volumes finis a aussi été calculée pour un coefficient de diffusion D_A de $1 \text{ m}^2/\text{s}$, un temps de dissolution de 0.1 s , et un rapport de masse de constituant A en solution et en phase solide de 0.01 . L'étude précédente a en effet montré que cette valeur assurait un accord précis de la fonction v pour $\tau = 1$ avec la fonction $1 - e^{-z}$. Les résultats des calculs numériques sont représentés avec les solutions analytiques sur les figures I.2.17 pour v et I.2.18 pour u . Les différentes valeurs de τ des calculs numériques peuvent être obtenues de façon équivalente à partir de différentes valeurs du temps de dissolution t_d ou du temps t . Dans le cas présenté, le temps de dissolution étant fixé, elles sont assurées par différentes valeurs du temps.

Les figures I.2.17 et I.2.18 montrent une parfaite concordance entre les solutions analytiques et numériques pour les différentes valeurs de τ étudiées. La solution analytique (I.2.100) fournit ainsi une validation de la programmation effectuée dans le cas d'une cinétique de dissolution d'ordre un. La qualité des résultats confirme aussi l'absence d'hypothèses supplémentaires à $\varepsilon \ll 1$ pour l'utilisation de cette solution analytique. Comme il a déjà été souligné précédemment, l'hypothèse $\varepsilon \ll 1$ et le fait de se placer dans le domaine des $\tau \geq 1$ reviennent à considérer des grandes valeurs de η , qui est aussi l'hypothèse utilisée pour la solution analytique (I.2.55). Cependant, la même qualité de résultat n'aurait pas pu être obtenue en comparant les résultats numériques des figures I.2.17 et I.2.18 avec cette première solution analytique (I.2.55). En effet, le front de dissolution de la solution analytique (I.2.55) est parfaitement raide au contraire de celui apparaissant sur la figure I.2.17. De fait, dans le cas d'une dissolution non instantanée, la solution analytique (I.2.55) ne peut être utilisée que pour des très grandes valeurs de η , comme le montre aussi la figure I.2.13.

Il est intéressant d'étudier si la solution analytique (I.2.100) et l'évolution de son front de dissolution restent précises pour des valeurs du paramètre ε plus importantes que la valeur de 0.01 précédemment choisie. Pour ce faire, la même comparaison que celle présentée sur les figures I.2.17 et I.2.18 a été effectuée pour une valeur de ε égale à 0.2 . Cette nouvelle comparaison est reproduite sur les figures I.2.19 pour v et I.2.20 pour u . La figure I.2.19 montre alors une légère surestimation de la position du front de dissolution analytique $Z(\tau)$ calculée par (I.2.99) par rapport à sa position donnée par la résolution numérique. Cette surestimation s'aggrave avec le temps et d'autres calculs ont montré qu'elle était encore plus marquée pour des valeurs de ε plus grandes. La progression trop rapide du front de dissolution analytique peut être attribuée à la surévaluation de la fonction v pour $\tau = 1$ (voir figure I.2.15 ou I.2.19 pour $\tau = 1$) par rapport au comportement attendu en $1 - e^{-z}$.

La résolution numérique du problème de dissolution étant validée dans les cas instantané et non instantané, le schéma numérique peut maintenant être utilisé pour étudier les effets de la cinétique sur les flux sortant et les épaisseurs dégradées.

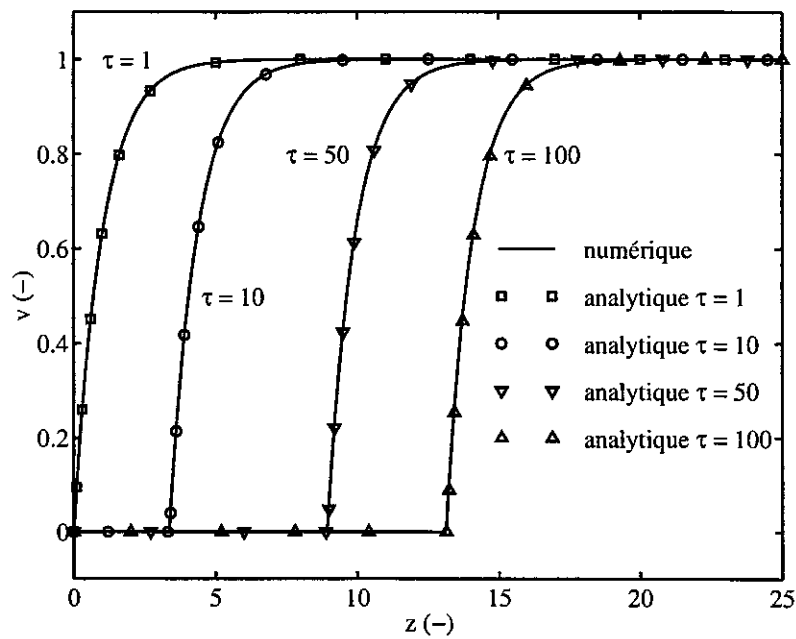


FIG. I.2.17 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en phase solide.

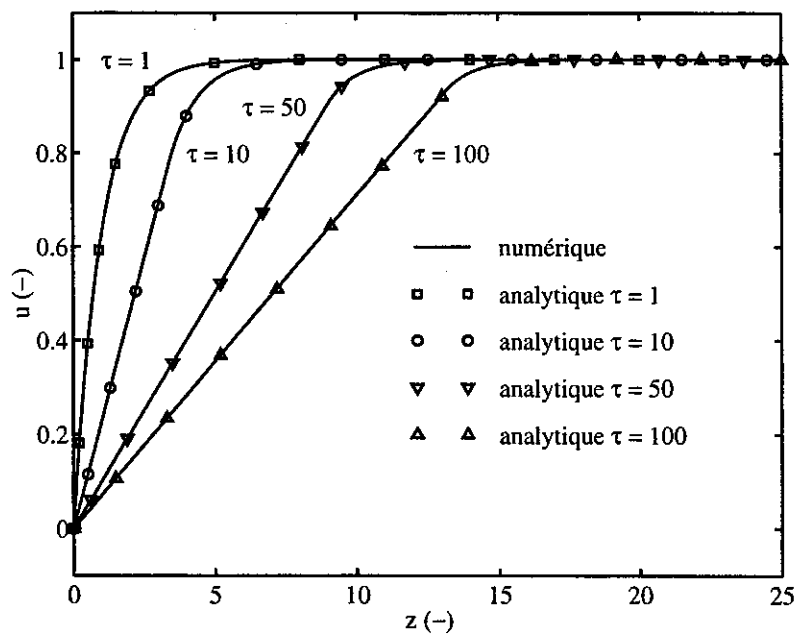


FIG. I.2.18 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en soluté.

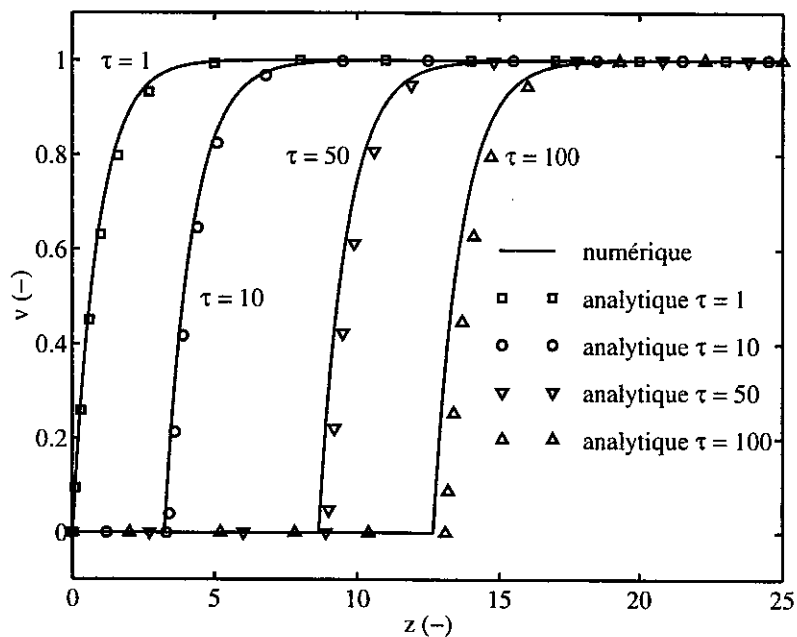


FIG. I.2.19 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en phase solide.

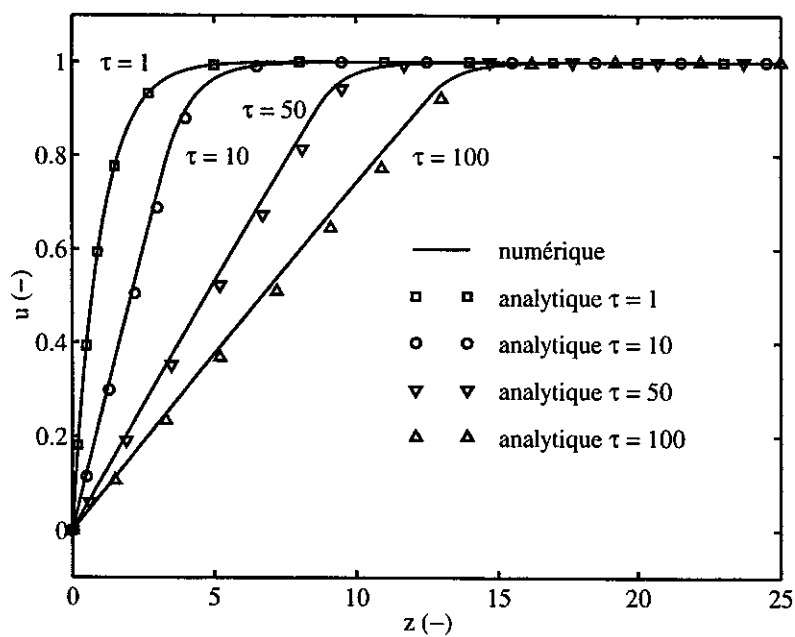


FIG. I.2.20 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en soluté.

I.2.7 Influence de la cinétique sur les flux sortant

Au cours d'une expérience de lixiviation, un échantillon cylindrique est placé dans une solution d'eau déionisée afin de provoquer la dégradation chimique du matériau. Pendant la durée de cette expérience, il est intéressant de mesurer la quantité d'une espèce chimique relarguée entre deux instants par le matériau. Cette quantité est parfois dénommée quantité d'espèce chimique lixiviée par l'échantillon. Ce type de donnée permet de se rendre compte si la cinétique de dissolution influe sur la dégradation du matériau, ou si au contraire, elle est parfaitement négligeable devant le processus de diffusion en phase liquide. Dans le cadre de l'équation (I.2.3), le flux de matière du constituant A en solution à travers une section unitaire de solide poreux est donné par l'équation (I.2.4). Dans un cas unidimensionnel, la quantité de constituant A ayant quitté le matériau sous forme de soluté par le bord $x = 0$ à l'instant t peut être calculée à partir de cette dernière équation sous la forme :

$$Q_A(t) = \int_0^t \left[D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x, r) \right]_{x=0} dr \quad (\text{I.2.101})$$

Dans le cas de la dissolution instantanée, la concentration en solution du constituant A s'exprime à partir de la fonction auto-similaire u_η telle que :

$$\frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u_\eta(y) \quad (\text{I.2.102})$$

avec la variable y donnée par (I.2.28). Utilisant (I.2.35), la quantité de constituant A perdue par le matériau à l'instant t (*i.e.* $Q_A(t)$) devient :

$$Q_A(t) = \int_0^t \left[D_A \phi \bar{\rho}_A \frac{u'_\eta(y)}{2\sqrt{D_A r}} \right]_{x=0} dr, \quad (\text{I.2.103})$$

soit,

$$Q_A(t) = \phi \bar{\rho}_A \sqrt{D_A} u'_\eta(0) \int_0^t \frac{1}{2\sqrt{r}} dr = \phi \bar{\rho}_A u'_\eta(0) \sqrt{D_A t}. \quad (\text{I.2.104})$$

Ainsi, dans le cas d'une dissolution instantanée, la quantité de constituant A évacué en solution par le matériau est une fonction linéaire de la racine carrée du temps. Il est remarquable que le calcul présenté reste valable quand la porosité, le coefficient de diffusion et la concentration d'équilibre dépendent de l'abscisse x . Dans ce cas, leurs expressions dans (I.2.104) doivent être remplacées par leurs expressions respectives prises au point $x = 0$. Cependant, une expression explicite de Q_A ne peut être obtenue que dans le cas où la fonction u_η est connue. Par exemple, pour la solution analytique donnée par (I.2.55), le rapport de Q_A sur la masse initiale de constituant A présent en solution s'écrit :

$$R_A(t) = \frac{Q_A(t)}{\phi \bar{\rho}_A} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sigma)} \sqrt{D_A t} \quad (\text{I.2.105})$$

avec σ solution de (I.2.51). La quantité R_A possède la dimension d'une longueur et ne dépend que du coefficient de diffusion D_A et du rapport des masses initiales de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε donné par (I.2.26)) par l'intermédiaire de σ . Par exemple,

lorsque la variable ε vaut 0.1, $\sigma \simeq 0.22$ et $\text{erf}(\sigma) \simeq 0.24$. Ainsi, pour un coefficient de diffusion D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$, le rapport R_A peut être estimé par :

$$R_A \simeq 4.62 \sqrt{t} \quad (\text{I.2.106})$$

Dans le cas où la dissolution n'est plus instantanée, le calcul précédent de Q_A n'est plus possible car les fonctions u et v définies par (I.2.29) ne sont plus auto-similaires. La quantité totale de constituant A ayant quitté l'échantillon cylindrique à un instant t n'est donc *a priori* pas une fonction de la racine carrée du temps. Ce résultat peut être constaté sur la figure I.2.21 où le rapport R_A est représenté en fonction de la racine carrée du temps pour différentes valeurs du temps de dissolution. Cette figure a été obtenue à partir des solutions numériques du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) avec un coefficient de diffusion pris égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $\varepsilon = 0.1$. Dans le cas de la dissolution instantanée, le comportement linéaire attendu est bien retrouvé, ainsi que la valeur de pente prédite par (I.2.106). Au contraire, avec une cinétique de dissolution, les quantités sortantes de constituant A sont moins importantes au départ (voir figure I.2.21). Ce phénomène s'estompe au cours du temps, les courbes reprenant un comportement linéaire plus proche du comportement observé dans le cas instantané. Ce comportement asymptotique est lié au fait que lorsque η tend vers l'infini les solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée retrouvent un comportement auto-similaire.

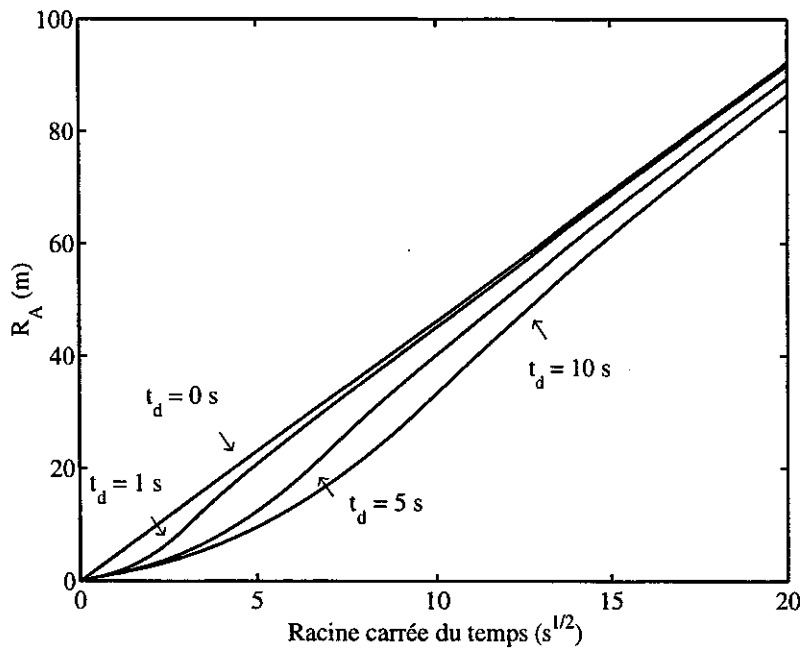


FIG. I.2.21 – Effets d'une cinétique de dissolution sur la quantité de masse perdue par le milieu pour $\varepsilon = 0.1$.

La quantité Q_A ou R_A est souvent celle mesurée au cours d'une expérience de lixiviation, mais ne possède pas la propriété d'invariance. Une représentation plus générale de la figure

I.2.21 peut être obtenue à partir de la quantité P_A définie par :

$$P_A(t) = \frac{Q_A(t)}{\phi \bar{\rho}_A \sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.107})$$

Les relations (I.2.27), (I.2.30), (I.2.74) et (I.2.75) montrent que la fonction P_A ainsi définie s'écrit sous la forme :

$$P_A(\tau, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\tau \varepsilon}} \int_0^\tau \left[\frac{\partial u}{\partial z}(z, s, \varepsilon) \right]_{z=0} ds \quad (\text{I.2.108})$$

La fonction P_A est donc indépendante du temps de dissolution t_d et peut être tracée en fonction de τ pour différentes valeurs de ε à partir de la solution numérique. Cette représentation est donnée sur la figure I.2.22 où le cas de la dissolution instantanée est aussi présenté et correspond, selon la relation (I.2.105), à des valeurs constantes de P_A égales à $2/(\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sigma))$. La figure I.2.22 met à nouveau en évidence le comportement asymptotique pour τ grand de la fonction P_A calculée dans le cas non instantané, vers la valeur de cette fonction dans le cas instantané⁴.

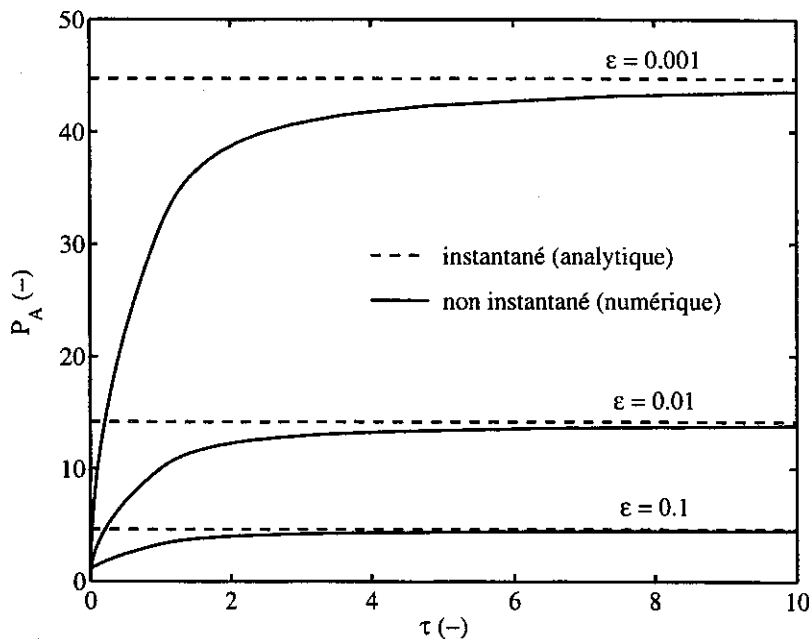


FIG. I.2.22 – Effets d'une cinétique de dissolution sur l'invariant associé à la quantité de masse perdue par le milieu pour différentes valeurs de ε .

4. D'après l'expression (I.2.108) de P_A , le produit $P_A \sqrt{\varepsilon}$ tend vers une fonction indépendante de ε lorsque cette dernière variable tend vers zéro. Ce comportement a été vérifié et redonne précisément la fonction qui peut être calculée à partir de l'expression analytique (I.2.66) pour $\tau < 1$ et de la première équation de (I.2.100) pour $\tau > 1$. Ces expressions permettent de montrer que lorsque ε tend vers zéro, alors $P_A \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\tau}$ pour $\tau < 1$ et $P_A \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{(2\tau - 1)/\tau}$ pour $\tau > 1$.

Si pour un matériau donné, un effet de cinétique de dissolution important est observé sur les flux sortants de matière, il devient intéressant d'estimer le temps caractéristique de la cinétique de dissolution dans l'hypothèse où cette dernière est du premier ordre. Une méthode permettant cette évaluation à partir de la connaissance de la position du front de dissolution à un instant donné est proposée dans la section suivante.

I.2.8 Caractérisation du temps de dissolution

Afin de caractériser le temps de dissolution, les concentrations en soluté et en phase solide sont supposées régies par le système d'équations (I.2.14-I.2.16). Tous les paramètres intervenant dans ces équations, hormis le temps de dissolution, doivent être connus pour procéder à une estimation de ce dernier paramètre. La méthode de caractérisation proposée repose sur la donnée d'un profil (expérimental) de la concentration en constituant A en phase solide à un instant t . Le problème consiste alors à en déduire la valeur du temps de dissolution associé à la cinétique (I.2.12). La réponse apportée dans cette section ne permet d'évaluer qu'un ordre de grandeur du paramètre t_d car de nombreux phénomènes peuvent influencer sur la forme du front de dissolution. C'est par exemple le cas de données initiales non homogènes en espace, d'une condition aux limites non stationnaire, d'une loi de dissolution plus complexe ou encore d'un coefficient de diffusion non constant.

La première méthode qui peut être utilisée pour caractériser le temps de dissolution consiste à utiliser la position du front de dissolution délimitant la partie du matériau complètement dissoute de celle où le minéral est encore présent. Ce front est repéré par la position x_0 donnée par :

$$x_0 = \sup \{x > 0 \text{ tels que } m_A(x) = 0\} \quad (\text{I.2.109})$$

L'invariant y_0 associé à x_0 par la variable de Boltzmann se calcule par :

$$y_0 = \frac{x_0}{\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.110})$$

Le schéma numérique de volume finis est alors utilisé pour représenter l'évolution de y_0 en fonction de l'invariant η pour différentes valeurs du paramètre ε . Les résultats de ces calculs sont reproduits sur la figure I.2.23 réalisée pour $D_A = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $t_d = 0.1 \text{ s}$.

L'effet de bord associé à la dissolution du minéral en contact avec la solution pure est observable sur la figure I.2.23. Par exemple, pour $\varepsilon = 0.1$, la variable y_0 n'évolue qu'à partir de la valeur $\eta = 10$ telle que $\varepsilon\eta = 1$. La figure I.2.23 met aussi une nouvelle fois en évidence le comportement auto-similaire des solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée pour $\eta \gg 1$. En effet, les paliers apparaissant sur les courbes de I.2.23 pour η grand indiquent un comportement en racine du temps de la variable x_0 .

Les courbes de I.2.23 permettent une estimation du temps caractéristique de dissolution lorsque le comportement en racine carrée du temps n'est pas atteint. La connaissance de la position d'un front de dissolution expérimental au sens de la définition (I.2.109) et du

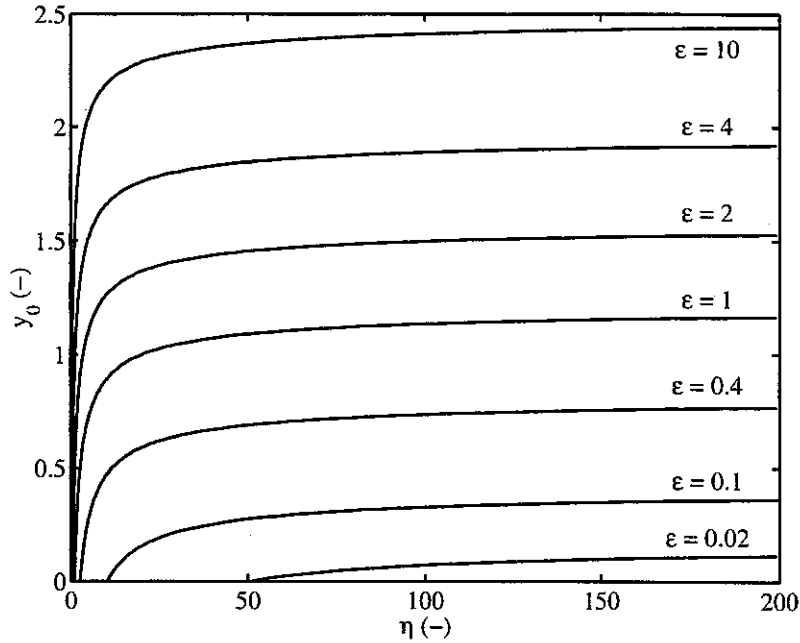


FIG. I.2.23 – Evolution de y_0 défini par (I.2.110) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε .

coefficient de diffusion D_A à un instant $\bar{t}$ donné autorisent le calcul d'un $\bar{y}_0$ expérimental par (I.2.110). Supposant le rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide connu, l'invariant $\bar{\eta}$ peut être estimé géométriquement par inversion de la relation $y_0(\eta)$ représentée sur la figure I.2.23. Finalement, le temps $\bar{t}$ étant connu, une évaluation du temps de dissolution est proposée d'après (I.2.27) sous la forme :

$$t_d = \frac{\bar{t}}{\bar{\eta}} \quad (\text{I.2.111})$$

Le calcul de $\bar{\eta}$ n'est cependant pas possible pour des grandes valeurs de η pour lesquelles l'effet de la cinétique de dissolution est moins visible. L'utilisation de la donnée de la largeur du front au lieu de sa position x_0 permet de réduire ce phénomène. La séparation entre la zone partiellement dissoute du matériau et sa partie inattaquée est néanmoins difficile à estimer précisément (voir par exemple la figure I.2.17). Il apparaît alors préférable d'utiliser comme définition de la largeur du front la distance de x_0 au point du matériau où la concentration en phase solide vaut 90% de sa valeur initiale. Cette dernière position est notée x_M et satisfait :

$$v(x_M) = 0.9 \leftrightarrow m_A(x_M) = 0.9 m_0 \quad (\text{I.2.112})$$

La largeur du front de dissolution est définie par :

$$x_l = x_M - x_0 \quad (\text{I.2.113})$$

Il est possible de lui associer, par la variable de Boltzmann, un invariant noté y_l sous la forme :

$$y_l = \frac{x_l}{\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.114})$$

Comme dans le cas de y_0 , l'évolution de la largeur de front adimensionnée y_l en fonction de η est représentée sur la figure I.2.24 pour différentes valeurs de ε . Cette figure a été obtenue à partir du schéma numérique de volumes finis dans les mêmes conditions que pour la figure I.2.23. Elle montre que la variable y_l devient strictement positive à partir d'une valeur de η égale à $0.1/\varepsilon$, en accord avec la relation (I.2.57). La figure I.2.24 signale aussi que les différentes courbes se rejoignent lorsque l'effet de bord n'est plus actif, c'est à dire pour des valeurs de $\eta \geq 1/\varepsilon$. Ce résultat indique que, pour cette gamme de temps, la largeur du front de dissolution dépend très faiblement du rapport des masses initiales de soluté et de solide. Enfin, la figure I.2.24 révèle à nouveau que la largeur du front de dissolution ne diminue que très lentement quand le temps devient grand devant le temps de dissolution.

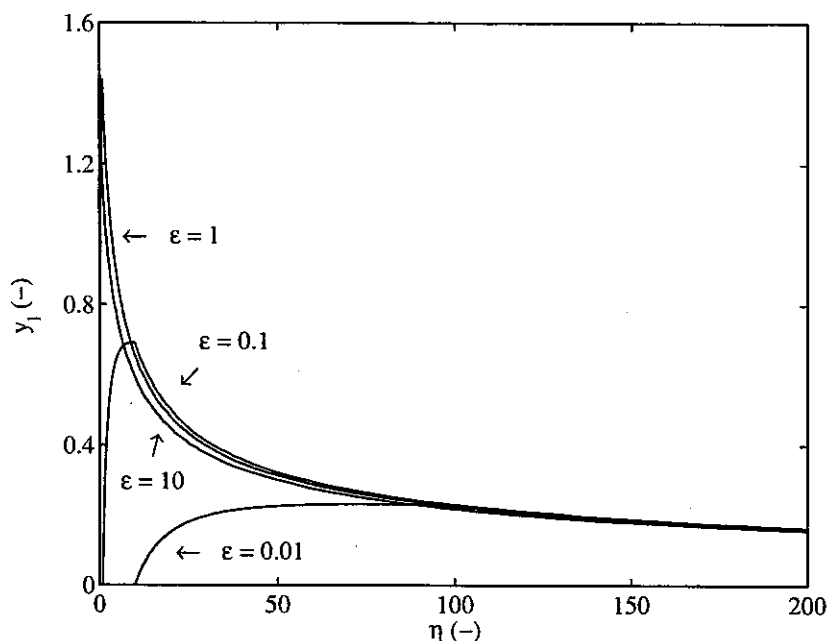


FIG. I.2.24 - Evolution de y_l défini par (I.2.114) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε .

La méthode proposée pour caractériser le temps de dissolution à partir de la position x_0 du front peut être reconduite en utilisant la largeur x_l du front. Le calcul de l'invariant $\bar{\eta}$ associé à une valeur expérimentale $\bar{y}_l$ de y_l est alors plus facile que dans le cas de la figure I.2.23. La démarche peut ainsi être répétée avec plusieurs mesures de la largeur du front à différents instants qui conduisent à autant d'estimations du temps de dissolution t_d .

I.2.9 Conclusion

Un problème simplifié de diffusion et dissolution dans un milieu poreux saturé a été introduit. Une loi de dissolution instantanée et une cinétique de dissolution d'ordre un permettent la description des échanges entre la phase liquide et la phase solide. Une étude des invariants du

problème en une dimension d'espace a été entreprise, et a permis la mise en évidence de deux solutions analytiques correspondant au cas d'un temps grand devant le temps de dissolution et d'une forte quantité de matière à dissoudre pour une faible concentration d'équilibre en solution. Le premier cas fournit en particulier une solution exacte au problème de dissolution instantanée pour lequel le temps caractéristique de la cinétique de dissolution peut être considéré nul. Il met aussi en évidence l'existence d'une frontière libre qui progresse à vitesse finie dans le matériau. La conservation de la masse à cette position, ou de façon équivalente l'équation de Rankine-Hugoniot, est alors essentielle pour assurer la détermination de la vitesse de progression du front de dissolution. Dans l'autre cas, le calcul de la solution analytique a nécessité l'étude d'un effet de bord associé à la dissolution de la phase solide en contact avec la solution pure environnante. Ce phénomène se termine pour un temps satisfaisant $\eta\varepsilon = 1$ pour lequel le profil en phase solide est donné par une expression explicite simple pour $\varepsilon \ll 1$. Cette dernière condition permet alors la construction d'une solution analytique dans le cas d'une dissolution non instantanée, et dont la position de la zone complètement dégradée a été déterminée à partir de la relation d'Hadamard appliquée à la concentration en phase solide. Au contraire de la dissolution instantanée, les solutions obtenues diffusent instantanément dans le matériau.

Le problème simplifié a par ailleurs été résolu par un schéma numérique de volumes finis présenté au chapitre I.4. Cette méthode numérique donne alors des résultats identiques à ceux obtenus à partir des solutions analytiques décrites précédemment. Dans le cas de la dissolution instantanée, il a été montré que cette concordance demandait en particulier une fine discrétisation en temps. L'étude de l'effet de la cinétique de dissolution sur la quantité totale de matière évacuée par le matériau a montré que cette dernière n'était une fonction linéaire de la racine carrée du temps que dans le cas de la dissolution instantanée. Cette étude comme les résultats qui la précèdent ont aussi mis en évidence que les solutions du problème de diffusion avec dissolution non instantanée retrouvent un comportement auto-similaire pour des temps grands devant le temps de dissolution. Enfin, en présence d'une cinétique de dissolution du premier ordre, une méthode a été proposée afin de déterminer la valeur du temps caractérisant la loi de dissolution.

Bien que les développements présentés dans ce chapitre peuvent apparaître un peu simples par rapport au cas des matériaux cimentaires, ils permettent une compréhension du couplage entre diffusion et dissolution dans un milieu poreux. De plus, la connaissance de solutions analytiques est un outil puissant pour valider un code de calcul. Ce chapitre constitue donc une introduction au cas plus réel et complexe de la lixiviation des matériaux cimentaires, pour lequel ce sont des résultats expérimentaux de la littérature qui servent de référence.

Chapitre I.3

Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires

L'ensemble des phénomènes induits par le contact d'un matériau cimentaire et d'une solution agressive à base d'eau et conduisant à une dégradation d'origine chimique du matériau est généralement regroupé sous le nom de lixiviation. Ce processus peut réduire significativement les capacités de rétention des bétons utilisés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie (voir chapitre I.1). Le phénomène de lixiviation concerne aussi les matrices en béton utilisées pour la stabilisation et la solidification des résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères ([MMPS95], [Mai98]). Ces problèmes d'environnement montrent l'importance d'outils numériques adaptés permettant une prédiction de la vitesse de dégradation chimique des bétons et donc une meilleure maîtrise des risques de contamination.

La première section de ce chapitre décrit différents modèles de lixiviation rapportés dans la littérature, et plus particulièrement le modèle utilisé par la suite et basé sur le suivi de la concentration en calcium dans le matériau. La résolution numérique de ce modèle par la méthode des différences finies [AA98] et la méthode des éléments finis [Tog98] a permis sa validation par rapport aux résultats expérimentaux de Adenot [Ade92]. Dans un premier temps, ces résultats expérimentaux sont utilisés pour montrer que la méthode des volumes finis permet aussi leur restitution. Dans un second temps, une expérience de lixiviation en condition accélérée d'une éprouvette fissurée est analysée [Tog98]. Les conditions accélérées de l'essai augmentent fortement la non-linéarité du modèle et sont à l'origine d'un front raide de dissolution. Cette expérience n'a pu être modélisée avec une méthode d'éléments finis d'ordre deux, pour laquelle des oscillations sont apparues au voisinage du front de dissolution. La modélisation de cette expérience par la méthode des volumes finis montre que cette dernière est parfaitement adaptée aux fortes non-linéarités du problème. Les résultats de cette modélisation autorisent alors l'interprétation de l'expérience et plus généralement des effets de la fissuration sur la dégradation chimique des matériaux cimentaires.

I.3.1 Modélisation de la lixiviation

Les matériaux à base cimentaire possèdent une composition chimique complexe qui rend insuffisants le modèle présenté dans le chapitre précédent et les solutions analytiques qui en découlent. Une modélisation plus précise passe par la prise en compte des différentes espèces chimiques interagissant au cours de la lixiviation. Maisse, Moszkowicz, Pousin et Sanchez [MMPS95, PMS95, MPS96] ont ainsi développé un modèle décrivant la dissolution de la portlandite ($Ca(OH)_2$) et du plomb ($Pb(OH)_2$) présents dans les matrices cimentaires utilisées pour l'immobilisation des résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères. Les réactions de dissolution sont considérées non instantanées (voir section I.2.1.2) et les concentrations d'équilibre en solution sont variables et régies par la présence des différents constituants solides.

Dans le cas de la lixiviation d'une pâte de ciment, Adenot [Ade92, Ade94] a introduit un modèle prenant en compte quatre ions en solution (calcium, silicium, aluminium, sulfate) et différents constituants solides (portlandite, CSH, ...). Ce modèle suppose l'existence de zones distinctes à minéralogie constante dans lesquelles Adenot résout une équation de diffusion pour chacune des espèces ioniques en solution avec un terme source lié à une dissolution instantanée (équilibre local) des constituants solides. La conservation de la masse à l'interface entre deux zones est décrite par les relations de Rankine-Hugoniot. Du fait du caractère instantané de la dissolution, le problème se rapporte à la résolution d'équations différentielles couplées portant sur la variable de Boltzmann. Par la suite, ce modèle a été étendu par Bourdette [Bou94] au cas d'un mortier. L'approche développée par ces deux auteurs est complète et permet une bonne confrontation avec l'expérience du fait de la variété des espèces considérées. Cependant, elle est aussi délicate par le nombre d'équations et de données à prendre en compte comme les coefficients de diffusion dans chaque zone et les produits de solubilité des nombreuses réactions chimiques de dissolution intervenant.

De fait, une démarche plus simplifiée consiste à se limiter à l'étude de la dissolution des constituants solides du ciment à base de calcium et du transport diffusif de ce dernier en phase liquide (Buil *et al.* [BRO90, BRO92], Gérard [Gér96], Adenot et Aspart [AA98], Tognazzi [Tog98] et Torrenti *et al.* [TMAT98]). La plupart de ces modélisations prennent en considération les variations de la porosité et du coefficient de diffusion du calcium résultant de la dégradation chimique du matériau. L'intérêt de cette approche, plus simple, réside dans le fait qu'elle peut s'adapter facilement à l'étude de la dégradation de structures en béton à géométrie complexe. Il est aussi possible d'envisager un couplage avec des phénomènes d'origine mécanique. Cette modélisation étant celle utilisée dans ce mémoire, la suite de ce texte en rappelle plus précisément les fondements.

La lixiviation des matériaux à base cimentaire est supposée décrite par les équations suivantes traduisant la conservation du nombre de moles de calcium en solution et en phase solide :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} [\phi(s_{Ca})c_{Ca}] = -\text{div}(-D_{Ca}(\phi(s_{Ca}))\text{grad } c_{Ca}) + \mu_{s \rightarrow l}^{Ca} \\ \frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} = -\mu_{s \rightarrow l}^{Ca} \end{cases} \quad (\text{I.3.1})$$

Ce système d'équations est l'équivalent du système (I.2.3) donné dans le chapitre I.2 mais exprimé maintenant sous une forme molaire. Dans tout ce chapitre, les concentrations en calcium sous formes de soluté c_{Ca} et de solide s_{Ca} intervenant dans (I.3.1) sont des concentrations molaires données en mol/m^3 . La solution interstitielle est supposée immobile et sature la porosité ϕ du matériau. Le mouvement du calcium en solution est purement diffusif et obéit à la loi de Fick avec un coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau noté $\mathcal{D}_{Ca}$. La lixiviation des constituants solides du matériau entraîne une augmentation significative de sa porosité, de sorte que cette dernière dépend de la concentration en calcium en phase solide. L'augmentation de l'espace poreux favorise la diffusion du calcium dans le matériau, ce qui est pris en compte dans l'équation (I.3.1) par un coefficient de diffusion effectif fonction de la porosité. Enfin, le terme $\mu_{s \rightarrow l}^{Ca}$ est le taux d'échange de calcium de la phase solide vers la phase liquide. L'échange entre ces deux phases est régi par une condition d'équilibre. Dans le cas des matériaux cimentaires étudiés, le paragraphe suivant montre que cet équilibre satisfait une loi de dissolution instantanée.

I.3.1.1 Dissolution instantanée

Les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] reproduits sur la figure I.3.1 montrent que la quantité de calcium évacué par un échantillon cylindrique en pâte de ciment, de rapport eau sur ciment (E/C) égal à 0.4, est sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps. Un léger effet non-linéaire est observable sur les premières mesures et pourrait être interprété à partir d'une cinétique de dissolution (voir figure I.2.21). Cependant, cet effet étant peu marqué sur la figure I.3.1, la cinétique de dissolution peut être considérée instantanée devant le transport diffusif du calcium en phase liquide (voir section I.2.7). Ce résultat est en fait attribuable aux faibles porosité et perméabilité des matériaux à base cimentaire pour lesquels le processus de diffusion est le plus souvent très lent.

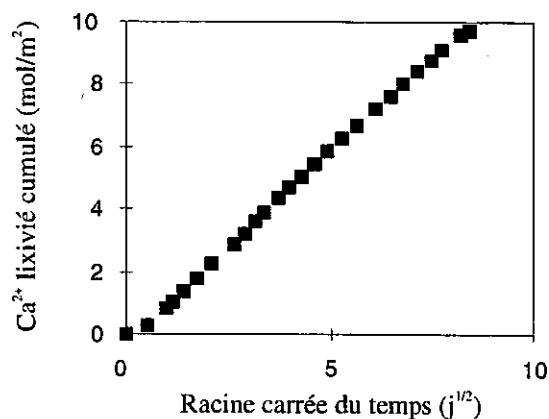


FIG. I.3.1 – Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.38 immergée dans une eau déionisée d'après [Ade92].

I.3.1.2 Caractérisation de l'équilibre entre phases solide et liquide

L'hypothèse d'un équilibre instantané permet de relier explicitement les concentrations en calcium en solution et en phase solide. Cependant, au contraire de l'approche adoptée dans le chapitre précédent, il existe différents minéraux à base de calcium dans les matériaux cimentaires. Lors de la lixiviation du matériau, ces minéraux se dissolvent successivement de sorte que la concentration d'équilibre en calcium en solution varie avec les constituants en phase solide à dissoudre. Par conséquent, la concentration molaire en calcium en solution c_{Ca} est une fonction de la concentration molaire en calcium en phase solide s_{Ca} qui regroupe les différents minéraux à base de calcium. Cette fonction est identifiable à partir de résultats expérimentaux où ces concentrations et la concentration molaire en silicium en phase solide s_{Si} sont mesurées à l'équilibre. Il est alors usuel d'étudier le rapport des concentrations en phase solide s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium en solution c_{Ca} . La figure I.3.2 représente les valeurs expérimentales collectées par Berner [Ber88] pour différentes pâtes de ciment. Il est remarquable que les valeurs expérimentales coïncident, suggérant que la courbe d'équilibre $s_{Ca}/s_{Si} = f(c_{Ca})$ est une caractéristique générale.

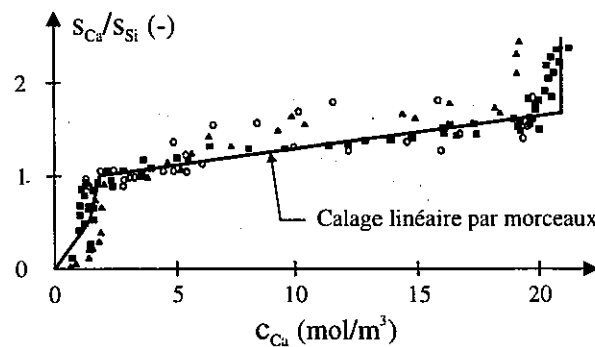


FIG. I.3.2 – Evolution du rapport des concentrations en phases solides s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium liquide d'après [Ber88].

Par la suite, les valeurs expérimentales de la figure I.3.2 sont approchées par la courbe linéaire par morceaux représentée en trait continu sur cette même figure. L'évolution de l'équilibre entre les phases solide et liquide de la droite vers la gauche correspond aux dissolutions successives des différents minéraux à base de calcium d'une pâte de ciment. Le premier minéral à se dissoudre est la portlandite pour une valeur de la concentration en calcium c_{Ca} d'environ 21 mol/m^3 . Ensuite, de 21 mol/m^3 à 0 mol/m^3 , se produit une décalcification progressive des différents CSH et la dissolution de l'ettringite (voir Adenot [Ade92] ou Tognazzi [Tog98] pour une description plus fidèle). La présence de ces différents minéraux se retrouve sur un échantillon dégradé depuis le corps sain jusqu'au bord en contact avec la solution déionisée (voir figure I.3.3).

La concentration en silicium solide (s_{Si}) varie peu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment et est donc supposée constante et égale à la valeur mesurée expérimentalement pour le matériau

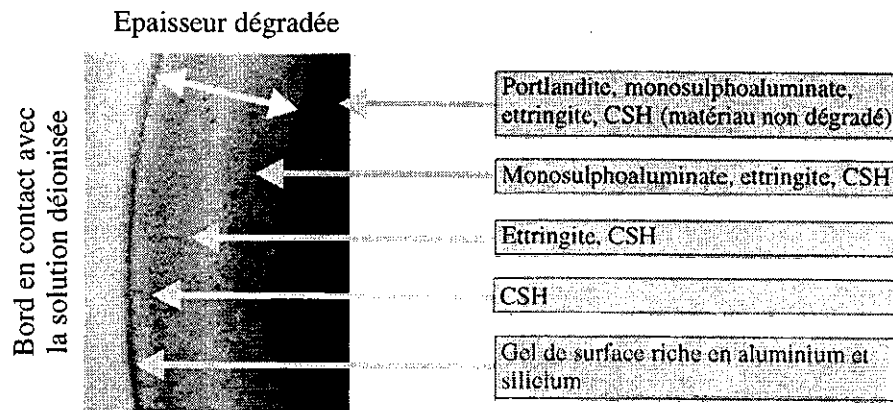


FIG. I.3.3 – Coupe d'une éprouvette cylindrique en pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4 après 3 mois de lixiviation, d'après [Ade92].

sain. Dans le cas d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0.4$, Tognazzi [Tog98] évalue cette valeur à 4900 mol/m^3 . Cette donnée et la courbe continue de la figure I.3.2 permettent la représentation sur la figure I.3.4 de la relation recherchée entre les concentrations en calcium en solution et en phase solide à l'équilibre.

$$c_{Ca} = g(s_{Ca}) \quad (\text{I.3.2})$$

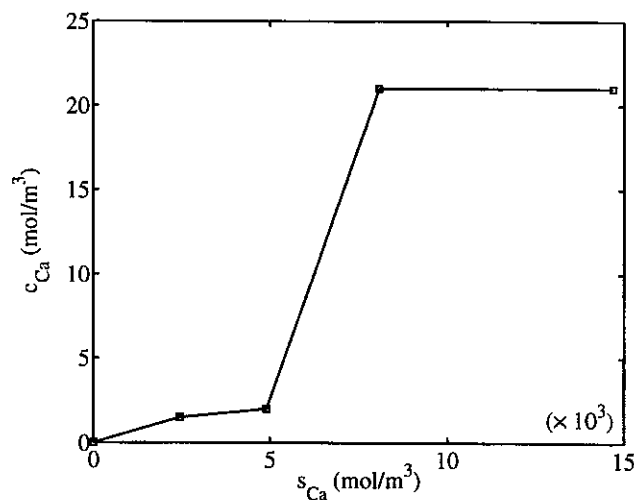


FIG. I.3.4 – Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.

Notons que, contrairement à la plupart des approches employées, la dissolution de la portlandite est modélisée sur la figure I.3.4 par une partie de courbe parfaitement horizontale. Cette représentation traduit le fait que, tant que ce minéral n'est pas complètement dissous,

la concentration en calcium dans la solution reste fixée à 21 mol/m^3 . Ce palier est à l'origine, dans le modèle, d'un front de dissolution raide de la portlandite dans le matériau qui sépare la zone saine de la pâte de ciment d'une zone partiellement dégradée. Ce front net permet alors la définition non ambiguë d'une épaisseur dégradée comme la distance du bord de l'échantillon à sa position. Le front de dissolution de la portlandite se constate par ailleurs très clairement sur des profils expérimentaux (voir figure I.3.3) et constitue donc un point de comparaison avec la modélisation.

I.3.1.3 Porosité

La porosité initiale du matériau est une donnée accessible à partir de la différence entre le volume occupé par ce dernier et les volumes des principales phases solides présentes (*i.e.* CSH, portlandite et ettringite). Au cours de la lixiviation, la porosité du matériau augmente avec la dissolution de ces phases solides :

- L'augmentation d'espace poreux consécutive à la dissolution de la portlandite (pour $c_{Ca} = 21 \text{ mol/m}^3$) est déduite de sa masse dissoute et de sa masse molaire.
- La décalcification des CSH se produit continûment pour une concentration en calcium en solution variant de 21 mol/m^3 à 0 mol/m^3 . Son action sur la porosité est négligée car elle donne lieu à l'ouverture de pores de très petites tailles.
- Enfin, la dissolution de l'ettringite est active pour une concentration en calcium liquide allant de 21 mol/m^3 à 2 mol/m^3 . La masse de ce minéral n'étant pas directement accessible à partir de la concentration en calcium en phase solide, l'augmentation de porosité liée à la dissolution de l'ettringite est supposée proportionnelle à cette concentration lorsque c_{Ca} décroît de 21 mol/m^3 à 2 mol/m^3 .

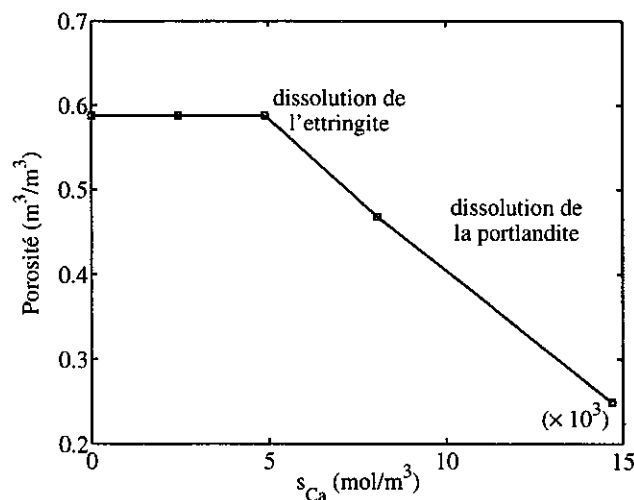


FIG. I.3.5 – Evolution de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0,4.

Les évolutions précédemment décrites permettent une représentation de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide sur la figure I.3.5. Une description plus détaillée de la variation de la porosité avec la dégradation chimique est donnée dans Adenot [Ade92], Gérard [Gér96] et Tognazzi [Tog98].

I.3.1.4 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau $\mathcal{D}_{Ca}$ dépend de la porosité de ce dernier et est par conséquent aussi variable au cours du processus de lixiviation. Sa variation avec la porosité peut être étudiée à partir de mesures de coefficient de diffusion en régime permanent sur des cellules à deux compartiments et pour des pâtes de ciment de porosités variables. Les données de Adenot [Ade92] et Richet *et al.* [RPM⁺97] peuvent alors être approchées, pour des porosités variant entre 20% et 60%, par l'expression suivante proposée par Tognazzi [Tog98] :

$$\mathcal{D}_{Ca}(\phi) = a e^{b\phi} \quad \text{avec} \quad a = 2.35 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \text{ et } b = 9.95 \quad (\text{I.3.3})$$

où $\mathcal{D}_{Ca}$ est le coefficient de diffusion effectif du calcium exprimé en m^2/s et ϕ est la porosité sans dimension. L'expression (I.3.3) est représentée sur la figure I.3.6 aux côtés des résultats expérimentaux de Adenot et Richet.

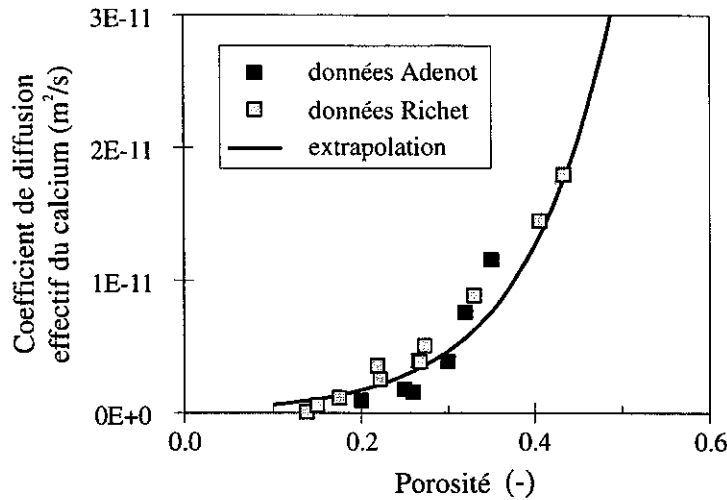


FIG. I.3.6 – Evolution du coefficient de diffusion effectif du calcium en fonction de la porosité ϕ pour différentes pâtes de ciment d'après Tognazzi [Tog98].

En conclusion de cette première section, la lixiviation des matériaux cimentaires est supposée modélisée à partir du système (I.3.1) qui se réécrit, avec (I.3.2), sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}[\phi(s_{Ca})g(s_{Ca})] + \frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} - \text{div}[\mathcal{D}_{Ca}(\phi(s_{Ca})) \text{grad } g(s_{Ca})] = 0 \quad (\text{I.3.4})$$

Les données nécessaires à la résolution de cette équation sont le diagramme des concentrations d'équilibre en calcium entre les phases solide et liquide, la diminution de la porosité avec la concentration en calcium en phase solide et l'augmentation du coefficient de diffusion effectif du calcium avec la porosité. Dans le cas d'une pâte de ciment de rapport eau sur ciment (E/C) de 0.4, les deux premières relations sont représentées sur les figures I.3.4 et I.3.5. Enfin, la dernière donnée peut être approchée par l'expression (I.3.3) du coefficient de diffusion effectif du calcium.

La section suivante introduit un schéma numérique de volumes finis permettant la résolution approchée de ce modèle. Les résultats de ce schéma numérique dans un cas unidimensionnel sont alors comparés aux résultats expérimentaux de Adenot [Ade92].

I.3.2 Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment

Le schéma numérique de volumes finis utilisé pour la résolution de l'équation (I.3.4) est proche de celui utilisé dans le chapitre précédent et donné par les équations (I.4.25) du chapitre I.4. Cependant, les non-linéarités supplémentaires associées aux variations de la concentration d'équilibre en solution, de la porosité et du coefficient de diffusion engendrent quelques modifications. Le schéma numérique (I.4.25) devient alors,

$$\left\{ \begin{array}{l} m(K) \frac{\phi(v_K^{n+1})g(v_K^{n+1}) - \phi(v_K^n)g(v_K^n)}{k} + m(K) \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \\ - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \mathcal{D}_{KL}^n (g(v_L^{n+1}) - g(v_K^{n+1})) = 0. \end{array} \right. \quad (\text{I.3.5})$$

La plupart des notations utilisées dans (I.3.5) sont explicitées dans le chapitre I.4. Signalons simplement que k est le pas de temps, K un volume de contrôle, L un volume de contrôle voisin de K et v_K^n l'approximation de s_{Ca} sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Dans le cas unidimensionnel étudié, les maillages des volumes de contrôle K_i et de leur centre x_i sont représentés sur la figure I.3.7. Les éléments voisins d'un élément K_i sont les volumes de contrôle K_{i-1} et K_{i+1} . $m(K)$ désigne la longueur de l'élément K et $\tau_{K,L}$ l'inverse de la distance entre les centres de deux éléments voisins (*i.e.* dx). Une approximation semi-implicite des flux diffusifs entre éléments voisins du maillage est utilisée dans (I.3.5). La partie explicite de cette approximation concerne le coefficient de diffusion effectif qui est approché par une expression centrée entre deux éléments voisins K et L sous la forme :

$$\mathcal{D}_{KL}^n = \frac{1}{2} \left[\mathcal{D}_{Ca}(\phi(v_L^n)) + \mathcal{D}_{Ca}(\phi(v_K^n)) \right] \quad (\text{I.3.6})$$

Une condition aux limites de type Dirichlet ($c_{Ca} = 0$) est imposée sur le bord $x = 0$ et traduit le contact du matériau avec la solution agressive. Une condition de flux nul ($\partial c_{Ca} / \partial x = 0$) est appliquée à l'autre extrémité car le front de dégradation de la portlandite progresse à vitesse finie dans le matériau. Enfin, les conditions initiales correspondent à un équilibre entre les phases solide et liquide donné par les concentrations en calcium en phase solide $s_{Ca} = s_0 = 14700 \text{ mol/m}^3$ et en solution $c_{Ca} = g(14700) = c_0 = 21 \text{ mol/m}^3$.

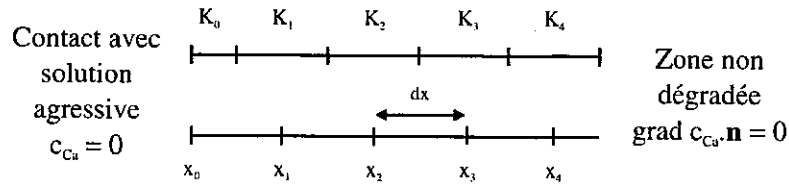


FIG. I.3.7 – Maillage 1D avec condition aux limites de Dirichlet et Neumann.

A chaque temps $t^n = nk$, les équations (I.3.5) écrites pour tous les volumes de contrôle couplées avec les conditions aux limites ont été résolues numériquement par la méthode itérative de Newton-Raphson. Cette méthode autorise, en dépit des non-linéarités du système, le calcul des solutions v_K^{n+1} pour tous les éléments du maillage au temps $t^{n+1} = (n+1)k$. De plus, afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs du schéma, le pas de temps k est pris variable en fonction de la variation maximale de la concentration en calcium en phase solide entre les instants t^n et t^{n+1} .

Les développements précédents permettent le calcul des concentrations en calcium en phase solide et en solution en tout point du maillage et pour tout temps. La figure I.3.8 donne les profils des concentrations en calcium en solution et en phase solide normalisées (*i.e.* c_{Ca}/c_0 et s_{Ca}/s_0) à 6 mois. Le front raide de dissolution de la portlandite situé à la profondeur d'environ 2 mm apparaît nettement sur cette figure. Notons aussi que le profil en concentration en calcium en phase solide est très proche de la relation entre s_{Ca} et c_{Ca} (la relation inverse de celle présentée sur la figure I.3.4). Cette similitude est due au comportement quasi-linéaire de la concentration en calcium en solution entre le bord du matériau et le front de dissolution de la portlandite.

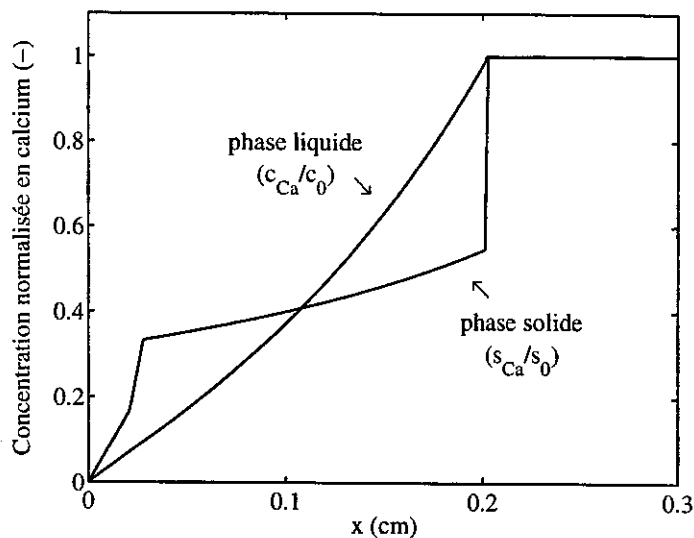


FIG. I.3.8 – Concentrations en calcium en solution et en phase solide prédites numériquement après 6 mois de lixiviation.

La comparaison des résultats numériques avec les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] débute par l'étude des quantités de calcium lixivié. Cette quantité représente la masse de calcium perdue par le matériau jusqu'à un instant t donné. Son expression est équivalente à celle introduite par la relation (I.2.101), mais est donnée ici sous une forme molaire par :

$$Q_{Ca}(t) = \int_0^t \left[\mathcal{D}_A \frac{\partial c_{Ca}}{\partial x}(x, r) \right]_{x=0} dr, \quad (I.3.7)$$

avec Q_{Ca} donnée en mol/m². Les résultats numériques du schéma de volumes finis (I.3.5) permettent le calcul des flux molaires de calcium sortant puis de la quantité de calcium lixivié. Ces résultats sont représentés avec les valeurs expérimentales de Adenot en fonction de la racine carrée du temps sur la figure I.3.9. Le résultat parfaitement linéaire de la prédiction numérique observé sur cette figure est lié au fait que le changement de variable de Boltzmann n'est pas remis en cause par les non-linéarités de l'équation (I.3.4). La quantité de soluté ayant quitté le matériau est donc, comme pour la section I.2.7, une fonction linéaire de la racine carrée du temps. La figure I.3.9 montre aussi que la résolution numérique permet une bonne approximation des valeurs expérimentales avec cependant une surestimation de ces dernières par la prédiction numérique. Notons que, pour des temps grands, les valeurs expérimentales ont une tendance à ne plus suivre un comportement linéaire, et qui peut être attribuée aux conditions de l'essai.

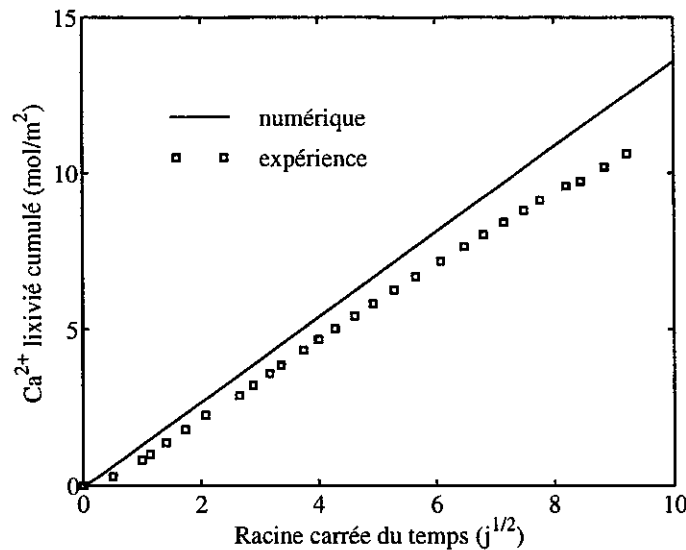


FIG. I.3.9 – Comparaison entre les quantités de calcium lixivié expérimentales [Ade92] et prédites numériquement.

Les épaisseurs dégradées mesurées et prédites peuvent être également comparées. Leurs valeurs sont présentées dans le tableau I.3.1 aux échéances de 3 et 6 mois. Ces valeurs indiquent que les résultats numériques approchent assez précisément les données expérimentales, même si maintenant ces dernières sont légèrement sous-estimées par la prédiction numérique.

TAB. I.3.1 – *Épaisseurs dégradées expérimentales et prédites numériquement.*

	3 mois	6 mois
expérience	1.45 mm	2.10 mm
prédiction numérique	1.43 mm	2.03 mm

Dans le but d'étudier l'importance des différentes données du modèle de lixiviation sur la qualité de sa prédiction, une étude de sensibilité a été entreprise. Les quatre paramètres retenus pour cette étude sont :

1. la concentration de calcium en solution à laquelle la portlandite se dissout,
2. la porosité totale,
3. le coefficient de diffusion effectif du calcium en solution,
4. la concentration initiale en calcium en phase solide.

Différentes sources d'erreur sont possibles dans l'estimation de ces paramètres [MTTA99]. Leurs valeurs de référence utilisées pour l'étude de sensibilité sont celles données dans la section précédente : 21 mol/m^3 pour le premier paramètre, les données de la figure I.3.5 pour le paramètre 2, l'expression (I.3.3) pour le paramètre 3 et 14700 mol/m^3 pour le dernier paramètre. L'étude entreprise consiste à étudier séparément les effets d'une variation de $\pm 10\%$ de chacun des paramètres par rapport à sa valeur de référence sur les épaisseurs dégradées et les quantités de calcium lixivié prédites par le modèle. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure I.3.10 de gauche pour l'épaisseur dégradée à 6 mois et la figure I.3.10 de droite pour la quantité de calcium lixivié à 85 jours. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par le modèle pour les valeurs de référence (prédiction de référence) sont aussi représentées sur ces figures.

La figure I.3.10 montre que les paramètres 1 et 3 ont peu d'influence sur les résultats du modèle de lixiviation puisque leur variation de $\pm 10\%$ engendre une variation de l'ordre de 5% de la prédiction numérique. Le paramètre 4 joue un rôle un peu plus important. En particulier, une variation de ce paramètre génère des effets contraires sur l'épaisseur dégradée et la quantité de calcium lixivié. Une surestimation de sa valeur de référence peut ainsi expliquer la surévaluation constatée sur les quantités de calcium lixivié de la figure I.3.9 et la sous-évaluation observée sur les épaisseurs dégradées du tableau I.3.1. En effet, réduisant ce paramètre, le front de dissolution de la portlandite progressera plus rapidement (moins de calcium à dissoudre) alors que les quantités de calcium lixivié seront plus faibles. Enfin, le deuxième paramètre possède les effets les plus importants sur la qualité de la prédiction numérique. Son importance est attribuable au fait que le coefficient de diffusion effectif du calcium est approché par une fonction exponentielle de la porosité. Ainsi une erreur de 10% sur la porosité engendre une erreur de 20% à 30% sur l'épaisseur dégradée ou la quantité lixiviée de la figure I.3.10. Finalement, comme la variation de la porosité avec la concentration en calcium solide est déterminée avec une précision suffisante, la modélisation présentée permet une représentation satisfaisante du phénomène de lixiviation.

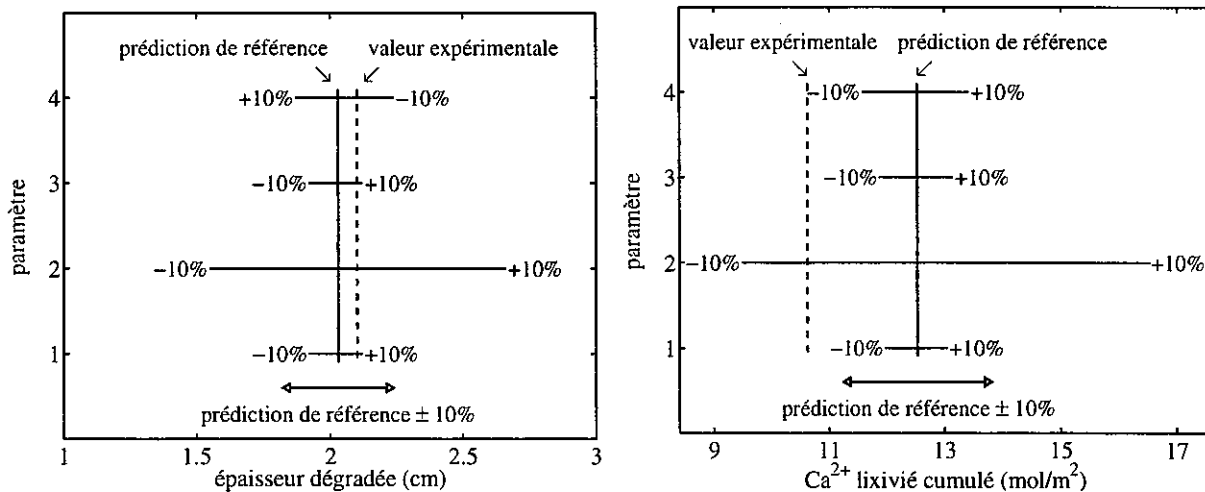


FIG. I.3.10 – Effets d'une variation de $\pm 10\%$ des données du modèle de lixiviation sur l'épaisseur dégradée à 6 mois et la quantité de calcium lixivié à 85 jours.

L'équation (I.3.4) a aussi été appliquée à la lixiviation d'un mortier en prenant en compte les modifications à apporter au jeu de données. La comparaison entre les résultats expérimentaux de Bourdette [Bou94] et la modélisation utilisée dans cette section fournit alors des résultats de qualité comparable à ceux présentés pour la pâte de ciment [MTTA99]. La modélisation de la lixiviation peut maintenant être appliquée au cas encore plus fortement non-linéaire de la dégradation accélérée d'un matériau cimentaire.

I.3.3 Modélisation de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment

Les matériaux cimentaires présentent parfois une fissuration importante, qui constitue un chemin préférentiel pour le transport des espèces ioniques gouvernant la dégradation chimique. Il apparaît alors essentiel de connaître les effets de la fissuration sur la dégradation du matériau et par conséquent sur la durabilité d'une structure [Tog98, TMA99]. Ce couplage entre fissuration et dégradation est étudié dans le projet GEO "Modélisation du couplage fissuration-dégradation chimique dans les bétons" financé par l'ANDRA et EDF [TDOP99]. Cette section est plus particulièrement centrée sur la modélisation et l'analyse d'une expérience de lixiviation accélérée réalisée sur une éprouvette fissurée.

Les expériences étudiées ont été mises en œuvre au CEA et sont présentées dans [Dan97, Tog98, TDOP99]. Les résultats précédents montrent que la dégradation chimique des matériaux cimentaires est un phénomène très lent (voir tableau I.3.1). Afin d'accélérer le processus de lixiviation, sans en changer sa nature, la solution déionisée utilisée pour ces tests (dits de lixiviation accélérée) contient du nitrate d'ammonium. La présence de cette espèce chimique en solution permet une dissolution plus rapide de la portlandite mais introduit dans le modèle une non-linéarité plus importante. La fissuration est étudiée par le biais d'une fissure

dite modèle car, pour des raisons de répétabilité de l'essai, cette dernière est réalisée à l'aide d'une scie à fil. Les caractéristiques de la fente réalisée sont une largeur (ou ouverture) de $350\ \mu\text{m}$ et une longueur (ou profondeur) de 2.8 cm. L'échantillon cylindrique ainsi qu'une coupe transversale après 10 jours de contact avec une solution agressive à base de nitrate d'ammonium sont reproduits sur la figure I.3.11.

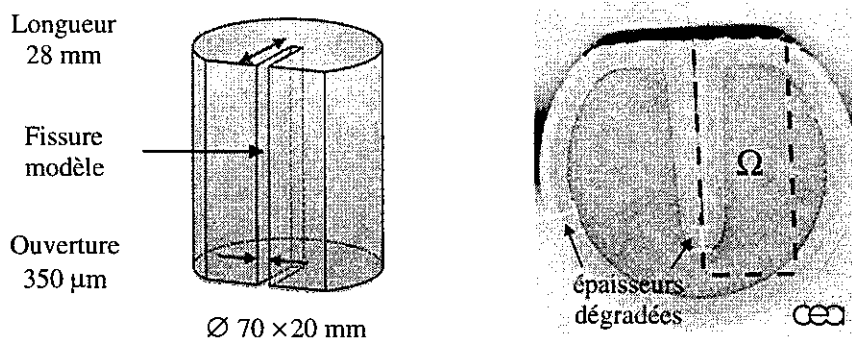


FIG. I.3.11 – Echantillon en pâte de ciment avec fissure modèle.

Le nitrate d'ammonium présent dans la solution entourant l'échantillon permet de déplacer l'équilibre chimique de dissolution de la portlandite (voir Carde [Car96], Adenot [AAM97] et Tognazzi [Tog98]). La concentration d'équilibre en calcium en solution associée à la présence de la portlandite passe ainsi de $21\ \text{mol/m}^3$ à $2730\ \text{mol/m}^3$, accélérant fortement la dégradation du matériau¹. La relation précédente entre les concentrations de calcium en solution et en phase solide (*i.e.* représentée sur la figure I.3.4) est alors remplacée par la relation proposée sur la figure I.3.12. Les autres phénomènes ne sont pas modifiés par la présence du nitrate d'ammonium de sorte que les variations de la porosité et du coefficient de diffusion peuvent encore être décrites par la figure I.3.5 et l'expression (I.3.3).

Dans le but de faciliter la mise en œuvre numérique de l'équation (I.3.4), seule la partie Ω de la coupe transversale de la figure I.3.11 est considérée. Ce domaine Ω est composé d'une partie Ω_F associée à la fissure et de la partie complémentaire Ω_M constituée de pâte de ciment pure (voir figure I.3.13). Il reste alors à préciser les conditions aux limites à prendre en compte aux bords de Ω_M et éventuellement de Ω_F . Deux possibilités sont envisagées.

I.3.3.1 Modélisation M1 avec diffusion libre du calcium dans la fissure

Dans ce premier cas, la solution présente dans la fissure est supposée immobile, de sorte que les ions calcium évacués par la pâte de ciment vers la fissure ne se déplacent dans cette

1. L'augmentation de la concentration d'équilibre en calcium en solution revient à augmenter le paramètre $\varepsilon = \phi \bar{\rho}_A / m_0$ du modèle simplifié du chapitre I.2. Les résultats de la figure I.2.11 montrent alors une dégradation chimique du matériau plus rapide pour les valeurs de ε les plus importantes.

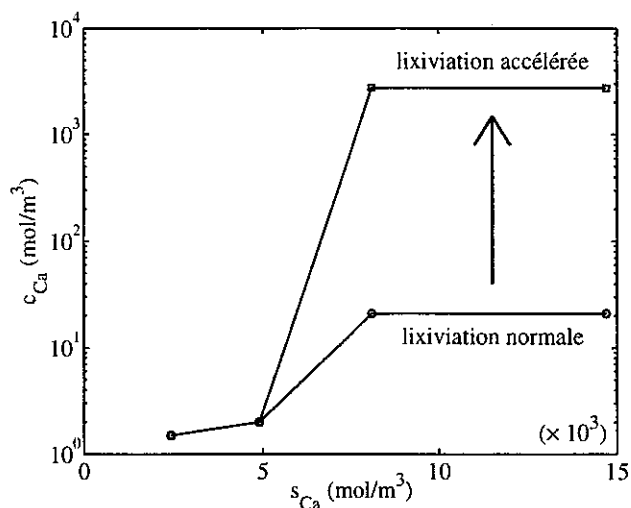


FIG. I.3.12 – Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide en lixiviation accélérée d'une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.

dernière que par diffusion. La conservation de la masse de calcium dans la fissure satisfait alors une équation de diffusion ordinaire (pas de phase solide et de terme source) de la forme :

$$\frac{\partial c_{Ca}}{\partial t} - \text{div} (D_{Ca}^* \text{grad } c_{Ca}) = 0 \quad (\text{I.3.8})$$

Dans cette équation, D_{Ca}^* représente le coefficient de diffusion du calcium hors milieu poreux (*i.e.* $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). L'équation (I.3.8) doit être résolue dans la fissure (*i.e.* dans Ω_F) simultanément avec l'équation (I.3.4) posée dans la pâte de ciment (*i.e.* dans Ω_M). Des conditions aux limites de continuité des concentrations en calcium en solution c_{Ca} et des flux sont alors nécessaires à l'interface entre ces deux domaines. Une condition de flux nul liée à la symétrie du problème est imposée sur tout le bord du domaine Ω appartenant au plan de symétrie. Une condition aux limites $c_{Ca} = 0$ est effective au bord du matériau en contact avec la solution environnant l'échantillon. Finalement, une condition de flux nul s'applique aux bords restant car le front de dissolution de la portlandite se propage à vitesse finie dans le matériau. Les différentes conditions aux limites prises en compte dans cette modélisation M1 sont résumées sur la figure I.3.13. En outre, dans cette approche, la concentration en calcium dans la fissure est remise à zéro à la fin de chaque jour (parfois deux jours) pour rendre compte du renouvellement de la solution agressive pendant l'essai.

Afin de mettre en œuvre numériquement cette modélisation, les domaines Ω_M et Ω_F ont été recouverts par des quadrilatères de différentes tailles pour obtenir une meilleure précision de calcul près des conditions aux limites agressives. Le schéma numérique donné par les équations (I.3.5, I.3.6) est appliqué aux volumes de contrôle du domaine Ω_M . Pour les éléments du maillage de Ω_F , le schéma numérique implicite suivant est utilisé :

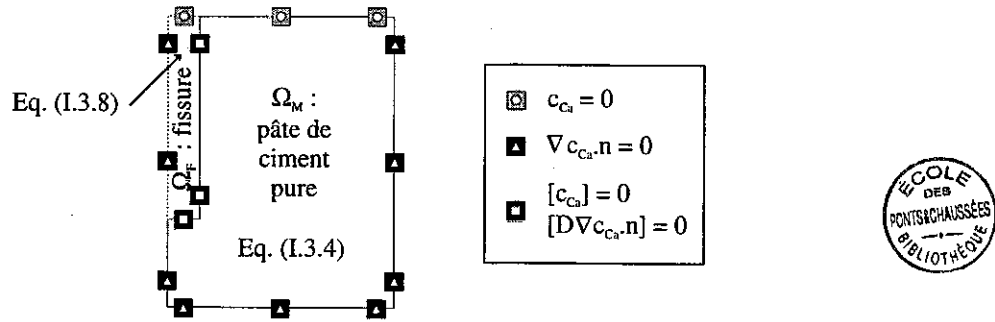


FIG. I.3.13 – Conditions aux limites dans le cas d'une diffusion libre du calcium dans la fissure (modélisation M1).

$$m(K) \frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} D_{Ca}^* (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = 0. \quad (I.3.9)$$

avec u_K^n l'approximation de c_{Ca} sur le volume de contrôle K de la fissure et dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Pour un volume de contrôle rectangulaire K comme ceux utilisés ici, $m(K)$ représente la surface de cet élément et $\tau_{K,L}$ le rapport de la longueur du bord commun aux rectangles K et L voisins sur la distance entre leurs centres. Dans le cas où un élément K et son voisin L appartiennent à des domaines différents (par exemple $K \in \Omega_F$ et $L \in \Omega_M$), le flux de K vers L est égal au flux de L vers K selon la condition aux limites

$$\underbrace{D_{Ca}^* \text{grad } c_{Ca} \cdot \mathbf{n}}_{\text{fissure}} = \underbrace{\mathcal{D}_{Ca}(\phi(s_{Ca})) \text{grad } g(s_{Ca}) \cdot \mathbf{n}}_{\text{pâte de ciment}}, \quad (I.3.10)$$

imposée à l'interface entre la fissure et le matériau, $\mathbf{n}$ étant la normale à la fissure. Ce flux constitue une inconnue du problème et peut être déterminé à partir de l'équation supplémentaire déduite de l'autre condition aux limites à l'interface fissure-matériau :

$$\underbrace{c_{Ca}}_{\text{fissure}} = \underbrace{g(s_{Ca})}_{\text{pâte de ciment}}. \quad (I.3.11)$$

Sous une forme discrétisée, le couplage entre les résolutions dans les deux domaines se traite avec une inconnue supplémentaire notée $w_{K,L}^{n+1}$ introduite pour chaque élément K dans Ω_F et L voisin dans Ω_M et telle que d'après (I.3.10) :

$$w_{K,L}^{n+1} = D_{Ca}^* (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = -\mathcal{D}_{KL}^n (g(v_K^{n+1}) - g(v_L^{n+1})) \quad (I.3.12)$$

Ces nouvelles inconnues peuvent être déterminées à partir des équations supplémentaires provenant de (I.3.11) et satisfaites pour chaque élément K dans Ω_F et L voisin dans Ω_M :

$$u_K^{n+1} = g(v_L^{n+1}) \quad (I.3.13)$$

La figure I.3.14 présente les concentrations en calcium sous formes de soluté et de solide obtenues numériquement dans le cas M1 pour une pâte de ciment exposée à 17 jours de lixiviation

au nitrate d'ammonium. Ces figures font apparaître un front de dissolution de la portlandite bien marqué et une plus grande régularité de la concentration en calcium en solution. Cette modélisation M1 conduit à une épaisseur dégradée en fond de fissure d'environ 0.8 mm alors que la valeur expérimentale attendue est de 4.5 mm (voir [Dan97]). En fait, il est apparu que la dégradation en fond de fissure était principalement active à travers la remise à zéro de la concentration dans la fissure (pour reproduire les conditions expérimentales de l'essai), la diffusion seule étant trop lente pour abaisser rapidement la concentration en calcium dans la fissure. Une seconde modélisation plus agressive pour le matériau est donc étudiée dans la section suivante.

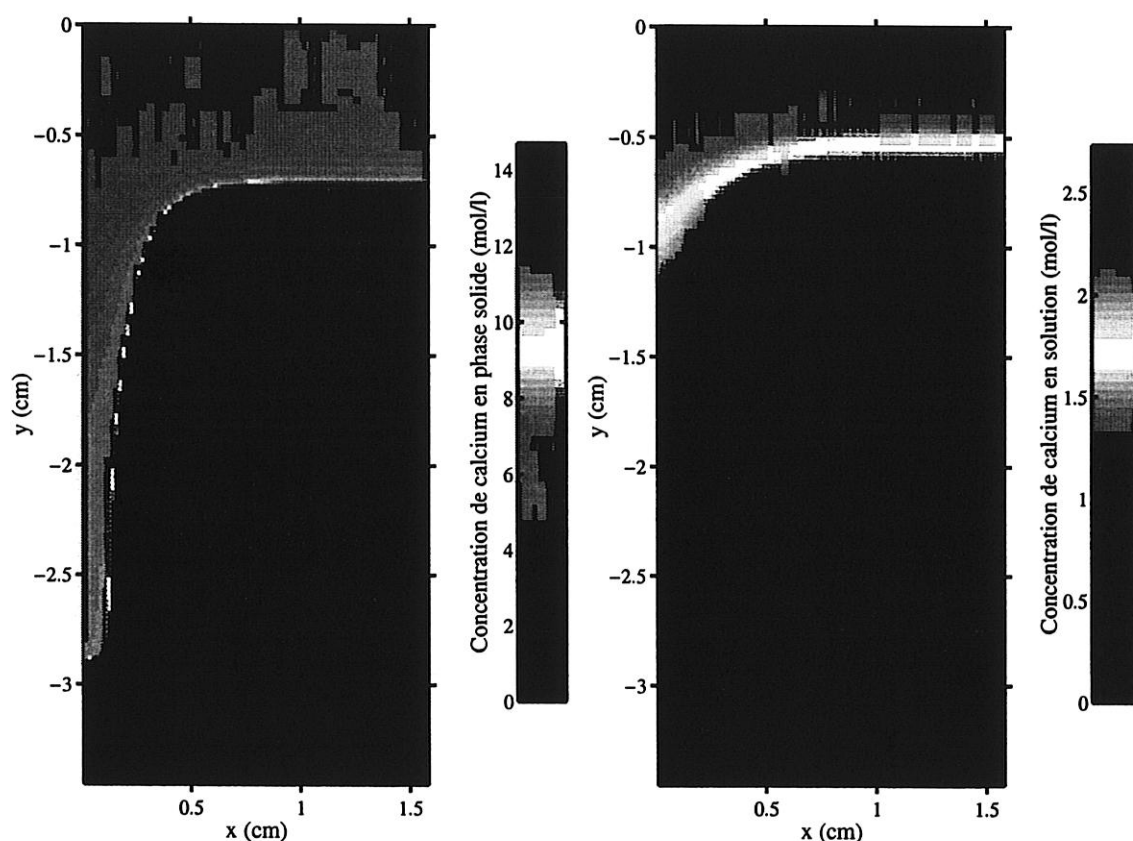


FIG. I.3.14 – Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M1.

I.3.3.2 Modélisation M2 avec concentration en calcium nulle dans la fissure

Cette seconde modélisation suppose qu'un mouvement convectif du calcium se produit dans la fissure au cours de l'expérience du fait de la présence d'un agitateur en rotation dans la solution agressive. Le cas le plus défavorable pour l'échantillon correspond à une évacuation

instantanée (par rapport à la lixiviation de la pâte de ciment) du calcium dans la fissure. La concentration en calcium y est alors la même que celle de la solution agressive, à savoir une concentration nulle. La modélisation M2 signifie donc que l'équation (I.3.4) est résolue dans le domaine Ω_M et qu'une condition aux limites $c_{Ca} = 0$ est imposée à l'interface entre la fissure et le matériau. La même condition aux limites est effective au bord du matériau en contact avec la solution environnant l'échantillon. Finalement, une condition aux limites de flux nul s'applique aux bords restant pour des raisons de symétrie ou de propagation à vitesse finie de la dégradation. L'ensemble des conditions aux limites est rappelé sur la figure I.3.15.

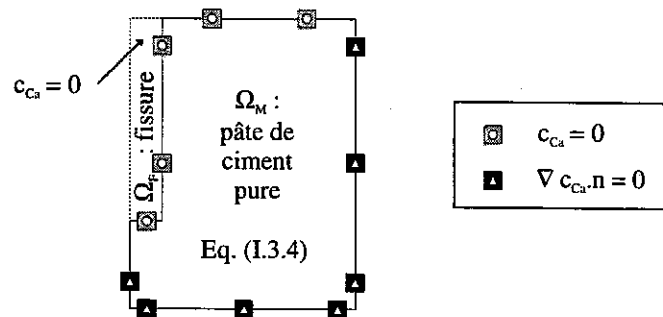


FIG. I.3.15 – Conditions aux limites dans le cas d'une concentration en calcium nulle dans la fissure (modélisation M2).

La figure I.3.16 montre les mêmes concentrations à la même échéance que pour la figure I.3.16 mais calculées cette fois ci à partir de la modélisation M2. La partie gauche de cette figure fait apparaître une épaisseur dégradée en fond de fissure de 5 mm contre 7 mm en bordure d'éprouvette. Cette différence provient du caractère bidimensionnel de la diffusion en fond de fissure alors que seul un transport diffusif unidirectionnel est possible en bordure de matériau. Par conséquent, la dégradation est plus lente en fond de fissure où le front de dissolution de la portlandite progresse avec une vitesse plus faible que celui situé au bord de l'échantillon. Il est cohérent que les deux approches envisagées (*i.e.* M1 et M2) conduisent à des valeurs identiques d'épaisseur dégradée pour le bord du matériau en contact direct avec la solution agressive. En revanche, cette fois ci l'épaisseur dégradée en fond de fissure est d'environ 5 mm donc beaucoup plus importante que dans le cas M1 et surtout plus proche du résultat expérimental [ME99]. Cette seconde modélisation apparaît alors comme la plus adaptée aux conditions de l'essai. Cependant, une analyse plus précise d'une coupe expérimentale de l'échantillon après 17 jours de lixiviation ne présente pas un profil de dégradation aussi parallèle à la fissure que celui observable sur la figure I.3.16 de gauche. Cette différence signale que l'hypothèse d'une concentration en calcium nulle dans la fissure semble légèrement trop agressive.

Les épaisseurs dégradées observées et prédites numériquement en fond de fissure comme en bordure de matériau (voir figure I.3.11) sont rapportées sur la figure I.3.17. Cette figure montre que la résolution unidimensionnelle de l'équation (I.3.4) permet une bonne reproduction des épaisseurs dégradées en bordure d'éprouvette, avec comme dans le cas de la

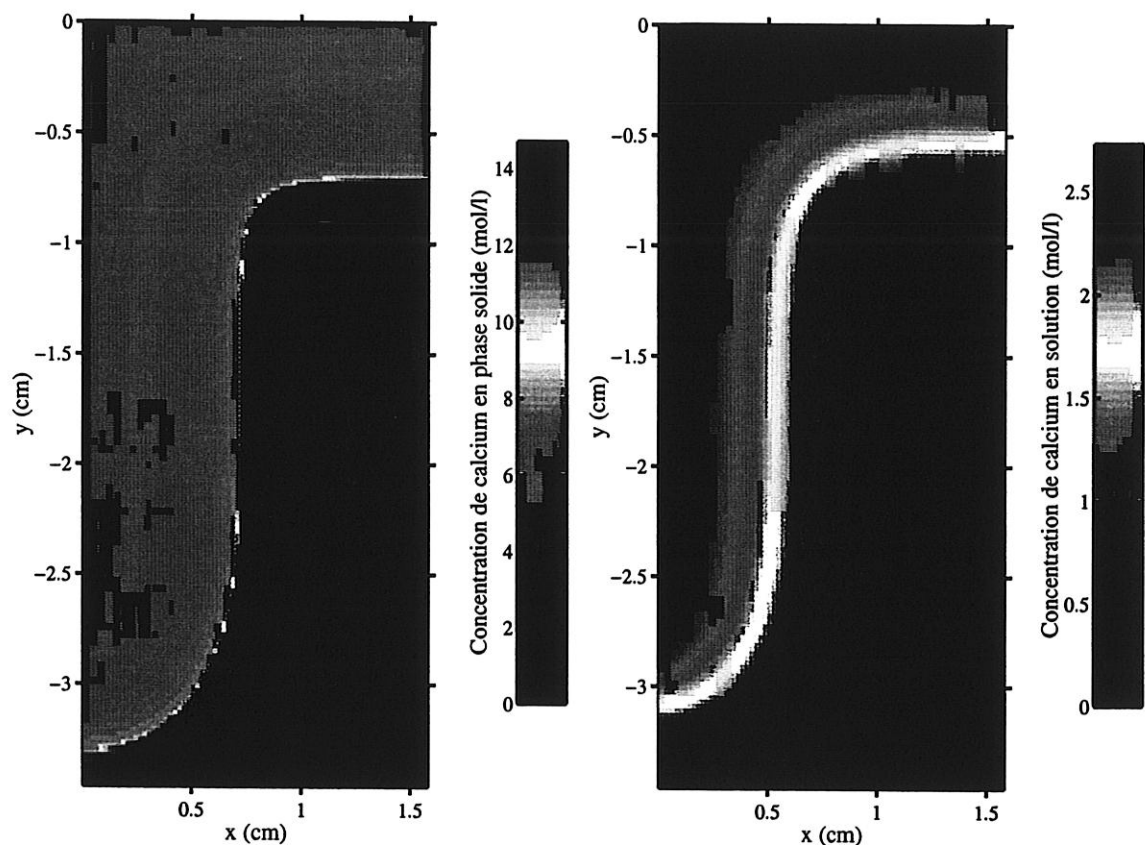


FIG. I.3.16 – Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M2.

lixiviation normale une légère sous-estimation de la prédiction. Par contre, seul le calcul réalisé avec une concentration en calcium nulle dans la fissure (*i.e.* M2) permet d'approcher correctement les épaisseurs dégradées expérimentales mesurées en fond de fissure. L'autre approche (*i.e.* M1) sous-estime largement la dégradation et invalide ainsi l'hypothèse d'une solution immobile dans la fissure. Néanmoins, comme l'approche M2 surestime légèrement les résultats expérimentaux (contrairement à la sous-estimation constatée en 1D), il semble que l'hypothèse d'une concentration en calcium nulle dans la fissure soit un peu exagérée. En réalité, le mouvement du calcium dans la fissure doit être convectif et diffusif, l'intensité du transport convectif étant cependant indéterminée. Une restitution des épaisseurs dégradées en fond de fissure par une modélisation diffusive-convective dans Ω_F permettrait éventuellement une estimation de la vitesse de la phase liquide dans la fissure.

Le mode de transport du calcium dans la fissure semble dépendre des propriétés géométriques de cette dernière. La fissure modèle étudiée ici est cependant assez large et trop rectiligne pour être représentative des fissures existant sur des structures réelles en béton. La nécessité de disposer d'échantillons présentant le même type de fissure complique cependant le travail de l'expérimentateur. Il est néanmoins naturel de penser que les mouvements de solution dans une fissure plus réaliste doivent être faibles. L'effet de la fissuration sur la dégradation

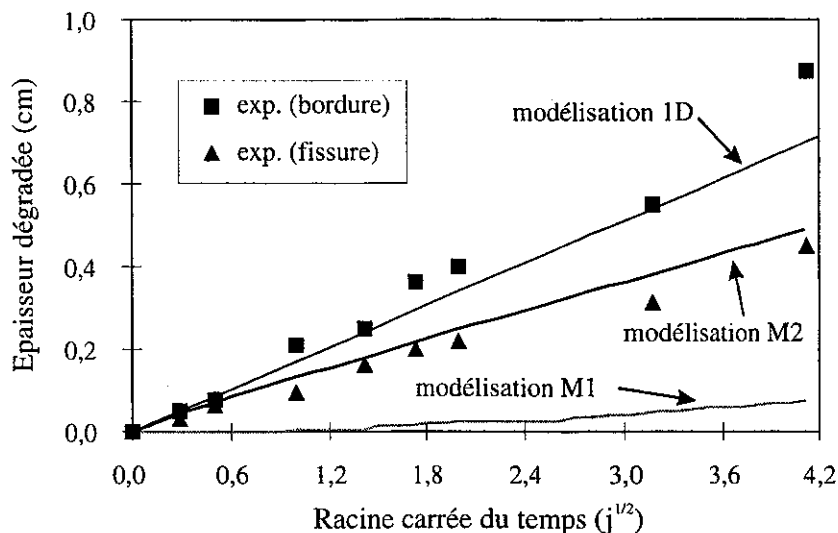


FIG. I.3.17 – *Epaisseurs dégradées expérimentales et numériques en bordure d'éprouvette et en fond de fissure dans le cas de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment.*

des structures réelles à base de ciment serait alors moins important que celui constaté dans cette étude.

I.3.4 Conclusion

Ce chapitre a rappelé différents modèles permettant une description de la lixiviation des matériaux cimentaires. Un modèle simple, reposant uniquement sur la conservation de la masse de calcium en solution, a plus particulièrement été décrit. La modélisation de la lixiviation d'un matériau cimentaire nécessite alors la connaissance du diagramme d'équilibre entre les concentrations en calcium en solution et en phase solide et des variations de la porosité et du coefficient de diffusion effectif du calcium avec le processus de dégradation chimique. Une prédiction fiable de la dégradation chimique d'un matériau requiert par conséquent l'estimation des paramètres précédents au moyen d'une étude expérimentale. L'utilisation d'une concentration en calcium en solution constante pour décrire la dissolution de la portlandite permet la définition non ambiguë d'une épaisseur dégradée en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle de lixiviation a alors pu être résolu numériquement par la méthode des volumes finis. La confrontation avec des résultats de la littérature a mis en évidence la qualité du modèle en dépit de sa simplicité. Une étude bidimensionnelle de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment fissurée a alors pu être entreprise. Il a ainsi été montré qu'un transport convectif de calcium était actif dans la fissure modèle au cours de l'essai modélisé. Ce mode de transport est apparu comme fortement lié aux caractéristiques géométriques de la fissure considérée. Enfin, la méthode numérique utilisée s'est montrée très performante en supportant la forte non-linéarité liée au front de dissolution dans le cas de la lixiviation simple comme dans celui encore plus discontinu de la dissolution accélérée en présence de nitrate d'ammonium.

Le chapitre suivant montre que les techniques numériques employées dans ce chapitre et plus particulièrement dans le chapitre I.2 sont bien adaptées aux non-linéarités des problèmes étudiés. Le lecteur peu intéressé par ce type de démonstration mathématique pourra directement passé au chapitre I.5 qui traite de la diffusion non-linéaire des ions chlorures en milieu poreux saturé. La non-linéarité de cette étude provient de la fixation des ions chlorures avec la matrice solide et joue un rôle similaire à celui de la dissolution étudiée dans les chapitres I.2 et I.3.

Chapitre I.4

Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis

I.4.1 Introduction

Ce chapitre traite de l'étude mathématique de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis pour le problème de diffusion et dissolution décrit par les équations (I.2.3) et (I.2.12). Ce travail est présenté après les résultats numériques des chapitres précédents de façon à ne pas interrompre, par des développements mathématiques, la continuité de l'analyse physique entreprise. Cependant, ces résultats possèdent leur place dans ce document car ils montrent que les techniques numériques employées sont bien adaptées à la résolution du problème étudié. Le lecteur peu familier avec les techniques utilisées dans ce chapitre pourra simplement s'arrêter sur les schémas numériques explicite et implicite donnés respectivement par les systèmes (I.4.23) et (I.4.25) et sur le résultat principal de convergence énoncé par le théorème I.4.5.3.

Plus précisément, ce chapitre expose comment les solutions faibles des équations (I.2.3) et (I.2.12) données avec une condition initiale et une condition aux limites de Neumann homogène peuvent être approchées par un schéma numérique de volumes finis. En premier lieu, les solutions faibles sont introduites et leur unicité est prouvée. Des schémas numériques implicite et explicite sont alors proposés et la convergence en pas de temps et taille du maillage du schéma explicite est détaillée. Pour la concentration en soluté, la convergence est obtenue au moyen d'une estimation *a priori* dans L^∞ , l'utilisation du théorème de Kolmogorov sur la compacité relative des sous espaces de L^2 et un résultat de densité sur l'espace des fonctions tests. En ce qui concerne la concentration en phase solide, la convergence découle d'une estimation *a priori* dans L^2 et de l'expression sous forme intégrale de cette concentration en fonction de celle en soluté. La convergence du schéma numérique vers une solution faible fournit en même temps un résultat d'existence pour cette dernière. Il est remarquable que les estimations obtenues dans cette annexe soient indépendantes du temps de dissolution. Ce résultat permet à Eymard *et al.* dans [EGH⁺98a] de montrer la convergence des solutions faibles du problème de dissolution non instantanée vers celle du problème instantanée lorsque le temps caractéristique de dissolution tend vers zéro.

Une étude mathématique du problème de diffusion et dissolution requiert les hypothèses suivantes sur les données du problème :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(i)} \quad \Omega \text{ est un ouvert borné de } \mathbb{R}^N, \text{ de frontière régulière } \partial\Omega, \\ \text{(ii)} \quad U \text{ est une constante strictement positive,} \\ \text{(iii)} \quad u_0 \in L^\infty(\Omega) \text{ et satisfait } 0 \leq u_0 \leq U, \\ \text{(iv)} \quad v_0 \in L^2(\Omega) \text{ et satisfait } 0 \leq v_0, \\ \text{(v)} \quad \lambda \text{ est une constante strictement positive.} \end{array} \right. \quad (\text{I.4.1})$$

Le but de cette étude est de trouver une approximation numérique des solutions u et v du système suivant

$$\text{pour tout } (x, t) \in (\Omega \times \mathbb{R}_+^*), \left\{ \begin{array}{l} (u + v)_t - \Delta u = 0 \\ v_t = \begin{cases} -\lambda(U - u) & \text{si } v > 0 \\ 0 & \text{si } v = 0 \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{I.4.2})$$

qui modélise la diffusion et la dissolution non instantanée dans un milieu poreux. De plus, u est supposée satisfaire une condition aux limites homogène de Neumann sur le bord $\partial\Omega$ de Ω

$$\frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad \text{sur } \partial\Omega \times \mathbb{R}_+^*. \quad (\text{I.4.3})$$

Les conditions initiales pour u et v sont données par

$$\text{pour tout } x \in \Omega, \left\{ \begin{array}{l} u(x, 0) = u_0(x), \\ v(x, 0) = v_0(x). \end{array} \right. \quad (\text{I.4.4})$$

Le cas d'une diffusion et dissolution instantanée est décrit en remplaçant le système (I.4.2) par

$$\text{pour tout } (x, t) \in (\Omega \times \mathbb{R}_+^*), \left\{ \begin{array}{l} (u + v)_t - \Delta u = 0 \\ v.(U - u) = 0, \text{ avec } v \geq 0, u \leq U, \end{array} \right. \quad (\text{I.4.5})$$

Dans la suite de ce texte, (P_λ) représente le problème de dissolution non instantanée regroupant les équations (I.4.2, I.4.3, I.4.4) et (P_I) le problème de dissolution instantanée donné par les équations (I.4.5, I.4.3, I.4.4). Le système d'équations (I.4.2) peut être déduit des équations (I.2.3) et (I.2.12) avec les changements de variable suivants :

$$u = \phi \rho_A \quad v = m_A \quad U = \phi \bar{\rho}_A \quad \lambda = \frac{1}{t_d} \quad y = \frac{x}{\sqrt{D_A}} \quad (\text{I.4.6})$$

où x représente la variable d'espace dans les équations (I.2.3) et (I.2.12) et y la variable d'espace pour le système (I.4.2). Les changements de variable (I.4.6) assurent aussi la cohérence entre les équations (I.2.3) et (I.2.8) et le système (I.4.5). v représente la concentration par rapport au volume total du milieu poreux d'un constituant présent en phase solide sous forme de minéral. u est la concentration du même constituant dans la solution interstitielle

du matériau par rapport au même volume. U est la concentration d'équilibre en solution et λ l'inverse du temps de dissolution. La dissolution instantanée (P_I) est le cas limite de la dissolution non instantanée (P_λ) quand $\lambda \rightarrow \infty$. Le problème instantané est un problème à frontière libre. Cette frontière sépare une région dans laquelle la concentration en phase solide est nulle d'une région où la concentration en soluté est à l'équilibre car la phase solide y est encore présente. Ce type de problème est donc similaire au problème de Stefan rencontré pour l'équation de la chaleur avec changement de phase (voir par exemple [CJ59], [AG91]). Une résolution numérique de ce problème dégénéré par une méthode de volume finis est proposée par Eymard *et al.* dans [EGHS98].

Une définition de la solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) est maintenant introduite. Cette définition utilise la notation $a^+ := \max(a, 0)$, pour tous les $a \in \mathbb{R}$.

Définition I.4.1.1 Une paire de fonctions mesurables (u_λ, v_λ) est une solution faible du problème (P_λ) si les trois conditions suivantes sont satisfaites pour tout $T > 0$,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{(i)} & u_\lambda \in L^\infty(\Omega \times (0, T)) \cap L^2(0, T; H^1(\Omega)), \quad v_\lambda \in L^2(\Omega \times (0, T)), \\ \text{(ii)} & \int_0^T \int_\Omega ([u_\lambda(x, t) + v_\lambda(x, t)] \psi_t(x, t) - \nabla u_\lambda(x, t) \nabla \psi(x, t)) \, dx dt \\ & \quad + \int_\Omega [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) \, dx = 0, \\ & \quad \text{pour tout } \psi \in \mathcal{A}_T = \{\psi \in H^1(\Omega \times (0, T)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0\} \\ \text{(iii)} & v_\lambda(x, t) = \left(v_0(x) - \lambda \int_0^t (U - u_\lambda(x, \tau)) \, d\tau \right)^+, \text{ p.p. dans } \Omega \times (0, T). \end{array} \right. \quad (\text{I.4.7})$$

Il peut être noté que dans l'équation (ii) de (I.4.7), les fonctions tests ne peuvent être prises dans l'espace $\{\psi \in L^2(0, T; H^1(\Omega)), \psi_t \in L^2(0, T; H^{-1}(\Omega)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0\}$ puisque v_0 appartient seulement à $L^2(\Omega)$.

La section suivante est consacrée à un résultat d'unicité pour la solution faible du problème (P_λ).

I.4.2 Unicité de la solution faible

Une preuve d'unicité de la solution faible du problème (P_λ) est proposée par Moszkowicz *et al.* dans [MPS94] dans un cas unidimensionnel avec conditions aux limites mixtes de Dirichlet et Neumann. De plus, dans cette article, les auteurs montrent que la fonction v_λ définie par l'équation (iii) de (I.4.7) est la solution faible correspondant à la seconde équation de (I.4.2). Leur résultat est basé sur l'étude d'un problème auxiliaire qui consiste à trouver la solution de l'équation différentielle suivante :

$$h_t(x, t) = -1_{\{(y, s); h(y, s) > 0\}}(x, t) f(x, t), \text{ pour tout } (x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}_+^*, \quad (\text{I.4.8})$$

avec une condition initiale telle que,

$$h(x, 0) = h_0(x), \text{ pour tout } x \in \Omega, \quad (\text{I.4.9})$$

et avec les hypothèses suivantes

$$\begin{cases} \text{(i)} & \Omega \text{ est un ouvert borné de } \mathbb{R}^N, \text{ de frontière régulière } \partial\Omega, \\ \text{(ii)} & h_0 \in L^2(\Omega) \text{ et satisfait } h_0 \geq 0, \\ \text{(iii)} & \text{pour tout } T > 0, f \in L^2(0, T; L^2(\Omega)) \text{ et satisfait } f \geq 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.10})$$

La notation $\mathbf{1}_A$ de l'équation (I.4.8) désigne la fonction caractéristique de l'ensemble A telle que, $\mathbf{1}_A(x) = 1$ si $x \in A$ et $\mathbf{1}_A(x) = 0$ si $x \notin A$. Moszkowicz *et al.* [MPS94] introduisent alors une définition de la solution faible du problème (I.4.8, I.4.9) :

Définition I.4.2.1 *Une fonction mesurable h est une solution faible du problème (I.4.8, I.4.9) si pour tout $T > 0$*

$$\begin{cases} h \text{ et } h_t \in L^2(0, T; L^2(\Omega)), \\ \text{pour tout } \varphi \in L^2(\Omega), \\ \int_0^T \int_{\Omega} \left(h_t(x, t) \varphi(x) + \mathbf{1}_{\{(y, s); h(y, s) > 0\}}(x, t) f(x, t) \varphi(x) \right) dx dt = 0, \\ h(x, 0) = h_0(x). \end{cases} \quad (\text{I.4.11})$$

Le résultat suivant, qui permet la définition faible de v_λ adoptée dans l'équation (iii) de (I.4.7), est prouvé par Moszkowicz *et al.* dans [MPS94].

Théorème I.4.2.2 *Sous les hypothèses (I.4.10), la fonction h définie par*

$$h(x, t) = \left(h_0(x) - \int_0^t f(x, \theta) d\theta \right)^+,$$

est l'unique solution faible du problème (I.4.8, I.4.9). De plus $h_t \in L^2(0, T; L^2(\Omega))$ avec

$$\int_0^T \|h_t\|_{L^2(\Omega)}^2 dt \leq \|f\|_{L^2(\Omega \times (0, T))}^2.$$

L'utilisation directe de l'expression intégrale de v_λ dans la définition I.4.1.1 autorise une preuve d'unicité de la solution faible de (P_λ) plus courte. Cette démonstration nécessite l'utilisation du lemme suivant qui fournit une estimation sur la différence entre deux paires de solution faible.

Lemme I.4.2.3 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient (u_1, v_1) et (u_2, v_2) deux paires de solutions faibles du problème (P_λ) définies par I.4.1.1, avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 . Alors, pour tout $T > 0$*

$$\|u_1 - u_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))} \leq \|v_1 - v_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))} \text{ pour tout } t \in (0, T). \quad (\text{I.4.12})$$

Preuve du lemme I.4.2.3.

Comme (u_1, v_1) et (u_2, v_2) sont deux paires de solution faible du problème (P_λ) avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 , il vient, pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{A}_T$,

$$\begin{cases} \int_0^T \int_\Omega [(u_1 - u_2)(x, s)\psi_s(x, s) + (v_1 - v_2)(x, s)\psi_s(x, s)] dx ds \\ - \int_0^T \int_\Omega \nabla(u_1 - u_2)(x, s)\nabla\psi(x, s) dx ds = 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.13})$$

Pour tout $t \in (0, T)$, la même fonction $\psi^t \in \mathcal{A}_T$ que celle introduite par Moszkowicz *et al.* [MPS94] est utilisée

$$\psi^t(x, s) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq s \leq T, \\ w(x, s) = \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta & \text{si } 0 \leq s \leq t. \end{cases} \quad (\text{I.4.14})$$

Cette fonction appartient à $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ puisque u_1 et u_2 sont dans $L^2(0, T; H^1(\Omega))$. De plus, pour tout $t \in (0, T)$, sa dérivée partielle par rapport à s s'écrit sous la forme

$$\frac{\partial \psi^t}{\partial s}(x, s) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq s \leq T \\ \frac{\partial w}{\partial s}(x, s) = -(u_1 - u_2)(x, s) & \text{si } 0 \leq s \leq t \end{cases} \quad (\text{I.4.15})$$

qui appartient aussi à $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ pour les mêmes raisons que ψ^t . Cette dernière fonction appartient donc à $\mathcal{A}_T$. Les expressions (I.4.14) et (I.4.15) introduites dans (I.4.13) donnent, pour tout $T > 0$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\begin{cases} \int_0^t \int_\Omega [(u_1 - u_2)^2(x, s) + (v_1 - v_2)(x, s)(u_1 - u_2)(x, s)] dx ds \\ + \int_0^t \int_\Omega \left[\nabla(u_1 - u_2)(x, s) \nabla \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta \right] dx ds = 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.16})$$

Le dernier terme de (I.4.16) peut être réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} & \int_0^t \int_\Omega \left[\nabla(u_1 - u_2)(x, s) \nabla \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta \right] dx ds \\ &= \int_0^t \int_\Omega [\nabla(-w_s(x, s)) \nabla w(x, s)] dx ds \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^t \frac{d}{ds} \left(\int_\Omega \nabla w(x, s) \nabla w(x, s) dx \right) ds \\ &= \frac{1}{2} \int_\Omega (\nabla w(x, 0))^2 dx \geq 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.17})$$

Ainsi, pour tout $T > 0$, les équations (I.4.16) et (I.4.17) conduisent à, pour tout $t \in (0, T)$,

$$\int_0^t \|(u_1 - u_2)(\cdot, s)\|_{L^2(\Omega)}^2 ds \leq \left| \int_0^t \int_\Omega (v_1 - v_2)(x, s)(u_1 - u_2)(x, s) dx ds \right|. \quad (\text{I.4.18})$$

Le résultat (I.4.12) est alors une conséquence de l'inégalité de Cauchy-Schwarz appliquée au membre de droite de (I.4.18).

Le lemme précédent et la définition faible (I.4.7) de v_λ permettent alors d'obtenir l'unicité recherchée pour la solution faible du problème (P_λ) . Ce résultat est énoncé dans le théorème suivant :

Théorème I.4.2.4 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient (u_1, v_1) et (u_2, v_2) deux paires de solution faible du problème (P_λ) définies par I.4.1.1, avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 . Alors, pour tout $T > 0$*

$$\text{pour presque tout } (x, t) \in \Omega \times (0, T), \quad \begin{cases} u_1 = u_2 \\ v_1 = v_2 \end{cases} \quad (\text{I.4.19})$$

Preuve du théorème I.4.2.4.

Comme les fonctions v_1 et v_2 possèdent la même condition initiale v_0 , la différence entre les équations (I.4.7.iii) écrites pour les deux solutions faibles (u_1, v_1) et (u_2, v_2) donne, pour tout $T > 0$, pour presque tout $(x, t) \in \Omega \times (0, T)$,

$$|(v_1 - v_2)(x, t)| \leq \lambda \int_0^t |u_1(x, \theta) - u_2(x, \theta)| d\theta.$$

Cette équation est multipliée par $|(v_1 - v_2)(x, t)|$ puis intégrée sur Ω , conduisant à, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \lambda \int_0^t \int_{\Omega} |(u_1 - u_2)(x, \theta)| |(v_1 - v_2)(x, t)| dx d\theta. \quad (\text{I.4.20})$$

L'inégalité de Cauchy Schwarz appliquée à la seconde intégrale du membre de droite de la relation (I.4.20) entraîne, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \int_0^t \|(u_1 - u_2)(., \theta)\|_{L^2(\Omega)} d\theta.$$

Appliquant une nouvelle fois l'inégalité de Cauchy Schwarz, cette dernière équation devient, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \sqrt{T} \|u_1 - u_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))}. \quad (\text{I.4.21})$$

Le résultat (I.4.12) du lemme I.4.2.3 et l'équation (I.4.21) impliquent, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \sqrt{T} \|v_1 - v_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))}.$$

Finalement, pour tout $T > 0$ et pour presque tout $t \in (0, T)$, l'inégalité suivante a été démontrée

$$\|(v_1 - v_2)(\cdot, t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \lambda^2 T \int_0^t \|(v_1 - v_2)(\cdot, \theta)\|_{L^2(\Omega)}^2 d\theta.$$

Le lemme de Gronwall (voir Dautray et Lions [DL88] page 672) utilisé avec la condition initiale $\|(v_1 - v_2)(\cdot, 0)\|_{L^2(\Omega)}^2 = \|v_0 - v_0\|_{L^2(\Omega)}^2 = 0$ prouvent la première égalité de (I.4.19). La seconde égalité découle alors du lemme I.4.2.3. Le théorème I.4.2.4 est donc prouvé.

I.4.3 Schémas de volumes finis

Comme il a déjà été évoqué précédemment, le problème de dissolution instantanée conduit à la présence d'un front de dissolution raide. La position de cette discontinuité est difficile à capter numériquement car elle requiert une fine discrétisation en espace comme en temps. Le choix de la méthode numérique retenue pour la résolution des problèmes de dissolution (P_λ) et (P_I) est aussi essentiel. La méthode des volumes finis a été sélectionnée ici pour sa simplicité et sa robustesse concernant l'approximation de lois de conservation non-linéaires (voir Eymard *et al.* [EGH00] et [EGHS98]). Elle présente en outre l'avantage de s'adapter facilement sur des maillages irréguliers comme ceux utilisés dans le chapitre I.3. La stabilité de la méthode des volumes finis préserve aussi des problèmes de divergence qui peuvent apparaître avec l'utilisation d'éléments finis de haut degré. Enfin, respectant localement une conservation de la masse sous forme faible, cette méthode satisfait les relations de Rankine-Hugoniot le long d'une frontière libre. Comme il a été montré dans le premier chapitre pour la dissolution instantanée, ces relations sont déterminantes pour assurer un bon positionnement du front de dissolution.

Pour leur problème de lixiviation des matrices cimentaires utilisées pour la solidification et le stockage des résidus de déchets, Moszkowicz *et al.* utilisent un schéma implicite de différences finis. Le système non-linéaire obtenu est alors résolu par une méthode de point fixe (voir [MMPS95, MPS96]). La méthode des éléments finis peut aussi être utilisée pour obtenir une solution approchée. Cependant, en présence d'un front de dissolution raide, une approximation avec des éléments finis de haut degré peut engendrer des oscillations et donc la divergence de la méthode (voir par exemple [CBZ90]). Ces problèmes peuvent néanmoins être évités avec des éléments finis de bas degrés et l'utilisation d'une technique de condensation de masse (voir par exemple [Zie77] page 535).

Cette section précise les solutions approchées du problème (P_λ) associée à la méthode des volumes finis adoptée. La première étape consiste à introduire une discrétisation en espace de type volume finis, la discrétisation en temps est quant à elle assurée par un schéma d'Euler.

I.4.3.1 Discrétisation en espace de volumes finis

La définition suivante détaille les conditions qui doivent être satisfaites par un maillage de volumes finis admissible du domaine Ω .

Définition I.4.3.1 $\mathcal{T}$ est un **maillage admissible de volumes finis** de Ω si et seulement si :

- (i) $\mathcal{T}$ est un ensemble d'ouverts disjoints inclus dans Ω tel que $\bigcup_{K \in \mathcal{T}} \overline{K} = \overline{\Omega}$,
- (ii) les éléments de $\mathcal{T}$ sont appelés les volumes de contrôle. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, $m(K)$ est la mesure du volume de contrôle K pour la mesure de Lebesgue de $\mathbb{R}^N$. Pour tout couple $(K, L) \in \mathcal{T}^2$ avec $K \neq L$, $e_{K,L} = \overline{K} \cap \overline{L}$ définit l'interface commune à K et L et qui appartient à un hyperplan de $\mathbb{R}^N$ n'intersectant ni K ni L . $m(e_{K,L})$ est alors la mesure de cet interface pour la mesure de Lebesgue de cet hyperplan. $\mathbf{n}_{K,L}$ est le vecteur unitaire à $e_{K,L}$ orienté de K vers L . L'ensemble des volumes de contrôle adjacent est noté $\mathcal{E} = \{(K, L) \in \mathcal{T}^2, K \neq L, m(e_{K,L}) \neq 0\}$, et pour tout $K \in \mathcal{T}$, $N(K) = \{L \in \mathcal{T}, (K, L) \in \mathcal{E}\}$ donne l'ensemble des voisins de K ,
- (iii) il existe $x_K \in K$, pour tout $K \in \mathcal{T}$, tel que :

$$\frac{x_L - x_K}{|x_L - x_K|} = \mathbf{n}_{K,L}, \text{ pour tout } (K, L) \in \mathcal{E}.$$

Soit $h = \text{taille}(\mathcal{T})$ le nombre strictement positif tel que $h = \sup_{K \in \mathcal{T}} \delta(K)$, où $\delta(K)$ est le diamètre du volume de contrôle K . De plus, $d_{K,L} = |x_L - x_K|$ représente la distance euclidienne entre les points x_K et x_L . Finalement, il est utile d'introduire la notation $\tau_{K,L} = \frac{m(e_{K,L})}{d_{K,L}}$.

I.4.3.2 Un schéma explicite de volumes finis

Soit $\mathcal{T}$ un maillage admissible et $k > 0$ un pas de temps. Le schéma explicite de volumes finis pour le problème (P_λ) est défini par les équations suivantes :

- une condition initiale donnée par, pour tout $K \in \mathcal{T}$,

$$\begin{cases} u_K^0 = \frac{1}{m(K)} \int_K u_0(x) dx, \\ v_K^0 = \frac{1}{m(K)} \int_K v_0(x) dx. \end{cases} \quad (\text{I.4.22})$$

- les équations discrètes, pour tout $K \in \mathcal{T}$, pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) = 0, \\ v_K^{n+1} = (v_K^n - k\lambda(U - u_K^{n+1}))^+. \end{cases} \quad (\text{I.4.23})$$

La première équation de (I.4.23) définit une unique valeur de $w_K^{n+1} = u_K^{n+1} + v_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$. De plus, la seconde équation de (I.4.23) implique que w_K^{n+1} est une fonction strictement croissante de u_K^{n+1} . Donc, pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$, il existe une unique valeur de u_K^{n+1} , et par la seconde équation de (I.4.23) une unique valeur de v_K^{n+1} . La première équation de (I.4.23) correspond formellement à une intégration de la première équation de (I.4.2) sur l'élément $K \times (nk, (n+1)k)$, avec une approximation explicite

et adaptée du flux à travers ∂K . La seconde équation de (I.4.23) correspond à l'intégration de la seconde équation de (I.4.2) avec une projection sur l'espace des fonctions positives. Au contraire de la seconde équation de (I.4.2), son expression discrétisée peut être utilisée pour décrire la dissolution comme la précipitation. Cependant, cette expression ne conduit à une approximation de la forme intégrale de (I.4.7.iii) seulement dans le cas de la dissolution. Le schéma numérique donné par (I.4.22, I.4.23) permet la construction de solutions approchées au problème (P_λ) , notées $u_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et $v_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}^+$ et définies par

$$\begin{cases} u_{\mathcal{T},k}(x, t) = u_K^n \\ v_{\mathcal{T},k}(x, t) = v_K^n \end{cases}, \text{ pour tout } x \in K \text{ et pour tout } t \in [nk, (n+1)k). \quad (\text{I.4.24})$$

Un autre schéma explicite est possible en substituant u_K^{n+1} par u_K^n dans la seconde équation de (I.4.23). Néanmoins, ce choix conduit à une condition de stabilité sur K dépendant du paramètre λ , alors que le choix adopté dans (I.4.23) autorise la même condition de stabilité sur k qu'en l'absence du terme de dissolution.

I.4.3.3 Un schéma implicite de volumes finis

Soit $\mathcal{T}$ un maillage admissible et $k > 0$ un pas de temps. Le schéma implicite de volumes finis pour le problème (P_λ) est défini par la même condition initiale (I.4.22) que pour le schéma explicite et pour tout $K \in \mathcal{T}$, pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = 0, \\ v_K^{n+1} = (v_K^n - k\lambda(U - u_K^{n+1}))^+. \end{cases} \quad (\text{I.4.25})$$

Ce schéma découle formellement de la même démarche que celle utilisée pour obtenir le schéma explicite. En particulier, la loi de dissolution est approximée de la même façon. La seule différence est issue de l'approximation implicite des flux à travers le bord ∂K . Le lemme suivant prouve l'existence et l'unicité de u_K^n et v_K^n pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$.

Lemme I.4.3.2 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient $T > 0$ un réel donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et k un pas de temps strictement positif.*

Alors, il existe une unique solution $(u_K^n, v_K^n)_{n \in \mathbb{N}, K \in \mathcal{T}}$ à (I.4.25).

Preuve du lemme I.4.3.2.

Soit $n \in \mathbb{N}$ fixé. L'unicité des solutions $(u_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ et $(v_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ du système (I.4.25) est d'abord montrée. Pour cela, $(\tilde{u}_K^{n+1}, \tilde{v}_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ est supposée être une autre paire de solution du système (I.4.25). La différence entre les premières équations de (I.4.25) satisfaites par les deux couples de solution permet d'écrire, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}}{k} + \frac{v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1}}{k} \right] + \left(\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) (u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}) \\ = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}). \end{cases} \quad (\text{I.4.26})$$

La même démarche pour les deuxièmes équations de (I.4.25) satisfaites par les deux couples de solution donne, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\min(k\lambda(u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}), 0) \leq v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1} \leq \max(k\lambda(u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}), 0). \quad (\text{I.4.27})$$

L'équation (I.4.27) utilise la propriété $\min(b, 0) \leq (a + b)^+ - (a)^+ \leq \max(b, 0)$ pour tout $(a, b) \in \mathbb{R}^2$. La combinaison des équations (I.4.26) et (I.4.27) entraîne, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) |u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}| + \frac{m(K)}{k} |v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1}| \\ = \left| \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}) \right| \leq \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} |u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}| \end{aligned}$$

Introduisant $M = \sup_{K \in \mathcal{T}} |u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}|$, il vient

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) M \leq \left(\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) M,$$

qui implique $M = 0$. Donc, $u_K^{n+1} = \tilde{u}_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$ et, grâce à (I.4.27), $v_K^{n+1} = \tilde{v}_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$.

La preuve d'existence des solutions $(u_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ et $(v_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ de l'équation (I.4.25) peut maintenant être entreprise. Cette démonstration repose sur une méthode de point fixe définie par :

$$\text{pour tout } K \in \mathcal{T}, \begin{cases} u_K^{n+1,0} = u_K^n \\ v_K^{n+1,0} = v_K^n \end{cases} \quad (\text{I.4.28})$$

et pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1,m+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1,m+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1,m} - u_K^{n+1,m+1}) = 0 \\ v_K^{n+1,m+1} = \left(v_K^n + k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - U) \right)^+ \end{cases} \quad (\text{I.4.29})$$

Soit ϕ la fonction croissante donnée par :

$$\phi(a) = \left(v_K^n - k\lambda(U - a) \right)^+, \text{ pour tout } a \in \mathbb{R}.$$

Les équations de (I.4.29) conduisent alors à, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) u_K^{n+1,m+1} + \frac{m(K)}{k} \phi(u_K^{n+1,m+1}) \\ = \frac{m(K)}{k} (u_K^n + \phi(U)) + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} u_L^{n+1,m}. \end{aligned}$$

Cette dernière équation définie, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$, une unique valeur de $u_K^{n+1,m+1}$ car la fonction ϕ est croissante. Alors, la deuxième équation de (I.4.29) donne l'existence d'une unique valeur de $v_K^{n+1,m+1}$ pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$.

Une propriété de contraction de la suite $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ doit maintenant être montrée pour prouver la convergence pour tout $K \in \mathcal{T}$, des suites $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$. Pour ce faire, la première équation de (I.4.29) prise à l'ordre m est soustraite à la même équation prise à l'ordre $m-1$. Il vient, pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $m \in \mathbb{N}^*$,

$$\left\{ \begin{array}{l} m(K) \frac{u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}}{k} + m(K) \frac{v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m}}{k} \\ + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}) = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1,m} - u_L^{n+1,m-1}). \end{array} \right. \quad (\text{I.4.30})$$

La même opération effectuée sur la deuxième équation de (I.4.29), entraîne, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}^*$

$$\min(k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}), 0) \leq v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m} \leq \max(k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}), 0). \quad (\text{I.4.31})$$

Les équations (I.4.30) et (I.4.31) impliquent alors, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}^*$,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) |u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}| + \frac{m(K)}{k} |v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m}| \\ \leq \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} |u_L^{n+1,m} - u_L^{n+1,m-1}|. \end{array} \right. \quad (\text{I.4.32})$$

Pour tout $K \in \mathcal{T}$, l'inégalité (I.4.32) fournit la propriété de contraction recherchée pour la suite $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, la convergence de cette dernière suite est démontrée. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, la convergence de la suite $(v_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ peut alors être déduite de la continuité de la fonction ϕ . Le passage à la limite dans les expressions (I.4.29) conclut alors le résultat d'existence des solutions $(u_K^n, v_K^n)_{n \in \mathbb{N}, K \in \mathcal{T}}$ de (I.4.25).

Comme pour le schéma explicite, le schéma implicite (I.4.22, I.4.25) autorise la construction de solutions approchées du problème (P_λ) notées encore $u_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et $v_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{\mathcal{T},k}(x, t) = u_K^{n+1} \\ v_{\mathcal{T},k}(x, t) = v_K^{n+1} \end{array} \right., \text{ pour tout } x \in K \text{ et pour tout } t \in [nk, (n+1)k). \quad (\text{I.4.33})$$

L'étude de la convergence du schéma numérique explicite est un peu plus délicate que pour le schéma implicite pour lequel il n'existe pas de condition de stabilité. Par conséquent seule la preuve de convergence des approximations explicites $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ vers la solution faible du problème (P_λ) est menée dans la suite du texte.

I.4.4 Estimations *a priori*

I.4.4.1 Estimations L^∞ pour $u_{\mathcal{T},k}$ et L^2 pour $v_{\mathcal{T},k}$.

Lemme I.4.4.1 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $k > 0$ un pas de temps donné. Si*

$$k \leq \frac{m(K)}{\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}}, \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T}, \quad (\text{I.4.34})$$

alors, pour tout $n \in \mathbb{N}$, la suite $(u_K^n)_{K \in \mathcal{T}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) vérifie

$$0 \leq u_K^n \leq U \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}, \quad (\text{I.4.35})$$

qui implique en particulier que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.24) satisfait

$$\|u_{\mathcal{T},k}\|_{L^\infty(\Omega \times (0,T))} \leq U \quad (\text{I.4.36})$$

Preuve du lemme I.4.4.1 Par l'hypothèse (I.4.1.iii), (I.4.35) est vraie pour $n = 0$. Supposons l'inégalité (I.4.35) satisfaite jusqu'à l'ordre n et montrons qu'elle est encore vraie à l'ordre $n + 1$. Soient $K \in \mathcal{T}$ et $n \in \mathbb{N}$, la seconde équation de (I.4.23) implique l'existence d'un réel $\alpha_K^n \in [0, 1]$ tel que,

$$\frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} = \alpha_K^n \lambda (u_K^{n+1} - U).$$

Avec cette relation, la première équation du schéma (I.4.23) peut être réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned} u_K^{n+1}(1 + k\lambda\alpha_K^n) &= u_K^n \left(1 - \frac{k}{m(K)} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}\right) + \\ &\quad \frac{k}{m(K)} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} u_L^n + k\lambda\alpha_K^n U. \end{aligned} \quad (\text{I.4.37})$$

La condition (I.4.34) assure alors la positivité de la quantité en facteur de u_K^n dans (I.4.37) et l'inégalité (I.4.35) est satisfaite à l'ordre $n + 1$. En conséquence de (I.4.35), l'expression de v_K^{n+1} dans la seconde équation de (I.4.23) implique que, pour tout $K \in \mathcal{T}$, la suite $(v_K^n)_{n \in \mathbb{N}}$ est décroissante. Les inégalités suivantes en découlent directement :

Lemme I.4.4.2 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $k > 0$ un pas de temps donné satisfaisant la condition (I.4.34).*

Alors, pour tout $n \in \mathbb{N}$, la suite $(v_K^n)_{K \in \mathcal{T}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) satisfait

$$0 \leq v_K^{n+1} \leq v_K^n \leq v_K^0 \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}, \quad (\text{I.4.38})$$

et

$$\sum_{n \in \mathbb{N}} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) |v_K^{n+1} - v_K^n| \leq \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)}. \quad (\text{I.4.39})$$

De plus, la fonction $v_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.24) satisfait

$$\|v_{\mathcal{T},k}\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \sqrt{T} \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \quad (\text{I.4.40})$$

Notons que les estimations L^∞ (I.4.36) et L^2 (I.4.40) restent valides pour les solutions approchées du schéma implicite (I.4.22, I.4.25) définies par (I.4.33). En effet, soit $n \in \mathbb{N}$ fixé, les équations (I.4.25) impliquent que pour tout $K \in \mathcal{T}$, il existe $\alpha_K^n \in [0, 1]$ tel que

$$\frac{m(K)}{k} (u_K^{n+1} - u_K^n) + \alpha_K^n m(K) \lambda (u_K^{n+1} - U) = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}). \quad (\text{I.4.41})$$

Soit $K \in \mathcal{T}$ tel que $u_K^{n+1} = \max_{L \in \mathcal{T}} (u_L^{n+1})$. Alors le membre de droite de (I.4.41) est négatif, de sorte que

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \alpha_K^n m(K) \lambda \right) u_K^{n+1} \leq \frac{m(K)}{k} u_K^n + \alpha_K^n m(K) \lambda U,$$

Une récurrence permet alors de montrer $\max_{L \in \mathcal{T}} (u_L^n) \leq U$, pour tout $n \in \mathbb{N}$.

Soit maintenant $K \in \mathcal{T}$ tel que $u_K^{n+1} = \min_{L \in \mathcal{T}} (u_L^{n+1})$. Alors le membre de droite de (I.4.41) est positif et

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \alpha_K^n m(K) \lambda \right) u_K^{n+1} \geq \frac{m(K)}{k} u_K^n + \alpha_K^n m(K) \lambda U,$$

qui conduit aussi par récurrence à $\min_{L \in \mathcal{T}} (u_L^n) \geq 0$, pour tout $n \in \mathbb{N}$. L'inégalité (I.4.35) est donc prouvée et la relation (I.4.36) en découle directement.

Les estimations (I.4.36) et (I.4.40) impliquent que pour toute suite de maillages admissibles et de pas de temps $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfaisant la relation (I.4.34), il existe $u \in L^\infty(\Omega \times (0, T))$ et $v \in L^2(\Omega \times (0, T))$ telles que une sous-suite extraite encore notée $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfasse, $(u_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers u pour la topologie faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$, $(v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers v pour la topologie faible de $L^2(\Omega \times (0, T))$.

Cependant une propriété de convergence plus forte que la convergence faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ est nécessaire pour montrer la convergence de $(v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ vers v_λ définie par (I.4.7.iii). La convergence forte de $(u_{\mathcal{T},k})$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u va être montrée à partir du théorème de Kolmogorov qui nécessite l'étude des translations en espace et temps de $(u_{\mathcal{T},k})$.

I.4.4.2 Estimation des translations en espace de la solution approchée $(u_{\mathcal{T},k})$

Lemme I.4.4.3 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1, $0 < k < T$ un pas de temps donné et $\alpha \in (0, 1)$ donné. Si la condition*

$$k \leq (1 - \alpha) \frac{m(K)}{\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}}, \text{ pour tout } K \in \mathcal{T}, \quad (\text{I.4.42})$$

est satisfaite, alors il existe $F_1 > 0$, qui dépend seulement de Ω , U , u_0 et v_0 tel que la suite $(u_K^n)_{K \in \mathcal{T}, n \in \mathbb{N}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) vérifie

$$\sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_K^n - u_L^n)^2 \leq \frac{F_1}{\alpha}, \quad (\text{I.4.43})$$

avec $[T/k] = \max\{n \in \mathbb{N} ; nk \leq T\}$.

Preuve du lemme I.4.4.3 Comme la condition (I.4.42) est plus restrictive que la condition (I.4.34), les résultats du lemme I.4.4.1 peuvent être utilisés, i.e. $0 \leq u_K^n \leq U$, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $n = 0, \dots, [T/k]$. La première équation de (I.4.23) est multipliée par ku_K^n puis sommée sur $n = 0, \dots, [T/k]$ et $K \in \mathcal{T}$. Il vient alors,

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) u_K^n + \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^n \\ + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.44})$$

où la propriété de conservativité du schéma a été utilisée sous la forme :

$$- \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) u_K^n = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2.$$

Utilisant l'égalité $2(u_K^{n+1} - u_K^n)u_K^n = (u_K^{n+1})^2 - (u_K^n)^2 - (u_K^{n+1} - u_K^n)^2$, l'équation (I.4.44) entraîne

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 + \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^n \\ + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \leq \frac{1}{2} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^0{}^2. \end{aligned} \quad (\text{I.4.45})$$

Dans le but d'obtenir une estimation du premier terme du membre de gauche de (I.4.45) en fonction de son troisième terme, la première équation de (I.4.23) est multipliée par $k(u_K^{n+1} - u_K^n)$. L'inégalité $2ab \leq (a^2 + b^2)$ implique alors

$$\begin{aligned} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 \leq \frac{1}{2m(K)} \left(k \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) \right)^2 + \frac{m(K)}{2} (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 \\ + m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) (v_K^{n+1} - v_K^n). \end{aligned} \quad (\text{I.4.46})$$

L'inégalité de Cauchy-Schwarz et la condition (I.4.42) utilisées dans (I.4.46) conduisent alors à :

$$\begin{aligned} \frac{m(K)}{2}(u_K^{n+1} - u_K^n)^2 &\leq (1 - \alpha) \frac{k}{2} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \\ &\quad + m(K)(u_K^{n+1} - u_K^n)(v_K^{n+1} - v_K^n) \end{aligned} \quad (\text{I.4.47})$$

L'inégalité (I.4.47) est maintenant introduite dans (I.4.45) pour donner

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 &\leq \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K)(v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^{n+1} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^0{}^2. \end{aligned} \quad (\text{I.4.48})$$

Les relations $k < T$, (I.4.35) et (I.4.39) entraînent alors

$$\frac{\alpha}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \leq U \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)} + \frac{1}{2} m(\Omega) \|u_0\|_{L^\infty(\Omega)}^2. \quad (\text{I.4.49})$$

Ce dernier résultat prouve (I.4.43) quand les sommes sur les éléments et leurs voisins sont remplacées par une somme sur les volumes de contrôles adjacents. Notons que la borne de (I.4.49) est indépendante du paramètre λ de la cinétique. Par la suite, l'inégalité (I.4.43) est utilisée pour obtenir l'estimation recherchée des translations en espace de $(u_{\mathcal{T},k})$.

Lemme I.4.4.4 *Sous les hypothèses du lemme I.4.4.3, il existe $F_1 > 0$, qui ne dépend que de Ω , U , u_0 et v_0 tel que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.22, I.4.23) et (I.4.24) vérifie*

$$\int_{\Omega_\xi \times (0,T)} (u_{\mathcal{T},k}(x + \xi, t) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt \leq |\xi|(|\xi| + 2h) \frac{F_1}{\alpha}, \quad (\text{I.4.50})$$

pour tout $\xi \in \mathbb{R}^N$, où $\Omega_\xi = \{x \in \Omega, [x + \xi, x] \subset \Omega\}$.

La preuve de ce lemme peut être déduite des résultats présentés dans [EGH00] ou [EGHS98].

I.4.4.3 Estimation des translations en temps de la solution approchée $(u_{\mathcal{T},k})$

Lemme I.4.4.5 *Sous les hypothèses du lemme I.4.4.3, il existe $F_1 > 0$ et $F_2 > 0$, qui ne dépendent que de Ω , U , u_0 et v_0 tels que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.22, I.4.23) et (I.4.24) satisfait*

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt \leq \tau(2 \frac{F_1}{\alpha} + F_2), \quad (\text{I.4.51})$$

pour tout $\tau \in (0, T)$.

Preuve du lemme I.4.4.5 Cette preuve est aussi assez proche de celle donnée dans [EGH00] ou [EGHS98]. Cependant, comme un nouveau terme associé à la cinétique de dissolution doit être considéré, cette preuve est reprise et adaptée. Soit $\tau \in (0, T)$ et $t \in (0, T - \tau)$, alors

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt = \int_0^{T-\tau} A(t) dt, \quad (\text{I.4.52})$$

avec, pour presque tout $t \in (0, T - \tau)$,

$$A(t) = \int_{\Omega} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))(u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t)) dx.$$

Utilisant la relation (I.4.24) et posant $n_0(t) = [t/k]$ et $n_1(t) = [(t + \tau)/k]$, il vient

$$A(t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)})(u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}), \quad (\text{I.4.53})$$

Il est alors utile d'introduire la fonction $\chi(m, s)$ définie, pour tout $(m, s) \in \mathbb{Z} \times \mathbb{R}$ par $\chi(m, s) = 1$ si $s < (m + 1)k \leq s + \tau$ sinon $\chi(m, s) = 0$. Avec cette fonction, (I.4.53) devient

$$A(t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}) \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n).$$

La première équation du schéma (I.4.23) est utilisée pour donner

$$A(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) \sum_{K \in \mathcal{T}} (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}) \left(k \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) + m(K) (v_K^n - v_K^{n+1}) \right).$$

La somme sur les volumes de contrôle et leur voisins est remplacée par une somme sur les volumes de contrôle adjacents :

$$A(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \left(\sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_K^{n_1(t)} - u_L^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)} + u_L^{n_0(t)}) (u_L^n - u_K^n) \right) + A_3(t),$$

avec $A_3(t)$ borné supérieurement, à l'aide de (I.4.35), par

$$A_3(t) \leq 2U \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^n - v_K^{n+1}). \quad (\text{I.4.54})$$

L'inégalité $2ab \leq a^2 + b^2$ est utilisée pour obtenir

$$A(t) \leq \frac{1}{2} A_0(t) + \frac{1}{2} A_1(t) + A_2(t) + A_3(t), \quad (\text{I.4.55})$$

avec,

$$A_0(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^{n_0(t)} - u_K^{n_0(t)})^2, \quad (\text{I.4.56})$$

$$A_1(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^{n_1(t)} - u_K^{n_1(t)})^2, \quad (\text{I.4.57})$$

$$A_2(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2. \quad (\text{I.4.58})$$

L'équation (I.4.56) implique

$$\int_0^{T-\tau} A_0(t) dt \leq \sum_{m=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^m - u_K^m)^2 \int_{mk}^{(m+1)k} \sum_{n \in \mathbb{N}} \chi(n, t) dt. \quad (\text{I.4.59})$$

Or, la définition de la fonction χ est équivalente à, pour tous $t \in \mathbb{R}^+$ et $n \in \mathbb{N}$, $\chi(n, t) = 1$ si $(n+1)k - \tau \leq t < (n+1)k$ sinon $\chi(n, t) = 0$. Cette propriété entraîne :

$$\int_{mk}^{(m+1)k} \sum_{n \in \mathbb{N}} \chi(n, t) dt \leq \sum_{n \in \mathbb{N}} \int_{(m-n-1)k+\tau}^{(m-n)k+\tau} \chi(-1, t - \tau) dt = \tau. \quad (\text{I.4.60})$$

Finalement, les inégalités (I.4.43) et (I.4.60) introduites dans (I.4.59), fournissent la majoration suivante

$$\int_0^{T-\tau} A_0(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.61})$$

Un résultat similaire est déduit pour le terme en A_1 :

$$\int_0^{T-\tau} A_1(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.62})$$

Le terme $\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt$ est maintenant étudiée en intégrant (I.4.58) de 0 à $T - \tau$:

$$\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt \leq \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt. \quad (\text{I.4.63})$$

L'intégrale figurant dans le membre de droite de l'inégalité (I.4.63) est majorable par

$$\int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt = \min(T - \tau, (n+1)k) - \max(0, (n+1)k - \tau) \leq \tau. \quad (\text{I.4.64})$$

Ainsi, les inégalités (I.4.43) et (I.4.64) sont introduites dans (I.4.63) pour donner

$$\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.65})$$

L'intégration du dernier terme en $A_3(t)$ entre 0 et $T - \tau$ conduit à

$$\int_0^{T-\tau} A_3(t) dt \leq 2U \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K)(v_K^n - v_K^{n+1}) \int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt, \quad (\text{I.4.66})$$

qui est majorable, à partir des inégalités (I.4.39) et (I.4.64), par

$$\int_0^{T-\tau} A_3(t) dt \leq \tau 2U \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)}. \quad (\text{I.4.67})$$

Le résultat (I.4.51) est donc prouvé en regroupant (I.4.52), (I.4.55), (I.4.61), (I.4.62), (I.4.65) et (I.4.67), et la borne supérieure obtenue est une nouvelle fois indépendante de λ .

I.4.5 Convergence du schéma

Deux résultats sont encore nécessaires avant de formuler le théorème de convergence pour les solutions approchées obtenues par le schéma explicite. Le premier résultat est une conséquence du théorème de Kolmogorov (voir [Bre93]) et est prouvé dans [EGH00]. Il permet l'obtention d'une propriété de convergence forte dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ pour $u_{\mathcal{T},k}$ à partir des estimations (I.4.36), (I.4.50) et (I.4.51).

Lemme I.4.5.1 *Soit $(f_m)_{m \in \mathbb{N}}$ une suite de fonctions de $L^2(\Omega \times (0, T))$ vérifiant*

1. *il existe $M_1 > 0$ tel que pour tout $m \in \mathbb{N}$, $\|f_m\|_{L^\infty(\Omega \times (0, T))} \leq M_1$,*
2. *il existe $M_2 > 0$ tel que pour tous $m \in \mathbb{N}$ et $\tau \in (0, T)$,*

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (f_m(x, t+\tau) - f_m(x, t))^2 dx dt \leq \tau M_2,$$

3. *il existe $M_3 > 0$ et une suite de réels strictement positifs $(h_m)_{m \in \mathbb{N}}$ avec $\lim_{m \rightarrow \infty} h_m = 0$ tels que pour tous $m \in \mathbb{N}$ et $\xi \in \mathbb{R}^N$,*

$$\int_{\Omega_\xi \times (0, T)} (f_m(x + \xi, t) - f_m(x, t))^2 dx dt \leq |\xi|(|\xi| + h_m) M_3,$$

avec $\Omega_\xi = \{x \in \Omega, [x + \xi, x] \subset \Omega\}$.

Alors, il existe une sous-suite de $(f_m)_{m \in \mathbb{N}}$ qui converge pour la topologie forte de $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers un élément de $L^2(0, T; H^1(\Omega))$.

Le second résultat est un théorème de densité pour la topologie de $H^1(\Omega \times (0, T))$ d'un sous espace $\mathcal{B}_T$ de $\mathcal{A}_T$ dans ce dernier. La preuve de ce théorème est assez technique car utilise des procédés de régularisation et de cartes locales. Elle est donc détaillée dans la dernière section de ce chapitre. La principale difficulté vient de la nécessité de construire une suite de

fonctions régulières qui respectent la nullité de la dérivée normale sur $\partial\Omega$.

Théorème I.4.5.2 Soient $T \in \mathbb{R}_+^*$ et Ω un ouvert borné de $\mathbb{R}^N$, à frontière $\partial\Omega = \Gamma$ régulière (au moins de classe C^2).

Alors, $\mathcal{B}_T = \left\{ \psi \in C^{2,1}(\overline{\Omega} \times [0, T]), \text{ avec } \frac{\partial\psi}{\partial n} = 0 \text{ sur } \Gamma \times [0, T], \text{ et } \psi(\cdot, T) = 0 \right\}$ est dense dans $\mathcal{A}_T = \{ \psi \in H^1(\Omega \times (0, T)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0 \}$ pour la topologie de $H^1(\Omega \times (0, T))$.

Le résultat principal de ce chapitre peut maintenant être énoncé :

Théorème I.4.5.3 Sous les hypothèses (I.4.1), et soient $T > 0$ et $\alpha \in (0, 1)$ donnés.

Alors, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe $h_0 > 0$ tel que pour tout $(\mathcal{T}, k)$ où

1. $\mathcal{T}$ est un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $h = \text{taille}(\mathcal{T}) \leq h_0$,
2. k est un pas de temps avec $0 < k < T$ vérifiant la condition (I.4.42) pour le maillage $\mathcal{T}$,
3. $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ sont données par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24), pour le maillage $\mathcal{T}$ et le pas de temps k ,

les inégalités suivantes sont satisfaites :

$$\begin{cases} \|u_{\mathcal{T},k} - u_\lambda\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \varepsilon, \\ \|v_{\mathcal{T},k} - v_\lambda\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \varepsilon, \end{cases} \quad (\text{I.4.68})$$

i.e. $(u_{\mathcal{T},k})$ et $(v_{\mathcal{T},k})$ convergent vers la solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) quand $h \rightarrow 0$.

Preuve du théorème I.4.5.3 Notons en premier lieu que la condition (I.4.42) assure la convergence de k vers zéro quand la taille du maillage $h = \text{taille}(\mathcal{T})$ converge vers zéro. L'estimation (I.4.40) et le lemme I.4.5.1 dont les hypothèses sont satisfaites avec les estimations (I.4.36), (I.4.50) et (I.4.51), impliquent que de toute suite de maillages et de pas de temps $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfaisant,

1. $\mathcal{T}_m$ est un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1, avec $h_m = \text{taille}(\mathcal{T}_m)$ et $\lim_{m \rightarrow \infty} h_m = 0$,
2. k_m est un pas de temps avec $0 < k_m < T$ vérifiant la condition (I.4.42) pour le maillage $\mathcal{T}_m$,
3. $(u_m)_{m \in \mathbb{N}} = (u_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_m)_{m \in \mathbb{N}} = (v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ sont les solutions approchées données par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24), pour le maillage $\mathcal{T}_m$ et le pas de temps k_m ,

il est possible d'extraire une sous-suite $(\mathcal{T}_{M(m)}, k_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ telle qu'il existe une fonction $u \in L^\infty(\Omega \times (0, T)) \cap L^2(0, T; H^1(\Omega))$ et $v \in L^2(\Omega \times (0, T))$ avec

- (i) $(u_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers u dans $L^2(\Omega \times (0, T))$,
- (ii) $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers v pour la topologie faible de $L^2(\Omega \times (0, T))$.

La preuve de convergence consiste à montrer que les fonctions u et v satisfont la définition I.4.1.1 d'une paire de solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) et que la suite $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v . Deux étapes assurent ces résultats. La première étape démontre que les fonctions u et v satisfont l'équation (I.4.7.ii) pour l'espace des fonctions tests $\mathcal{B}_T$ introduit dans le théorème I.4.5.2. Ce dernier théorème implique alors que les fonctions u et v satisfont l'équation (I.4.7.ii) avec le bon espace de fonctions tests. La seconde étape utilise la deuxième équation du schéma et la propriété de convergence forte de $(u_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ pour établir que la suite $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v défini par (I.4.7.iii) avec u_λ remplacé par u . Dès lors, (u, v) est une paire de solution faible du problème (P_λ) et l'unicité de cette solution faible assure la convergence des suites entières $(u_m)_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_m)_{m \in \mathbb{N}}$.

Soient $T > 0$, $m \in \mathbb{N}$, les notations $\mathcal{T} = \mathcal{T}_{M(m)}$, $h = h_{M(m)}$ et $k = k_{M(m)}$ et $\psi \in \mathcal{B}_T$. La première équation de (I.4.23) est multipliée par $k\psi(x_K, nk)$ puis sommée sur $n = 0, \dots, [T/k]$ et $K \in \mathcal{T}$. Il vient

$$T_{1m} + T_{2m} + T_{3m} = 0, \quad (\text{I.4.69})$$

avec,

$$\begin{aligned} T_{1m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) \psi(x_K, nk), \\ T_{2m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) \psi(x_K, nk), \\ T_{3m} &= - \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) \psi(x_K, nk). \end{aligned}$$

Etudions en premier lieu la limite de T_{1m} . Ce terme peut être réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} T_{1m} &= \sum_{n=1}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^n (\psi(x_K, (n-1)k) - \psi(x_K, nk)) \\ &\quad + \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) \left(u_K^{[T/k]+1} \psi(x_K, [T/k]k) - u_K^0 \psi(x_K, 0) \right). \end{aligned}$$

Si $k < T$ (ce qui est nécessairement vrai pour m grand), comme $0 \leq T - [T/k]k < k$ et $u_K^{[T/k]+1} < U$, il existe une constante $C_{1\psi} \geq 0$, qui ne dépend que de ψ , T et Ω telle que $|\psi(x_K, [T/k]k)| \leq C_{1\psi}k$. La convergence de $u_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et la convergence de $\sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^0 \psi(x_K, 0) \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ vers $u_0(\cdot) \psi(\cdot, 0)$ dans $L^1(\Omega)$ entraînent alors le résultat suivant :

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{1m} = - \int_0^T \int_{\Omega} u(x, t) \psi_t(x, t) dx dt - \int_{\Omega} u_0(x) \psi(x, 0) dx. \quad (\text{I.4.70})$$

La même démarche peut être adoptée pour le deuxième terme T_{2m} . La convergence faible de $v_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et la convergence de $\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \psi(x_K, 0) \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ vers $v_0(\cdot) \psi(\cdot, 0)$ dans $L^1(\Omega)$ conduisent à

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{2m} = - \int_0^T \int_{\Omega} v(x, t) \psi_t(x, t) dx dt - \int_{\Omega} v_0(x) \psi(x, 0) dx. \quad (\text{I.4.71})$$

Le dernier terme T_{3m} est réécrit sous la forme

$$T_{3m} = -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} m(e_{K,L}) (u_L^n - u_K^n) \frac{\psi(x_K, nk) - \psi(x_L, nk)}{d_{K,L}}. \quad (\text{I.4.72})$$

Il est alors utile d'introduire le terme T'_{3m} défini par

$$\begin{aligned} T'_{3m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \int_{nk}^{(n+1)k} \int_{\Omega} u_{\mathcal{T},k}(x, t) \Delta \psi(x, nk) dx dt \\ &= \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^n \int_K \Delta \psi(x, nk) dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} (u_K^n - u_L^n) \int_{e_{K,L}} \nabla \psi(\gamma, nk) \cdot \mathbf{n}_{K,L} d\gamma. \end{aligned}$$

La convergence forte de $u_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u assure la convergence de T'_{3m} vers $\int_0^T \int_{\Omega} u(x, t) \Delta \psi(x, t) dx dt$ quand $m \rightarrow \infty$. Il reste donc à montrer que la somme $T_{3m} + T'_{3m}$ tend vers zéro. Cette dernière vaut

$$T_{3m} + T'_{3m} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} m(e_{K,L}) (u_K^n - u_L^n) R_{K,L}^n, \quad (\text{I.4.73})$$

avec

$$R_{K,L}^n = \frac{1}{m(e_{K,L})} \int_{e_{K,L}} \nabla \psi(\gamma, nk) \cdot \mathbf{n}_{K,L} d\gamma - \frac{\psi(x_L, nk) - \psi(x_K, nk)}{d_{K,L}}.$$

La régularité de la fonction ψ et la propriété (iii) de la définition I.4.3.1 d'un maillage admissible $\mathcal{T}$ entraînent l'existence d'une constante $C_{\psi} \geq 0$ qui ne dépend que de ψ , telle que $|R_{K,L}^n| \leq C_{\psi} h$. L'estimation (I.4.43) permet de conclure que $T_{3m} + T'_{3m} \rightarrow 0$ quand $m \rightarrow \infty$, et donc que

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{3m} = \int_0^T \int_{\Omega} u(x, t) \Delta \psi(x, t) dx dt. \quad (\text{I.4.74})$$

Il est maintenant possible de passer à la limite dans l'équation (I.4.69) en utilisant les résultats (I.4.70), (I.4.71) et (I.4.74). Les limites u et v des suites $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ satisfont donc pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{B}_T$,

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} ([u(x, t) + v(x, t)] \psi_t(x, t) + u(x, t) \Delta \psi(x, t)) dx dt \\ + \int_{\Omega} [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) dx = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.75})$$

Comme $u \in L^2(0, T; H^1(\Omega))$, la formule de Green peut être appliquée au deuxième terme de l'intégrale portant sur $(0, T) \times \Omega$. Il vient, pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{B}_T$

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} ([u(x, t) + v(x, t)] \psi_t(x, t) - \nabla u(x, t) \nabla \psi(x, t)) dx dt \\ + \int_{\Omega} [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) dx = 0. \end{aligned} \quad (I.4.76)$$

Le théorème I.4.5.2, qui montre la densité des fonctions de $\mathcal{B}_T$ dans $\mathcal{A}_T$ pour la norme $H^1(\Omega \times (0, T))$, permet alors de conclure que les limites u et v satisfont la relation (I.4.7.ii) de la définition d'une solution faible du problème (P_{λ}) .

La deuxième étape prouvant la convergence forte de $v_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et que les limites u et v satisfont la relation (I.4.7.iii) peut maintenant débiter. La seconde équation de (I.4.23) et l'inégalité (I.4.35) du lemme I.4.4.1 permettent de réécrire v_K^n sous la forme

$$v_K^n = \left(v_K^0 - \lambda \sum_{i=1}^n k(U - u_K^i) \right)^+, \text{ pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}^*. \quad (I.4.77)$$

Donc, $v_{\mathcal{T},k}$ satisfait

$$v_{\mathcal{T},k}(x, t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{n=0}^{[T/k]} \left(v_K^0 - \lambda \sum_{i=1}^n k(U - u_K^i) \right)^+ \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \quad (I.4.78)$$

soit encore,

$$v_{\mathcal{T},k}(x, t) = \left(\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) - \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n k \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \right)^+$$

Or, $\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ converge vers $v_0(\cdot)$ pour presque tout x dans Ω .

Montrons maintenant que le second terme du membre de droite de l'équation précédente converge vers $\lambda \int_0^t (U - u(x, \tau)) d\tau$ pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. Ce terme est réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n k \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \\ = \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n \int_{ik}^{(i+1)k} \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] d\tau \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t), \\ = \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \int_k^{(n+1)k} (U - u_{\mathcal{T},k}(x, \tau)) d\tau \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t), \\ = \lambda \int_k^{([t/k]+1)k} (U - u_{\mathcal{T},k}(x, \tau)) d\tau. \end{aligned}$$

Cette dernière expression permet d'obtenir le résultat attendu car $u_{\mathcal{T},k}$ converge vers u pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. Donc, $v_{\mathcal{T},k}(x, t)$ converge vers

$$\left(v_0(x) - \lambda \int_0^t (U - u(x, \tau)) d\tau \right)^+, \quad (\text{I.4.79})$$

pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. En conséquence de l'estimation (I.4.40) et du théorème de convergence dominée de Lebesgue, $v_{\mathcal{T},k}(x, t)$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v défini par (I.4.79).

En conclusion, le couple de limites (u, v) constitue une paire (u_λ, v_λ) de solution faible du problème (P_λ) au sens de la définition I.4.1.1. L'unicité de cette solution faible assure alors la convergence de la suite complète $(u_{\mathcal{T},k}, v_{\mathcal{T},k})$.

Les estimations obtenues pour la preuve de convergence étant indépendantes de λ , il en est de même des estimations dans $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ de la solution faible u_λ du problème (P_λ) et de ces translations en temps. De plus, une donnée initiale v_0 dans $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ fournit une estimation dans $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ et indépendante de λ de la solution faible v_λ du problème (P_λ) . Alors, pour toute suite $\lambda \rightarrow 0$, il existe $u_I \in L^2(0, T; H^1(\Omega))$ et $v_I \in L^\infty(\Omega \times (0, T))$ telles que une sous-suite de la suite en λ satisfasse :

u_λ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u_I ,

v_λ converge vers v_I pour la topologie faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$.

Eymard *et al.* montrent dans [EGH⁺98a] que le couple de limites (u_I, v_I) est alors la solution faible du problème (P_I) de dissolution instantanée. En conclusion, le schéma de volumes finis donné par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24) peut aussi être utilisé quand $\lambda \rightarrow 0$ pour approcher les solutions du problème de dissolution instantanée (P_I) .

I.4.6 Preuve du théorème de densité I.4.5.2

Cette démonstration est longue car la technique de régularisation qui permet la construction d'une suite de fonctions régulières est mise en œuvre sur le domaine $\Omega \times (0, T)$. De plus, de façon à préserver la propriété $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ sur $\Gamma \times [0, T]$, les suites régularisantes ne peuvent pas être construites sur $\Omega \times (0, T)$ parce que le noyau régularisant de ce domaine n'assure pas la conservation de cette propriété.

Les notations suivantes sont introduites :

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_+^N &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, y_N > 0\}, \\ Q &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, |y'| < 1 \text{ et } |y_N| < 1\}, \\ Q(r) &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, |y'| < 1 \text{ et } |y_N| < r\}, \\ Q_+ &= Q \cap \mathbb{R}_+^N, \\ Q_0 &= \{y = (y', 0) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, |y'| < 1\}, \\ \gamma &= \{y \in \mathbb{R}^{N-1} \text{ avec } |y| < 1\}. \end{aligned}$$

I.4.6.1 Recouvrement de Ω par des ouverts

Ω étant un sous espace borné de $\mathbb{R}^N$ à frontière Γ de classe C^2 , il existe un recouvrement de Ω par un ensemble fini d'ouverts $\{\omega_m\}_{m=0}^M$ de $\mathbb{R}^N$ tels que

$$\overline{\omega_0} \subset \Omega, \quad \overline{\Omega} \subset \bigcup_{m=0}^M \omega_m, \quad \Gamma \subset \bigcup_{m=1}^M \omega_m. \quad (\text{I.4.80})$$

Soit $\Gamma_m = \Gamma \cap \omega_m$ pour tout $m = 1$ à M . Alors, la régularité de Γ entraîne l'existence, pour $m = 1$ à M , d'un difféomorphisme $\psi_m : \gamma \subset \mathbb{R}^{N-1} \rightarrow \Gamma_m \subset \mathbb{R}^N$ de classe C^2 qui paramètre la frontière de ω_m . De plus, les ouverts $\{\omega_m\}_{m=0}^M$ peuvent être choisis tels que les relations (I.4.80) soient satisfaites et pour $m = 1$ à M

$$\omega_m = \{x \in \mathbb{R}^N \text{ avec } d(x, \Gamma) < r_m \text{ et } \mathbb{P}_\Gamma(x) \in \Gamma_m\}.$$

avec $r_m > 0$ choisi tel qu'il existe un unique x_Γ vérifiant $\mathbb{P}_\Gamma(x) = x_\Gamma$ (i.e. x_Γ projection de x sur Γ) [Ned95]. Par exemple, en deux dimensions, r_m est l'inf des rayons de courbures associés à l'application ψ_m . Alors, pour tout $m = 1$ à M , il est possible de construire un difféomorphisme $\Phi_m : Q(r_m) \rightarrow \omega_m$ de classe C^2 tel que

$$\begin{aligned} \Phi_m : \quad Q(r_m) \subset \mathbb{R}^N &\rightarrow \omega_m \subset \mathbb{R}^N \\ y \in Q(r_m) &\rightarrow x = \Phi_m(y) \text{ tel que } x = \psi_m(y') - y_N \mathbf{n}(\psi_m(y')), \end{aligned}$$

avec $\mathbf{n}$ la normale unitaire sortante à Ω . L'unicité de la projection pour les éléments de ω_m et les propriétés de ψ_m assurent que l'application Φ_m est bijective et de classe C^2 . De plus, son application inverse Φ_m^{-1} est aussi de classe C^2 et est donnée par

$$\begin{aligned} \Phi_m^{-1} : \quad \omega_m \subset \mathbb{R}^N &\rightarrow Q(r_m) \subset \mathbb{R}^N \\ x &\rightarrow y = \Phi_m^{-1}(x) \in Q(r_m), \text{ tel que,} \\ &y' = \psi_m^{-1}(\mathbb{P}_\Gamma(x)) \text{ et } y_N = -\frac{(x - \mathbb{P}_\Gamma(x)) \cdot \mathbf{n}(\mathbb{P}_\Gamma(x))}{|x - \mathbb{P}_\Gamma(x)|} d(x, \Gamma). \end{aligned}$$

qui satisfait la propriété suivante

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Phi_m^{-1})_k(x) = 0, \text{ pour tout } x \in \Gamma_m \text{ et pour tout } k = 1, \dots, N-1, \quad (\text{I.4.81})$$

où $(\Phi_m^{-1})_k$ est la $k^{\text{ème}}$ composante de l'application Φ_m^{-1} pour $k = 1, \dots, N$.

Une nouvelle application, encore notée Φ_m , mais qui opère maintenant depuis Q vers ω_m peut être définie en composant l'application Φ_m avec une similitude de direction y_N et de rapport r_m . Donc, maintenant, $\Phi_m : Q \rightarrow \omega_m$ de classe C^2 et est telle que

$$\Phi_m(Q_+) = \omega_m \cap \Omega, \quad \Phi_m(Q_0) = \Gamma_m,$$

avec la relation (I.4.81) qui reste vraie.

I.4.6.2 Partition de l'unité

La partition de l'unité (voir par exemple [Ada75] page 51) donne l'existence des fonctions $\{\theta_m\}_{m=0}^M \in C_c^\infty(\omega_m)$ telles que

$$\sum_{m=0}^M \theta_m(x) = 1, \text{ sur } \overline{\Omega}. \quad (\text{I.4.82})$$

Il est aussi possible de supposer l'existence des fonctions β_0 et $\beta_T \in C^\infty([0, T])$ telles que (voir Dautray et Lions [DL88] page 572)

$$\begin{cases} \beta_0(t) + \beta_T(t) = 1, \text{ sur } [0, T], \\ 0 \leq \beta_0(t) \leq 1 \text{ et } 0 \leq \beta_T(t) \leq 1, \text{ sur } [0, T], \\ d(\text{supp } \{\beta_0\}, T) = d_0 > 0 \text{ et } d(\text{supp } \{\beta_T\}, 0) = d_T > 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.83})$$

Soit maintenant $u \in \mathcal{A}_T$, ou de façon équivalente, $u \in H^1(\Omega \times (0, T))$ avec $u(\cdot, T) = 0$. Montrons qu'il existe une suite $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ d'éléments de $\mathcal{B}_T$ telle que $u_i \rightarrow u$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$.

Les relations (I.4.82) et (I.4.83) permettent d'écrire u sous la forme

$$u(x, t) = \sum_{m=0}^M \underbrace{\beta_0(t)\theta_m(x)u(x, t)}_{u^{0,m}(x, t)} + \sum_{m=0}^M \underbrace{\beta_T(t)\theta_m(x)u(x, t)}_{u^{T,m}(x, t)}. \quad (\text{I.4.84})$$

Donc, pour tout $m = 0$ à M , $u^{0,m}$ et $u^{T,m}$ appartiennent à $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour tout $t \in [0, T]$ $\text{supp } \{u^{0,m}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_m$ (i.e. le support de $\{u^{0,m}(\cdot, t)\}$ est un compact $\subset \omega_m$) et $\text{supp } \{u^{T,m}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_m$. De plus, pour tout $x \in \Omega$ $d(\text{supp } \{u^{0,m}(x, \cdot)\}, T) \geq d_0$ et $d(\text{supp } \{u^{T,m}(x, \cdot)\}, 0) \geq d_T$.

I.4.6.3 Prolongement et régularisation de $u^{0,0}$

Soit $\widetilde{u^{0,0}}$ le prolongement de $u^{0,0}$ par zéro en dehors de Ω pour tout $t \in (0, T)$:

$$\widetilde{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} u^{0,0}(x, t) & \text{si } x \in \Omega \\ 0 & \text{si } x \in \mathbb{R}^N \setminus \Omega \end{cases} \text{ pour tout } t \in (0, T).$$

Alors $\widetilde{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (0, T))$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp } \{u^{0,0}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_0 \subset \Omega$. Soit maintenant $\overline{u^{0,0}}$ le prolongement de $\widetilde{u^{0,0}}$ par zéro pour tout $t > T$

$$\overline{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} \widetilde{u^{0,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t < T \\ 0 & \text{si } T < t \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Alors $\overline{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}_+)$ car pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $d(\text{supp } \{\widetilde{u^{0,0}}(x, \cdot)\}, T) \geq d_0$. $\overline{u^{0,0}}$ peut maintenant être prolongée par symétrie par rapport à la frontière $\{(x, 0) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$:

$$\widehat{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{0,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t \\ \overline{u^{0,0}}(x, -t) & \text{si } t < 0 \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

D'après Brezis ([Bre93] page 158), $\widehat{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $\text{supp } \{\widehat{u^{0,0}}\} \subset\subset \omega_0 \times (-T, T)$. La fonction $\widehat{u^{0,0}}$ va maintenant être régularisée en espace et en temps à l'aide du noyau régularisant $\rho \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ défini par

$$\rho(x, t) = C \begin{cases} e^{\frac{1}{|x|^2 + t^2 - 1}} & \text{si } |x|^2 + t^2 < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \text{ avec } C \text{ tel que, } \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho(x, t) dt dx = 1.$$

Une suite régularisante $\{\rho_i\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ avec $\rho_i(x, t) = i^{N+1} \rho(ix, it)$ est alors introduite. Cette suite permet la définition par convolution d'une autre suite $\{u_i^{0,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ par

$$u_i^{0,0}(x, t) = (\rho_i * \widehat{u^{0,0}})(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho_i(x - y, t - s) \widehat{u^{0,0}}(y, s) ds dy.$$

Selon Brezis ([Bre93] pages 71 et 151), $u_i^{0,0} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $u_i^{0,0} \rightarrow \widehat{u^{0,0}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$. De plus, si i est pris tel que $1/i \leq d(\text{supp } \{u^{0,0}\}, \partial(\omega_0 \times (-T, T)))/2$ alors $u_i^{0,0} \in C_c^\infty(\omega_0 \times (-T, T))$.

Ainsi, la suite $\{u_i^{0,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $u_i^{0,0}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{0,0}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour $i > N^{0,0}$, $\text{supp } \{u_i^{0,0}\} \subset\subset \omega_0 \times (-T, T)$.

I.4.6.4 Prolongement et régularisation de $u^{T,0}$

Soit $\widetilde{u^{T,0}}$ le prolongement de $u^{T,0}$ par zéro en dehors de Ω pour tout $t \in (0, T)$. Alors $\widetilde{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (0, T))$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp } \{u^{T,0}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_0 \subset \Omega$. Soit maintenant $\overline{u^{T,0}}$ le prolongement de $\widetilde{u^{T,0}}$ par zéro pour tout $t < 0$

$$\overline{u^{T,0}}(x, t) = \begin{cases} \widetilde{u^{T,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t < T \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Alors $\overline{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (-\infty, T))$ car pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $d(\text{supp } \{\overline{u^{T,0}}(x, \cdot)\}, 0) \geq d_T$. Soit enfin $\widehat{u^{T,0}}$ le prolongement anti-symétrique de $\overline{u^{T,0}}$ par rapport à la frontière $\{(x, T) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$

$$\widehat{u^{T,0}}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{T,0}}(x, t) & \text{si } t < T \\ -\overline{u^{T,0}}(x, 2T - t) & \text{si } t > T \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Ainsi, comme pour le prolongement symétrique, la fonction $\widehat{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $\text{supp } \{\widehat{u^{T,0}}\} \subset\subset \omega_0 \times (0, 2T)$. La suite $\{u_i^{T,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ est alors définie par $u_i^{T,0}(x, t) = (\rho_i * \widehat{u^{T,0}})(x, t)$. Cette nouvelle suite vérifie bien $u_i^{T,0}(x, T) = 0$ pour tout $x \in \mathbb{R}^N$, car,

$$u_i^{T,0}(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{-\infty}^T \overline{u^{T,0}}(y, s) (\rho_i(x - y, t - s) - \rho_i(x - y, t + s - 2T)) ds dy.$$

Donc la parité de ρ implique

$$u_i^{T,0}(x, T) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{-\infty}^T \overline{u^{T,0}}(y, s) (\rho_i(x - y, T - s) - \rho_i(x - y, s - T)) ds dy = 0.$$

La suite $u_i^{T,0} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $u_i^{T,0} \rightarrow \widehat{u^{T,0}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ (Brezis [Bre93]). De plus, pour i tel que $1/i \leq d(\text{supp}\{u^{T,0}\}, \partial(\omega_0 \times (0, 2T)))/2$ alors $u_i^{T,0} \in C_c^\infty(\omega_0 \times (0, 2T))$.

En résumé, la suite $\{u_i^{T,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $u_i^{T,0}|_{\Omega \times (0,T)} \rightarrow u^{T,0}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$. De plus, pour $i > N^{T,0}$, $\text{supp}\{u_i^{T,0}\} \subset \subset \omega_0 \times (-T, T)$ et pour tout $x \in \Omega$, $u_i^{T,0}(x, T) = 0$.

I.4.6.5 Transport de $u^{0,m}$ sur Q et prolongement à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

Soit $\overline{u^{0,m}}$ la restriction de $u^{0,m}$ à $(\omega_m \cap \Omega) \times (0, T)$. Alors $\overline{u^{0,m}} \in H^1((\omega_m \cap \Omega) \times (0, T))$. Cette fonction $\overline{u^{0,m}}(\cdot, t)$ est transportée sur Q_+ pour tout $t \in (0, T)$ à l'aide de l'application Φ_m :

$$v^{0,m}(y, t) = \overline{u^{0,m}}(\Phi_m(y), t), \text{ pour presque tout } y \in Q_+ \text{ et pour tout } t \in (0, T). \quad (\text{I.4.85})$$

Alors, d'après Brezis ([Bre93] page 156), $v^{0,m} \in H^1(Q_+ \times (0, T))$ du fait de $\overline{u^{0,m}} \in H^1((\omega_m \cap \Omega) \times (0, T))$ et de la régularité de Φ_m . Soit maintenant $\widetilde{v^{0,m}}$ le prolongement de $v^{0,m}$ par symétrie à $Q \times (0, T)$: pour presque tout $y \in Q$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\widetilde{v^{0,m}}(y, t) = \begin{cases} v^m((y', y_N), t) & \text{si } y_N > 0 \\ v^m((y', -y_N), t) & \text{si } y_N < 0 \end{cases} \quad (\text{I.4.86})$$

Selon Brezis ([Bre93] page 158), $\widetilde{v^{0,m}} \in H^1(Q \times (0, T))$ et pour presque tout $y \in Q$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\frac{\partial \widetilde{v^{0,m}}}{\partial y_N}(y, t) = \begin{cases} + \frac{\partial v^m}{\partial y_N}((y', y_N), t) & \text{si } y_N > 0 \\ - \frac{\partial v^m}{\partial y_N}((y', -y_N), t) & \text{si } y_N < 0 \end{cases} \quad (\text{I.4.87})$$

De plus, pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp}\{\widetilde{v^{0,m}}(\cdot, t)\} \subset \subset Q$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp}\{u^{0,m}(\cdot, t)\} \subset \subset \omega_m$ et Φ_m régulière. $\widetilde{v^{0,m}}$ est maintenant prolongé par zéro dans $\mathbb{R}^N \times (0, T)$. Comme pour $\widetilde{u^{0,0}}$, ce dernier prolongement est étendu par zéro pour tout $t > T$ puis par symétrie par rapport au bord $\{(x, 0) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$. Ce nouveau prolongement est noté $\overline{v^{0,m}}$ et vérifie $\overline{v^{0,m}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ avec $\text{supp}\{\overline{v^{0,m}}\} \subset \subset Q \times (-T, T)$. Finalement, d'après la relation (I.4.87), $\overline{v^{0,m}}$ satisfait pour presque tout $((y', y_N), t) \in \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

$$\frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((y', y_N), t) = - \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((y', -y_N), t). \quad (\text{I.4.88})$$

I.4.6.6 Régularisation sur $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

Soit la nouvelle suite $\{v_i^{0,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ définie par $v_i^{0,m}(y, t) = (\rho_i * \overline{v^{0,m}})(y, t)$.

Alors, $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $v_i^{0,m} \rightarrow \overline{v^{0,m}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ [Bre93]. De plus, pour i tel que $1/i \leq d(\text{supp}\{\overline{v^{0,m}}\}, \partial(Q \times (-T, T)))/2$ alors $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(Q \times (-T, T))$. En outre, la dérivée normale de $v_i^{0,m}$ s'annule aux points pour lesquels $y_N = 0$ et pour tout $t \in \mathbb{R}$. En effet, comme $\overline{v^{0,m}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$, il vient d'après Brezis ([Bre93] page 69)

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}(y, t) = \left(\rho_i * \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N} \right)(y, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho_i(y - z, t - s) \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}(z, s) ds dz. \quad (\text{I.4.89})$$

Donc, utilisant (I.4.88),

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', y_N), t) = \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}^{N-1}} \int_0^{+\infty} G((z', z_N), s) dz_N dz' ds. \quad (\text{I.4.90})$$

avec

$$G((z', z_N), s) = \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((z', z_N), s) \left[\rho_i((y' - z', y_N - z_N), t - s) - \rho_i((y' - z', y_N + z_N), t - s) \right]$$

Donc, pour tous les points de $Q_0 \times \mathbb{R}$, il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', 0), t) &= \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}^{N-1}} \int_0^{+\infty} \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((z', z_N), s) \\ &\quad \left[\rho_i((y' - z', -z_N), t - s) - \rho_i((y' - z', z_N), t - s) \right] dz_N dz' ds, \end{aligned}$$

qui conduit, avec la parité de ρ , à

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', 0), t) = 0. \quad (\text{I.4.91})$$

En résumé, la suite $\{v_i^{0,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((\cdot, 0), \cdot) = 0$, $v_i^{0,m}|_{Q_+ \times (0, T)} \rightarrow v^{0,m}$ dans $H^1(Q_+ \times (0, T))$ et pour $i > N^{0,m}$, $\text{supp}\{v_i^{0,m}\} \subset \subset Q \times (-T, T)$.

I.4.6.7 Retour sur ω_m en conservant la nullité de la dérivée normale

Soit $i > N^{0,m}$, alors $v_i^{0,m}|_{Q \times \mathbb{R}}$ est rapportée sur $\omega_m \times \mathbb{R}$ à l'aide de Φ_m^{-1} par

$$w_i^{0,m}(x, t) = v_i^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t), \text{ pour tout } x \in \omega_m \text{ et pour tout } t \in \mathbb{R}. \quad (\text{I.4.92})$$

Alors $w_i^{0,m} \in C_c^{2,\infty}(\omega_m \times (-T, T))$ car $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(Q \times (-T, T))$ et l'application Φ_m^{-1} est régulière (au moins de classe C^2). De plus, si $u_i^{0,m}$ est le prolongement par zéro de $w_i^{0,m}$ à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$ alors $u_i^{0,m} \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ avec $\text{supp}\{u_i^{0,m}\} \subset \subset \omega_m \times (-T, T)$. Enfin, $u_i^{0,m}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{0,m}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$, car pour tout $t \in (0, T)$

$$u^{0,m}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{0,m}} = v^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t) & \text{pour tout } x \in \Omega \cap \omega_m, \\ 0 & \text{pour tout } x \in \Omega \setminus \omega_m. \end{cases} \quad (\text{I.4.93})$$

Calculons maintenant la dérivée normale de $u_i^{0,m}$ pour un point $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$,

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = \sum_{j=1}^N \frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) n_j(x). \quad (\text{I.4.94})$$

Or, pour tout $x \in \Gamma_m$,

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \frac{\partial w_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x_j} [v_i^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t)], \quad (\text{I.4.95})$$

qui conduit à

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial x_j}(x). \quad (\text{I.4.96})$$

Les équations (I.4.94) et (I.4.96) entraînent

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) &= \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \sum_{j=1}^N n_j(x) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial x_j}(x) \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial \mathbf{n}}(x). \end{aligned} \quad (\text{I.4.97})$$

Finalement, les relations (I.4.81), (I.4.91) et (I.4.97) assurent que pour tout $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = 0. \quad (\text{I.4.98})$$

I.4.6.8 Cas de $u^{T,m}$

Pour cette fonction, les mêmes étapes I.4.6.5, I.4.6.6 et I.4.6.7 que pour $u^{0,m}$ sont appliquées. La différence vient du fait que, comme pour $u^{T,0}$, un prolongement par zéro pour tout $t < 0$ est d'abord effectué et est suivi d'un prolongement anti-symétrique par rapport au bord $\{(x, T) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$. Ainsi, une suite $\{u_i^{T,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*, i > N^{T,m}}$ telle que $u_i^{T,m} \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ est construite et satisfait $\text{supp } \{u_i^{T,m}\} \subset \subset \omega_m \times (0, 2T)$ et pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $u_i^{T,m}(x, T) = 0$. De plus, $u_i^{T,m}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{T,m}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour tout $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$,

$$\frac{\partial u_i^{T,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = 0.$$

I.4.6.9 Conclusion

En conclusion, il est possible de bâtir une suite $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}_*, i > \max\{N^{0,0}, N^{T,0}, \dots, N^{0,M}, N^{T,M}\}}$ par

$$u_i(x, t) = \sum_{m=0}^M \left(u_i^{0,m} + u_i^{T,m} \right), \quad (\text{I.4.99})$$

telle que $u_i \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$, $u_i(\cdot, T) = 0$, $\frac{\partial u_i}{\partial \mathbf{n}}(x_\Gamma, \cdot) = 0$, et $u_i|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ car

$$\begin{aligned} \|u_i - u\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} &= \left\| \sum_{m=0}^M \left(u_i^{0,m} - u^{0,m} + u_i^{T,m} - u^{T,m} \right) \right\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} \\ &\leq \sum_{m=0}^M \left(\|u_i^{0,m} - u^{0,m}\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} + \|u_i^{T,m} - u^{T,m}\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} \right) \end{aligned}$$

Chapitre I.5

Diffusion et sorption des ions chlorures

De nombreuses structures du Génie civil sont exposées au sel. Il s'agit par exemple du sel marin dans le cas des ouvrages situés en bord de mer et des sels de déverglaçage en environnement routier. Dans le cadre de cette partie sur les milieux poreux saturés, les applications visées par ce chapitre concernent plus particulièrement les structures en béton immergées en mer. Dans ces conditions, les ions chlorures pénètrent dans les matériaux cimentaires par diffusion en phase liquide. Lorsqu'ils atteignent les armatures métalliques de l'ouvrage en proportion significative, les ions chlorures favorisent le développement de la corrosion [Hau67, PT82], fragilisant ainsi la structure. Comme dans le cas de la dissolution des matériaux cimentaires, il est alors important de disposer de modèles prédictifs fiables permettant une meilleure connaissance de la zone du matériau touchée par le sel. En outre, de tels modèles peuvent être utilisés pour caractériser le coefficient de diffusion du chlorure dans les matériaux du génie civil à partir d'expériences réalisées en laboratoire. Ce coefficient de diffusion constitue en effet un indicateur de durabilité important pour les matériaux cimentaires.

Ce chapitre étudie plus particulièrement le couplage entre la sorption des ions chlorures dans les matériaux cimentaires et le transport diffusif de ces ions dans la solution interstitielle saturant le milieu poreux. La modélisation de ces phénomènes est semblable à celle développée dans les chapitres précédents. Dans le cas de la lixiviation, l'espèce chimique permettant le suivi de la dégradation chimique des bétons est le calcium. Dans ce chapitre, l'attaque des matériaux cimentaires par le sel est étudiée à partir des ions chlorures. Ces ions peuvent être présents dans les matériaux du Génie civil sous une forme dite "libre", qui s'applique aux ions présents en solution et libres de se déplacer (sous l'effet de leur diffusion ou du mouvement global de la phase liquide). Ces ions chlorures libres sont le plus souvent associés à des chlorures dits "fixés" et considérés comme faisant partie de la phase solide du milieu poreux. Dans le cas de la lixiviation étudié précédemment, l'interaction entre le calcium en solution et sous forme solide était régie par une loi de dissolution. En ce qui concerne les chlorures, l'interaction entre ses formes libre et fixée est décrite par une isotherme de fixation qui caractérise la sorption des ions chlorures. Le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich conduit, comme dans le cas de la dissolution instantanée, à un problème dégénéré dans les zones du matériau où la concentration en chlorure est initialement nulle. Cependant, le front de chlorures qui en résulte est moins marqué que les fronts de dissolution constatés dans les chapitres précédents.

Comme il a déjà été signalé précédemment, le coefficient de diffusion des ions chlorures en milieu poreux saturé constitue un indicateur de durabilité important pour les matériaux du Génie civil. Différentes méthodes permettant d'en évaluer sa valeur sont présentées dans la section suivante. La deuxième section rappelle les éléments d'une modélisation des transferts diffusifs avec fixation des ions chlorures à la phase solide du milieu poreux. Une attention particulière est portée sur la résolution numérique de cette équation dans le cas d'une isotherme de Freundlich qui peut conduire à certains problèmes numériques. Enfin, un exemple d'application est présenté dans la dernière section à partir des résultats d'une expérience de diffusion rapportée dans la littérature.

I.5.1 Mesure d'un coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion des ions chlorures dans les matériaux poreux cimentaires peut être caractérisé par plusieurs méthodes. Ces dernières sont généralement regroupées en trois catégories : méthodes en régime permanent, méthode en régime transitoire et méthodes accélérées sous champ électrique.

I.5.1.1 Méthodes en régime permanent

Les méthodes en régime permanent sont les plus anciennes. Elles consistent à imposer un gradient de concentration entre les deux faces d'une éprouvette¹. Deux possibilités sont alors envisageables selon que les solutions amont et aval soient renouvelées ou pas.

- en l'absence de renouvellement des solutions au cours du temps : soient c_1 la concentration en chlorure dans la cellule amont et c_2 la concentration mesurée dans la cellule aval. Cussler (voir [Cus97] page 23) donne, par application de la seconde loi de Fick à chaque cellule, l'expression du coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}$ du matériau en fonction de la différence de concentrations dans chaque cellule :

$$\mathcal{D} = \frac{L}{At} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \ln \left(\frac{c_1^0 - c_2^0}{c_1 - c_2} \right) \quad (\text{I.5.1})$$

avec L la longueur de l'échantillon testé, A l'aire de la surface traversée par diffusion, t le temps, V_1 et V_2 les volumes respectifs des compartiments amont et aval et c_1^0 et c_2^0 les concentrations initiales respectivement des cellules amont et aval. Dans la plupart des expériences, le volume du compartiment amont est grand devant le volume du compartiment aval (*i.e.* $V_1 \gg V_2$) de sorte que la concentration de la cellule amont est supposée constante (*i.e.* $c_1 \simeq c_1^0$). Si en outre la concentration initiale du compartiment aval est prise nulle (*i.e.* $c_2^0 = 0$), l'équation (I.5.1) se réécrit sous la forme :

$$\frac{c_2}{c_1} \simeq 1 - \exp \left(- \frac{A\mathcal{D}}{LV_2} t \right) \quad (\text{I.5.2})$$

1. Cette méthode peut être vue comme l'analogue de la mesure de la perméabilité d'un matériau poreux.

Un développement limité à l'ordre un pour des temps t grands fournit alors une expression du coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}$ sous la forme :

$$\mathcal{D} \simeq \frac{c_2 L V_2}{c_1 A t} \quad (\text{I.5.3})$$

Le régime permanent correspond à la gamme de temps pendant laquelle la concentration en chlorure dans la cellule aval varie linéairement en fonction du temps. L'expression (I.5.3) permet ainsi le calcul du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans les matériaux cimentaires (voir Page *et al.* [PST81] et MacDonald et Northwood [MN95]). Cette technique est aussi décrite de façon critique par Chatterji et Kawamura dans [CK91] et Marchand *et al.* dans [MGD95] page 60.

- avec un renouvellement des solutions amont et aval au cours du temps : ce deuxième cas conduit à un gradient de concentration constant entre les deux extrémités de l'échantillon. La valeur mesurée au cours du test est la quantité Q d'ions chlorures traversant l'échantillon par unité de surface. Lorsqu'un régime permanent est atteint, la variation ΔQ de la quantité d'ions chlorures sortant par unité de surface devient proportionnelle à la variation de temps Δt et au coefficient de diffusion. En particulier, pour un coefficient de diffusion indépendant de la concentration en chlorure, une cellule amont à la concentration c_1 , une cellule aval de concentration nulle et un échantillon de longueur L , le coefficient de diffusion effectif se calcule par l'expression :

$$\mathcal{D} = \frac{L \Delta Q}{c_1 \Delta t} \quad (\text{I.5.4})$$

Bigas [Big94] donne les expressions asymptotiques du débit de chlorure sortant de l'échantillon par unité de surface et de temps lorsque les interactions des ions chlorures libres avec la phase solide sont nulles ou linéaires. En l'absence d'interaction, cette expression permet en même temps que la mesure du coefficient de diffusion la mesure de la porosité. Si cette dernière est déjà connue et pour des interactions linéaires, il est possible d'identifier à partir du résultat de l'expérience de diffusion un terme d'interaction relié au coefficient de partage de l'isotherme linéaire. La présence d'interactions non-linéaires empêche l'utilisation d'une solution analytique de l'équation de diffusion dans la recherche de l'expression du débit de chlorure sortant de l'échantillon par unité de surface et de temps. De fait, pour traiter le cas des isothermes de Freundlich et de Langmuir, Bigas utilise les résultats obtenus pour l'isotherme linéaire et définit ensuite une équivalence avec les autres isothermes qui lui permet d'évaluer leur coefficient à partir d'une mesure de diffusion [Big94, BLO96].

Les méthodes de mesure sur cellule de diffusion en régime permanent présentent l'intérêt de ne pas être affectées par la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire. Cependant, ces mesures en régime stationnaire supposent généralement le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures constant dans le matériau. En outre, du fait de transfert lent dans les matériaux cimentaires peu perméables, l'établissement d'un régime permanent peut être très long conduisant à des temps d'expérience importants. Cette dernière limitation constitue l'inconvénient principal de cette méthode. En conséquence, de nombreux auteurs se sont dirigés vers des mesures de coefficient de diffusion en régime transitoire.

I.5.1.2 Méthodes en régime transitoire

Ces méthodes reposent sur la détermination expérimentale d'un profil en concentration en chlorures libres ou totaux dans le matériau à un instant donné avant le régime permanent. Les expériences consistent le plus souvent à mettre un échantillon cylindrique saturé en contact avec une solution à base de chlorure de sodium de concentration connue. Le mode de calcul du coefficient de diffusion diffère alors suivant l'existence et le type de l'isotherme d'interaction.

- En l'absence de fixation ou pour une isotherme d'interaction linéaire, l'évolution de la concentration en chlorures libres ou totaux dans le matériau est décrite par une équation de diffusion linéaire. Sans interaction, le coefficient de diffusion apparaissant dans cette équation est le coefficient de diffusion effectif des chlorures, alors que pour une isotherme linéaire, il s'agit d'un coefficient de diffusion apparent. L'utilisation d'une équation de diffusion linéaire dans le cas d'un milieu semi-infini permet ainsi la caractérisation de ce coefficient de diffusion (effectif ou apparent) à partir de la solution analytique basée sur la fonction erreur [MM94, BBCR96], ou de son approximation [BBRCC97, Car98]. Ces méthodes fournissent de bonnes estimations des coefficients de diffusion effectifs ou apparents dans des temps d'essais raisonnables. Cependant, le cas où les interactions entre les chlorures libres et fixés ne sont plus linéaires ne peut pas être traité directement en l'absence de solution analytique.

- Dans le cas des isothermes d'interaction non-linéaires de Freundlich ou de Langmuir, une modélisation numérique peut pallier à l'absence de solution analytique. Pour une isotherme de Langmuir, Sergi *et al.* [SYP92] montrent que les profils expérimentaux en chlorure peuvent être restitués avec une plus grande précision qu'avec une isotherme linéaire. Ces auteurs utilisent pour la restitution des résultats expérimentaux la résolution par la méthode des différences finies d'une équation de diffusion non-linéaire. Cette méthode comme les précédentes suppose le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures indépendant de la concentration en chlorure. Cette hypothèse n'est plus nécessaire dans la méthode proposée par Francy qui étudie dans [Fra98] la dépendance en concentration en chlorure du coefficient de diffusion de ces ions dans des mortiers. Sa méthode repose sur la mesure en régime transitoire d'un profil en concentration totale en chlorure. L'interaction étant supposée instantanée, Francy en déduit le profil en concentration en chlorures libres pour une isotherme de Freundlich. Le changement de variable de Boltzmann ($y = x/\sqrt{t}$) permet alors à cet auteur d'exprimer le coefficient de diffusion des ions chlorures comme fonction de leur concentration en solution sous la forme (pour une concentration initiale en chlorure nulle dans le matériau) :

$$\mathcal{D}_{Cl}(\rho_f) = -\frac{1}{2\rho'_f(y)} \int_0^{\rho_t} y d\rho_t \quad (I.5.5)$$

avec ρ_f la concentration massique en ions chlorures libres, ρ_t la concentration massique totale en chlorures et $\mathcal{D}_{Cl}$ le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans le matériau. Les profils expérimentaux reproduits en fonction de la variable de Boltzmann permettent alors la détermination de $\mathcal{D}_{Cl}$ en fonction de ρ_f selon la relation (I.5.5). Cette méthode est en fait la même que celle utilisée par Daïan ([Daï86] page 254) pour déterminer la diffusivité hydrique de matériaux cimentaires en fonction de leur teneur en eau. Les résultats de Francy mettent

en évidence une dépendance importante du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures en fonction de la concentration en ions chlorures libres.

I.5.1.3 Méthodes accélérées sous champ électrique

Malgré le gain de temps significatif consécutif à une mesure en régime transitoire, ces expériences peuvent encore paraître longues et certains auteurs ont cherché à raccourcir leur durée en travaillant sous champ électrique. Le principe de la méthode consiste à imposer une différence de concentration en chlorure entre les deux extrémités d'un échantillon et à accélérer le transport des chlorures par une différence de potentiel électrique entre les deux compartiments amont et aval. La détermination du coefficient de diffusion effectif repose alors sur les équations de Nernst-Planck (voir équation (A.32) de l'annexe A) et diffère suivant qu'un régime stationnaire soit atteint ou pas. Dans la plupart des cas, le transport par migration électrique est supposé dominant devant le transport diffusif permettant ainsi une simplification des équations de Nernst-Planck. Le lecteur intéressé par ces méthodes pourra consulter par exemple la référence [MGD95] .

La modélisation des transferts des ions chlorures en milieu poreux saturé avec prise en compte d'une isotherme de fixation linéaire et non-linéaire est rappelée dans la section suivante.

I.5.2 Modélisation de la diffusion des ions chlorures avec fixation instantanée

A l'échelle macroscopique, la conservation de la masse des chlorures libres présents en solution peut être décrite par une équation de la forme (voir par exemple [SD91, Big94]) :

$$\phi \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial \rho_b}{\partial t} - \text{div}(\phi D_{Cl} \text{grad } \rho_f) = 0 \quad (I.5.6)$$

avec ρ_f la masse volumique des chlorures libres en solution par rapport au volume occupé par la phase liquide (kg/m^3) et ρ_b la masse volumique des chlorures fixés à la matrice solide par rapport au volume occupé par la phase solide (kg/m^3). De plus, ϕ est la porosité totale du matériau et D_{Cl} le coefficient de diffusion des ions chlorures dans la solution interstitielle saturant le milieu poreux. Le produit $\mathcal{D}_{Cl} = \phi D_{Cl}$ est le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau. Le deuxième terme de (I.5.6) représente les échanges de chlorure qui ont lieu entre la phase liquide sous forme de chlorures libres et la phase solide sous forme de chlorures fixés. Le dernier terme de (I.5.6) rend quant à lui compte du mouvement diffusif des ions chlorures dans la solution interstitielle selon la loi de Fick. En l'absence de différence de pressions de la phase liquide entre les extrémités du matériau, cette dernière est supposée immobile conduisant à une absence de transport convectif des chlorures dans l'équation (I.5.6).

L'équation (I.5.6) est proche de l'équation (I.2.3) introduite dans le chapitre I.2 sur la dissolution. Il s'agit maintenant de préciser les lois d'état caractérisant l'équilibre entre les ions chlorures libres et fixés.

I.5.2.1 Fixation des ions chlorures

L'équilibre entre les chlorures libres et fixés peut être décrit par différentes expressions. Une revue complète de ces expressions est proposée par Travis et Etnier dans [TE81]. Dans le cas des matériaux cimentaires, l'équilibre de fixation des chlorures est le plus souvent décrit par les isothermes linéaire, de Freundlich et de Langmuir. L'isotherme linéaire relie les concentrations en chlorure fixé et libre par une équation de la forme :

$$\rho_b = K \rho_f \quad (\text{I.5.7})$$

Le coefficient K est sans dimension et est souvent qualifié de coefficient de partage. Cette expression ne traduit cependant pas le ralentissement du processus de sorption avec l'augmentation de la concentration en soluté. Ce phénomène peut être pris en compte avec l'isotherme non-linéaire de Freundlich donnée par :

$$\rho_b = f(\rho_f) = \rho_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_0} \right)^\gamma \quad (\text{I.5.8})$$

où ρ_s est la masse volumique réelle du squelette solide du milieu poreux (*i.e.* définie par rapport au volume de la phase solide) et possède la même dimension que ρ_f et ρ_b . $\rho_0 > 0$ et $\gamma \in (0, 1)$ sont les paramètres de l'isotherme de Freundlich. Les isothermes linéaire et de Freundlich ne rendent pas compte de l'apparition d'un seuil lorsque la concentration en soluté atteint des valeurs importantes. L'isotherme non-linéaire de Langmuir permet une bonne restitution de ce phénomène, avec une expression de la forme (voir par exemple van Duijn et Knabner [vDK92])

$$\rho_b = \rho_{eq} \frac{\alpha \rho_f}{1 + \alpha \rho_f} \quad (\text{I.5.9})$$

où ρ_{eq} (exprimé en kg/m^3) est la quantité maximale de soluté qui peut être fixé par la matrice solide et α (exprimé en m^3/kg) est un coefficient qui s'interprète comme l'intensité de la force de liaison retenant le soluté adsorbé à la surface de la matrice [TE81].

Francy [Fra98] décrit les mécanismes d'interaction des chlorures avec les gels de CSH et les aluminates présents dans les matériaux cimentaires et qui conduisent à la fixation des ions chlorures. Cette fixation peut être modélisée à l'équilibre par une isotherme de Freundlich qui est bien adaptée pour les matériaux à base cimentaire. La connaissance des paramètres de l'isotherme (I.5.8) est donc essentielle pour modéliser les transferts des ions chlorures en milieu poreux. Ces paramètres sont le plus souvent obtenus en cherchant la meilleure restitution de points expérimentaux d'une isotherme. Ces points expérimentaux s'obtiennent quant à eux par immersion d'un échantillon de matériau dans une solution saline de concentration initiale connue. La mesure de la concentration en chlorure, lorsque l'équilibre est atteint, permet d'en déduire la masse volumique de chlorure fixé. Lors de ces expériences, le temps de stabilisation de la concentration en chlorure en solution est assez court devant le temps de diffusion dans les matériaux à base cimentaire [Fra98]. L'hypothèse d'un équilibre instantané décrit par l'expression (I.5.8) est donc admise pour la modélisation des transferts des chlorures en milieu poreux saturé par une phase liquide immobile.

I.5.2.2 Existence d'un front de pénétration des chlorures

Partant de l'équation (I.5.6), deux formes d'équations sont intéressantes à faire apparaître. La première forme considère la masse volumique de chlorures libres comme inconnue principale et s'écrit :

$$(\phi + (1 - \phi)\rho_b'(\rho_f))\frac{\partial \rho_f}{\partial t} - \text{div}(\phi D_{Cl} \text{grad} \rho_f) = 0 \quad (\text{I.5.10})$$

Sans d'autres hypothèses, la simplification de cette équation ne peut pas être menée plus loin. De fait, de nombreux auteurs considèrent une fixation linéaire décrite par (I.5.7) pour laquelle l'équation (I.5.10) devient :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} - \text{div}(D_a \text{grad} \rho_f) = 0 \quad (\text{I.5.11})$$

avec,

$$D_a = D_{Cl} \frac{1}{1 + r_0} \text{ et } r_0 = \frac{(1 - \phi)}{\phi} K \quad (\text{I.5.12})$$

Pour un coefficient de diffusion des ions chlorures libres D_{Cl} constant, l'équation (I.5.11) est une équation de diffusion linéaire dont le nouveau coefficient de diffusion D_a est qualifié de coefficient de diffusion apparent puisqu'il inclut les effets de l'interaction liquide-solide. Lorsque l'isotherme n'est pas linéaire, une telle équation n'est plus possible et il est préférable de travailler avec la concentration totale en chlorure ρ_t définie par :

$$\rho_t = \phi \rho_f + (1 - \phi)\rho_b \quad (\text{I.5.13})$$

Avec cette nouvelle variable, l'équation (I.5.6) se réécrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} - \text{div}(D_t(\rho_t) \text{grad} \rho_t) = 0 \quad \text{avec} \quad D_t(\rho_t) = \phi D_{Cl} \rho_f'(\rho_t) \quad (\text{I.5.14})$$

En particulier, pour une isotherme linéaire, le coefficient de diffusion D_t de cette équation est identique au coefficient de diffusion apparent D_a de l'équation (I.5.11). Par la suite, le coefficient de diffusion D_t est aussi qualifié de coefficient de diffusion apparent. Dans le cas d'une isotherme de Langmuir (I.5.9), le coefficient de diffusion D_t prend la forme :

$$D_t(\rho_f) = D_{Cl} \frac{(1 + \alpha \rho_f)^2}{(1 + \alpha \rho_f)^2 + r_1} \quad \text{avec} \quad r_1 = \frac{(1 - \phi)}{\phi} \alpha \rho_{eq} \quad (\text{I.5.15})$$

Quand la concentration totale en ions chlorures en solution tend vers zéro, le coefficient de diffusion D_t devient identique au coefficient de diffusion apparent D_a de l'équation (I.5.12) lorsque le coefficient de partage K est donné par $K = \alpha \rho_{eq}$. Dans le cas de l'isotherme de Freundlich (I.5.8), le coefficient de diffusion D_t est donné par :

$$D_t(\rho_f) = D_{Cl} \frac{\rho_f^{1-\gamma}}{\rho_f^{1-\gamma} + r} \quad \text{avec} \quad r = \frac{(1 - \phi)}{\phi} \gamma \rho_s \rho_0^{-\gamma} \quad (\text{I.5.16})$$

Notons que les expressions des coefficients de diffusion (I.5.12), (I.5.15) et (I.5.16) mettent en évidence le ralentissement de la pénétration des ions chlorures dans le matériau par rapport au cas sans fixation. Ce ralentissement se traduit dans les expressions précédentes

par un coefficient de diffusion apparent plus faible que le coefficient de diffusion D_{Cl} . Dans le cas des isothermes linéaire et de Langmuir, ces coefficients de diffusion restent strictement positifs lorsque la concentration totale en ions chlorures ou la concentration en ions chlorures libres tend vers zéro. Au contraire, dans le cas de l'isotherme de Freundlich, le coefficient de diffusion apparent s'annule quand la concentration en chlorure libre tend vers zéro (voir équation (I.5.16) avec $\gamma \in (0, 1)$). L'annulation du coefficient de diffusion et donc l'arrêt de la diffusion peuvent s'interpréter à partir de la capacité de fixation des ions chlorures à faible concentration. Cette capacité de fixation s'écrit sous la forme :

$$\frac{1 - \phi}{\phi} \frac{d\rho_b}{d\rho_f} = r \rho_f^{\gamma-1} \quad (\text{I.5.17})$$

Cette capacité est infinie pour une concentration en chlorure nulle, de sorte que le processus de fixation des ions chlorures empêche la diffusion des ions chlorures libres lorsque la concentration en chlorure tend vers zéro [MC99].

L'équation (I.5.14) est donc uniformément parabolique dans toutes les régions de l'espace où la concentration en soluté est strictement positive. Cependant, elle devient dégénérée au voisinage d'une concentration nulle (voir [Aro75, Hor90, KvD90]). Dans le cas d'un matériau avec une concentration initiale en chlorure nulle, une frontière libre apparaît lors de la mise en contact du milieu avec une solution à base de chlorure (voir figure I.5.1). Cette frontière libre progresse à vitesse finie et sépare la zone encore non touchée par la diffusion des chlorures d'une zone où les chlorures sont déjà présents sous forme libre en solution et sous forme fixée. Cependant, contrairement au problème de diffusion-dissolution traité dans les chapitres précédents, la frontière libre liée au problème de diffusion-sorption est moins marquée. En particulier, la concentration en chlorure libre satisfait les propriétés suivantes à la position de la frontière libre (voir [vDGD97]) :

$$\rho_f = 0, \quad \frac{\partial \rho_f}{\partial n} = 0.$$

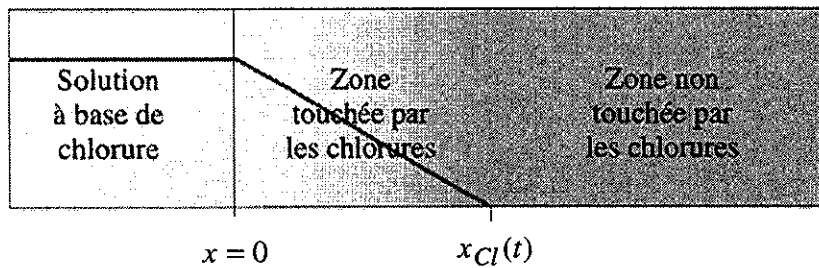


FIG. I.5.1 – Front de pénétration des chlorures dans un matériau initialement sans chlorure.

Introduisant l'expression (I.5.8) de l'isotherme de Freundlich dans (I.5.6), il vient :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + r \frac{\partial \rho_f^\gamma}{\partial t} - \text{div} (D_{Cl} \text{grad } \rho_f) = 0. \quad (\text{I.5.18})$$

Effectuant les changements de variables $c = r^{-1/(1-\gamma)}\rho_f$ et $s = D_{Cl}t$, l'équation (I.5.18) devient :

$$\frac{\partial}{\partial s}(c + c^\gamma) - \Delta c = 0. \quad (I.5.19)$$

L'étude mathématique de ce problème est réalisée par de nombreux auteurs. Elle peut par exemple être menée à partir d'un schéma numérique de volumes finis comme c'est le cas dans [EGH98b, EGHS98, Gut98]. Barrett et Knabner [BK95, BK98] étudient aussi ce problème où ils considèrent en plus le transport convectif du soluté en phase liquide et les effets d'une cinétique de sorption du premier ordre. Leur étude est basée sur une approximation par éléments finis d'un problème avec régularisation linéaire de l'isotherme de sorption de Freundlich dans l'intervalle $(0, \epsilon^{\gamma/(1-\gamma)})$. Barrett et Knabner montrent les convergences quand ϵ tend vers zéro des solutions approchées des problèmes instantané et non-instantané ainsi que la convergence de ce dernier vers le cas instantané quand le paramètre de la cinétique tend vers l'infini. Van Duijn *et al.* [vDKvdZ93, vDGD97] étudient le comportement aux temps grands des solutions de l'équation (I.5.19) avec un terme de transport convectif.

Le cas unidimensionnel d'un milieu semi-infini ($x > 0$) permet d'explicitier davantage la position du front de pénétration des ions chlorures. Dans ces conditions, l'équation (I.5.18) se réécrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + r \frac{\partial \rho_f^\gamma}{\partial t} - D_{Cl} \frac{\partial^2 \rho_f}{\partial x^2} = 0. \quad (I.5.20)$$

Cette équation peut être complétée par les conditions à la limite et initiale suivantes :

$$\rho_f(0, t) = \rho_l \text{ pour tout } t > 0 \text{ et } \rho_f(x, 0) = 0 \text{ pour tout } x \geq 0 \quad (I.5.21)$$

où ρ_l est la concentration massique (kg/m^3) en ions chlorures de la solution à base de chlorure en contact avec le matériau. La première des conditions (I.5.21) correspond par exemple au cas d'une structure en béton immergée en mer. La seconde condition rend quant à elle compte de l'absence de chlorure dans l'état initial du matériau. Une analyse dimensionnelle des équations (I.5.20-I.5.21) révèle que la solution de ce système est de la forme :

$$\frac{\rho_f}{\rho_l} = g(y, \bar{r}, \gamma) \quad (I.5.22)$$

où les deux premiers arguments de la fonction g sont définis par

$$y = \frac{x}{\sqrt{D_{Cl}t}}, \quad \bar{r} = \frac{1-\phi}{\phi} \gamma \frac{\rho_s}{\rho_l} \left(\frac{\rho_l}{\rho_0} \right)^\gamma. \quad (I.5.23)$$

Ces nouvelles variables peuvent être introduites dans le système d'équations (I.5.20-I.5.21) pour montrer que la fonction g définie par (I.5.22) satisfait l'équation différentielle ordinaire suivante :

$$y (1 + \bar{r} g^{\gamma-1}) \frac{dg}{dy} + 2 \frac{d^2 g}{dy^2} = 0, \quad g(0) = 1 \text{ et } g(\infty) = 0. \quad (I.5.24)$$

La position du front de pénétration des ions chlorures satisfait alors :

$$x_{Cl}(t) = \delta \sqrt{D_{Cl}t} \quad (I.5.25)$$

avec $\delta = \inf\{y > 0 \text{ tels que } g(y, \bar{r}, \gamma) = 0\}$. Par conséquent, dans un cas unidimensionnel, la distance de pénétration des ions chlorures dans un milieu poreux saturé peut être étudiée à partir de la seule résolution de l'équation différentielle (I.5.24). Cette résolution permet le calcul de l'invariant δ gérant la position du front de pénétration des ions chlorures et qui est indépendant du coefficient de diffusion D_{Cl} . Finalement, si ce coefficient de diffusion est connu, il est possible de prévoir la profondeur de matériau affectée par les chlorures. Dans le cas contraire, une estimation du coefficient de diffusion D_{Cl} peut être obtenue à partir de la donnée expérimentale du front de pénétration des ions chlorures dans le milieu poreux.

I.5.3 Résolution numérique par volumes finis

Cette section présente différentes approches numériques qui peuvent être utilisées dans la recherche d'une solution approchée des équations (I.5.6, I.5.8) par une méthode de volumes finis. La première idée consiste à retenir comme variable d'état du système la concentration en chlorure en solution ρ_f . Le schéma numérique correspondant est alors donné par (voir [EGH98b, Gut98]) :

$$m(K) \left[\phi \frac{c_K^{n+1} - c_K^n}{k} + (1 - \phi) \frac{f(c_K^{n+1}) - f(c_K^n)}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1} - c_K^{n+1}) = 0 \quad (I.5.26)$$

Les notations introduites dans l'équation (I.5.26) sont détaillées dans le chapitre I.4. Rappelons uniquement que k est le pas de temps, L un volume de contrôle voisin de K et c_K^n l'approximation de ρ_f sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Dans le cas unidimensionnel étudié par la suite, $m(K)$ désigne la longueur de l'élément K et $\tau_{K,L}$ l'inverse de la distance entre les centres de deux éléments voisins. La mise en œuvre informatique de ce schéma pose certains problèmes lorsque le système d'équations non-linéaires constitué par les équations (I.5.26) pour tous les éléments du maillage est résolu par la méthode de Newton-Raphson. En effet, cette méthode nécessite en particulier le calcul de la dérivée de la fonction f donnée par (I.5.8). Cependant, comme $\gamma \in (0, 1)$, il vient :

$$\lim_{\rho_f \rightarrow 0} f'(\rho_f) = \lim_{\rho_f \rightarrow 0} \gamma \frac{\rho_s}{\rho_0} \left(\frac{\rho_f}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = +\infty$$

Le cas d'une concentration en chlorure libre nulle apparaît dans l'exemple suivant et ne peut par conséquent pas être résolu à partir de la méthode de Newton-Raphson. Van Duijn *et al.* [vDGD97] proposent alors d'utiliser une méthode de point fixe de Picard pour trouver la solution du système non-linéaire. Le point fixe suivant peut ainsi être utilisé :

- condition initiale : pour tous les éléments K du maillage,

$$c_K^{n+1,0} = c_K^n, \quad (I.5.27)$$

- suite en m : pour tous les éléments K du maillage et pour tous les $m \in \mathbb{N}$,

$$\phi m(K) \frac{c_K^{n+1,m+1} - c_K^n}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^n)}{k} - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1,m} - c_K^{n+1,m+1}) = 0. \quad (\text{I.5.28})$$

L'équation (I.5.28) se réécrit sous la forme :

$$\left(\phi \frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} \right) c_K^{n+1,m+1} + (1 - \phi) \frac{m(K)}{k} f(c_K^{n+1,m+1}) = \phi \frac{m(K)}{k} c_K^n + (1 - \phi) \frac{m(K)}{k} f(c_K^n) + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} c_L^{n+1,m} \quad (\text{I.5.29})$$

La fonction f étant croissante, il existe une unique valeur de $c_K^{n+1,m+1}$. Cependant cette valeur ne peut pas être déterminée directement et nécessite de nouveau le recours à une résolution numérique. La méthode de Newton ne pouvant toujours pas être utilisée, la méthode de la False Position (voir [PTVF92] page 354) permet par exemple une bonne détermination de $c_K^{n+1,m+1}$. Il reste à montrer que la méthode de point fixe converge vers l'équation (I.5.26) pour tous les éléments du maillage. Pour cela, une propriété de contraction de la suite $\{c_K^{n+1,m}\}_{m \in \mathbb{N}}$ définie par les équations (I.5.27, I.5.28) peut être montrée en étudiant la différence des équations (I.5.28) aux ordres m et $m - 1$:

$$\phi m(K) \frac{c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^{n+1,m})}{k} + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}) = \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1,m} - c_L^{n+1,m-1}) \quad (\text{I.5.30})$$

En tenant compte du fait que $f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^{n+1,m})$ est de même signe que $c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}$ car la fonction f est strictement croissante, il vient

$$\left(m(K) \frac{\phi}{k} + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} \right) |c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}| \leq \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} |c_L^{n+1,m} - c_L^{n+1,m-1}|$$

Cette inégalité fournit, pour tous les éléments du maillage, la propriété de contraction recherchée pour la suite $\{c_K^{n+1,m}\}_{m \in \mathbb{N}}$. La méthode de point fixe (I.5.27, I.5.28) a été programmée. Elle demande cependant des temps de calcul assez longs dus à l'utilisation d'un petit pas de temps afin de limiter la diffusion numérique. En outre, elle fait appel à une méthode itérative pour la résolution de l'équation (I.5.29). Une autre méthode plus performante a donc été recherchée.

Une autre idée consiste à utiliser comme inconnue principale la concentration totale en chlorure ρ_t définie par (I.5.13). Introduisant l'expression de la masse volumique de chlorures fixés ρ_b donnée par (I.5.8) dans l'expression de la concentration totale en chlorure, il vient :

$$\rho_t = \phi \rho_f + (1 - \phi) f(\rho_f) = \bar{f}(\rho_f) \quad (\text{I.5.31})$$

La résolution numérique requiert l'expression de ρ_f comme une fonction de ρ_t . Compte tenu du fait que la fonction $\bar{f}$ est strictement croissante, l'expression (I.5.31) implique bien, pour chaque valeur de ρ_t , une unique valeur de $\rho_f = h(\rho_t)$. Un schéma numérique de la forme de celui proposé par Eymard *et al.* dans [EGHS98] est alors envisageable :

$$m(K) \frac{w_K^{n+1} - w_K^n}{k} - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (h(w_L^{n+1}) - h(w_K^{n+1})) = 0, \quad (\text{I.5.32})$$

avec w_K^n l'approximation de ρ_t sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Au contraire du cas du schéma (I.5.26), la méthode de Newton-Raphson peut maintenant être utilisée puisque :

$$\lim_{\rho_t \rightarrow 0} h'(\rho_t) = \lim_{\rho_t \rightarrow 0} (\phi + \phi r h(\rho_t)^{\gamma-1})^{-1} = 0 \quad (\text{I.5.33})$$

Le schéma numérique donné par (I.5.32) permet donc l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson pour la résolution du système d'équations non-linéaires. Cependant, la fonction h ne pouvant pas être déterminée explicitement, l'inversion de l'équation (I.5.31) doit encore se faire avec une méthode itérative.

La meilleure solution consiste en fait à utiliser comme variable d'état l'inconnue ρ_b puisque la fonction f donnée par (I.5.8) est directement inversible sous la forme :

$$\rho_f = \rho_0 \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{1/\gamma} = q(\rho_b) \quad (\text{I.5.34})$$

Avec cette variable, un schéma de volumes finis intermédiaire aux schémas (I.5.26) et (I.5.32) et permettant la résolution numérique des équations (I.5.6, I.5.8) est :

$$\begin{aligned} \phi m(K) \frac{q(s_K^{n+1}) - q(s_K^n)}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{s_K^{n+1} - s_K^n}{k} \\ - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (q(s_L^{n+1}) - q(s_K^{n+1})) = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.5.35})$$

avec s_K^n l'approximation de ρ_b sur le volume de contrôle K et dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Le calcul de la dérivée de la fonction q en zéro ne pose aucun problème puisque :

$$q'(\rho_b) = \frac{1}{\gamma} \frac{\rho_0}{\rho_s} \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

et que l'exposant $(1-\gamma)/\gamma$ reste strictement positif. Le schéma numérique donné par (I.5.35) est donc optimal dans le sens où il permet l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson et qu'il ne nécessite aucune résolution d'équation non-linéaire intermédiaire. Il est donc retenu pour l'application présentée dans la section suivante.

I.5.4 Exemple d'application

L'expérience modélisée consiste à mettre une face d'un échantillon cylindrique au contact d'une solution à base de chlorure de sodium, l'autre face étant au contact d'une solution sans chlorure. La cellule de diffusion utilisée pour sa réalisation est représentée sur la figure I.5.2. Les solutions amont et aval sont renouvelées fréquemment afin d'assurer des conditions aux limites constantes au cours de l'essai. Au départ de l'expérience, les échantillons sont saturés par leur solution interstitielle. L'expérience est réalisée de façon à assurer une diffusion unidirectionnelle des chlorures selon la hauteur de l'échantillon.

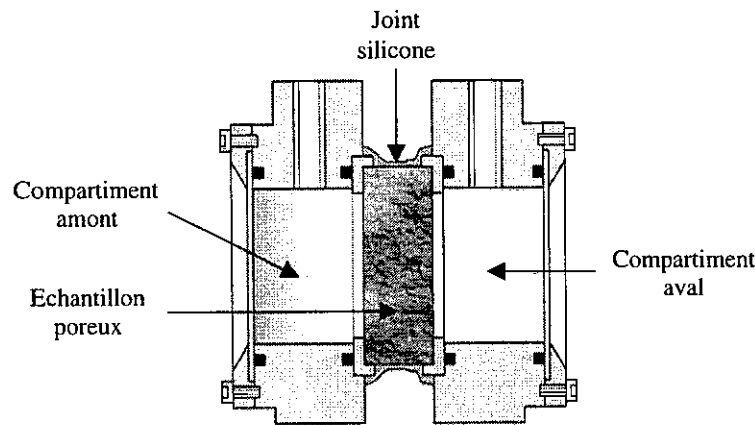


FIG. I.5.2 – Cellule de diffusion d'après Francy [Fra98].

L'expérience modélisée a été réalisée par Francy [Fra98]. Le matériau placé au centre de la cellule de diffusion est un mortier (M1-N) dit normal de rapport eau sur ciment (E/C) égal à 0.5. La porosité ϕ du matériau est de 0.12 et sa masse volumique réelle ρ_s de 2522 kg/m³. Les paramètres ρ_0 et γ de l'isotherme de Freundlich (I.5.8) du matériau sont donnés par Francy :

$$\rho_0 = 1.38 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^3 \quad \gamma = 0.55. \quad (\text{I.5.36})$$

Les points expérimentaux de l'isotherme de Freundlich et la courbe continue déduite de l'équation (I.5.8) et des valeurs des paramètres (I.5.36) de cette isotherme sont représentés sur la figure I.5.3.

L'échantillon testé possède une hauteur de 1.15 cm et le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau est $\mathcal{D}_{Cl} = 2.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ soit $D_{Cl} = 1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. La concentration en chlorures libres dans la cellule amont (*i.e.* ρ_l) est fixée à 20 kg/m³ alors que la concentration de la cellule aval est maintenue à zéro. Ces conditions aux limites ont été prises en compte dans le schéma numérique (I.5.35) afin de réaliser une simulation de la progression du front de pénétration des ions chlorures. La figure I.5.4 reproduit les profils en concentration en chlorures totaux mesurés par Francy après 1, 7 et 32 jours de diffusion et les prédictions numériques obtenues aux mêmes échéances.

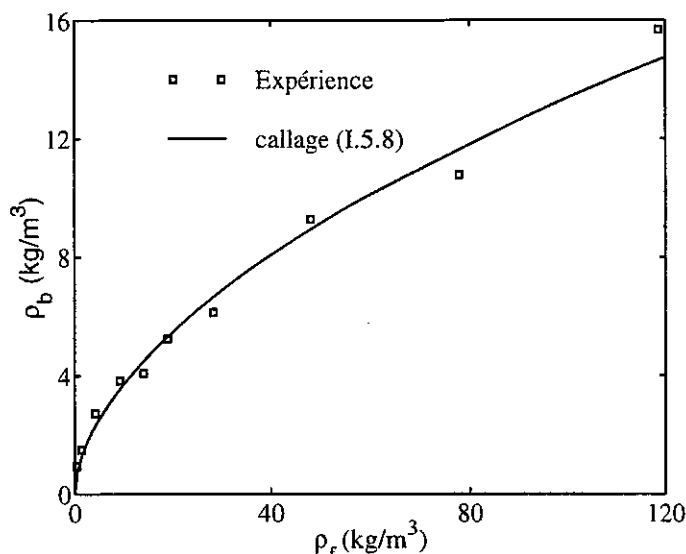


FIG. I.5.3 – Isotherme de fixation du chlorure du mortier M1-N d'après Francy [Fra98].

La figure I.5.4 montre que les résultats numériques restituent de façon satisfaisante les valeurs expérimentales. Le modèle de diffusion et sorption donné par les équations (I.5.6,I.5.8) modélise donc correctement le transport des chlorures dans un matériau poreux pour lequel l'interaction entre les ions libres et fixés est décrite par une isotherme de Freundlich. De plus, la résolution de cette équation par le schéma numérique (I.5.35) s'est montrée très performante et rapide. En particulier, elle permet de bien prendre en compte la frontière libre séparant la partie du matériau touchée par les chlorures de celle où ces derniers n'ont pas encore diffusé. Cette frontière libre progressant à vitesse finie se constate sur les solutions numériques de la figure I.5.4. Sa position aux deux premiers instants satisfait l'expression (I.5.25), avec un coefficient δ égal à 1.73. Avec cette valeur et l'expression (I.5.25), il faut environ 26 jours et demi au front de pénétration pour atteindre le bord du matériau en contact avec la solution aval. Le front de pénétration des chlorures prédit sur la figure I.5.4 après 32 jours de diffusion a donc atteint la solution aval, sans pour autant que le régime permanent ne soit encore obtenu.

D'un point de vue physique, il est intéressant de calculer une tortuosité à partir du coefficient de diffusion effectif utilisé dans la modélisation et du coefficient de diffusion du chlorure de sodium hors milieu poreux. A 20 kg de chlorure par m³ de solution, soit 0.56 moles de chlorure de sodium par litre de solution, le coefficient de diffusion du chlorure de sodium en solution D_{Cl}^* est environ $1.5 \cdot 10^{-9}$ m²/s (voir tableau A.1 de l'annexe A). Une estimation du facteur de tortuosité du matériau d'étude est alors donnée par :

$$\tau = \frac{D_{Cl}}{D_{Cl}^*} = \frac{1.9 \cdot 10^{-11}}{1.5 \cdot 10^{-9}} = 0.013 \quad (I.5.37)$$

La faible valeur de tortuosité ainsi calculée pour une porosité de 12% ne peut pas être expliquée à partir des théories classiques d'homogénéisation. Elle doit donc être attribuée

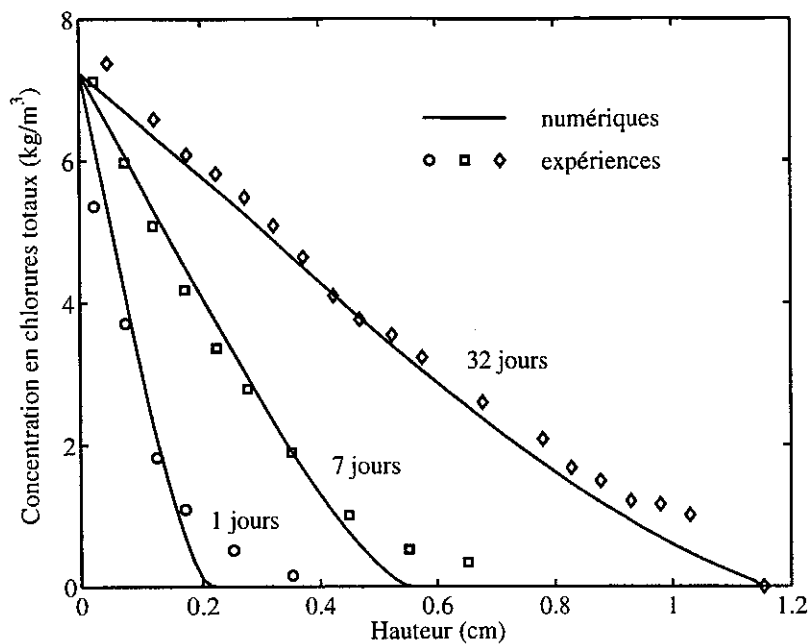


FIG. I.5.4 – Comparaison entre les profils en chlorure expérimentaux et numériques.

à d'autres effets que les effets d'allongement de parcours classiquement retenus pour son explication. Différents phénomènes peuvent alors être évoqués :

1. Le coefficient de diffusion des ions chlorures dépend de l'ion auquel il est associé dans son transport. Or la solution interstitielle des matériaux cimentaires contient une variété importante d'ions. Par exemple, si le transport des ions chlorures se fait préférentiellement avec les ions calcium, le coefficient de diffusion D_{Cl}^* qui sert de référence dans (I.5.37) est de $1.33 \cdot 10^{-9}$ (coefficient de diffusion d'une solution diluée à base de chlorure de calcium). Ce changement de référence n'est cependant pas assez important pour expliquer la faible valeur de tortuosité constatée.
2. Il est aussi possible de s'interroger sur la validité de la loi de Fick utilisée dans (I.5.6) pour décrire le transport diffusif des ions chlorures. En effet, les gradients de concentration des différentes espèces présentes dans la solution interstitielle des matériaux cimentaires peuvent également intervenir comme force motrice du transport des chlorures en solution (voir par exemple [LCJR62]). La présence de ces différentes espèces ioniques peut aussi engendrer des effets électriques et donc un transport par migration des chlorures en solution non pris en compte dans (I.5.6) (voir par exemple [MGD95]).
3. Enfin, la faible tortuosité calculée en (I.5.37) peut être attribuée à l'existence de forces physiques s'exerçant entre les molécules en solution et la matrice cimentaire. Ces forces de courtes portées réduisent les transferts près des parois solides. Elles peuvent conduire à une augmentation de la viscosité de la solution au voisinage de ces parois (voir [SD91] page 473) et donc à une réduction de la diffusion dans ces zones selon l'expression de Stokes-Einstein (A.54) (voir annexe A).

Pour toutes ces raisons, il est plus prudent de qualifier le facteur de tortuosité calculé par (I.5.37) de facteur de tortuosité apparent, comme le suggèrent Shackelford et Daniel [SD91].

Enfin, Francy met en évidence dans [Fra98] une dépendance en concentration en chlorures libres du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures plus importante que celle constatée hors milieu poreux. En outre, l'augmentation du coefficient de diffusion du chlorure de sodium hors milieu poreux pour des fortes concentrations en soluté n'est pas observable sur les résultats de Francy. De fait, cette variation du coefficient de diffusion effectif montre que les mécanismes expliquant la faible valeur du facteur de tortuosité apparent doivent dépendre de la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle.

I.5.5 Conclusion

La modélisation du transport des chlorures en milieu poreux saturé avec fixation instantanée à la matrice solide a été décrite. Le cas d'une isotherme de Freundlich a été plus particulièrement traité car il pose des problèmes numériques du fait d'une pente infinie de cette isotherme au voisinage d'une concentration nulle. Cette pente infinie est à l'origine dans le modèle d'une profondeur de matériau atteinte par les chlorures, la diffusion des chlorures étant nulle en dehors de cette zone. Un schéma numérique (I.5.35) permettant de s'affranchir de ce problème a été introduit et a permis la modélisation d'une expérience de la littérature. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numérique est satisfaisante et met en évidence un facteur de tortuosité apparent très faible. Cette faible tortuosité a alors été expliquée par d'autres effets qu'un allongement de parcours des ions chlorures en solution.

Le schéma numérique utilisé constitue donc un moyen puissant de caractériser les épaisseurs de matériaux touchés par les chlorures. Il est aussi facilement adaptable afin de prendre par exemple en compte les effets de la concentration en chlorure libre sur son coefficient de diffusion en solution. La simplicité de la méthode des volumes finis autorise aussi la résolution du modèle sur des géométries complexes comme des structures réelles du Génie civil. La méthode proposée fournit ainsi à l'ingénieur un outil permettant d'estimer les risques de corrosion des armatures métalliques de tels ouvrages. En outre, lorsque le coefficient de diffusion des chlorures dans un matériau donné n'est pas connu, la méthode numérique proposée peut être utilisée sur des expériences de laboratoire pour son estimation. Elle constitue donc aussi une méthode de mesure d'un coefficient de diffusion en régime transitoire avec prise en compte d'une isotherme de fixation non-linéaire.

Chapitre I.6

Bilan et perspectives des travaux

Le chapitre I.3 a mis en évidence la complexité du phénomène de lixiviation des matériaux cimentaires. De fait, le modèle de dissolution d'un unique minéral présenté dans les deux premiers chapitres permet une compréhension du couplage entre diffusion et dissolution dans les milieux poreux. En particulier, les solutions analytiques construites apparaissent comme des outils puissants pour la validation de codes de calcul ou l'estimation d'ordres de grandeur. Cette modélisation simplifiée a aussi permis l'étude de l'effet d'une cinétique de dissolution sur la dégradation chimique. Cet effet devient difficile à observer pour des temps grands devant le temps caractéristique de la dissolution, pour lesquels le comportement obtenu en dissolution instantanée est retrouvé. Une méthode a cependant été proposée afin d'estimer ce temps caractéristique de dissolution à partir de la donnée expérimentale d'un front de dissolution.

Les bétons, et plus généralement les matériaux cimentaires, étant peu perméables et poreux, le transport d'espèces ioniques est la plupart du temps purement diffusif et très lent. Par conséquent, dans le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires, l'hypothèse d'un équilibre instantané entre les phases liquide et solide est le plus souvent vérifiée. Il n'en est pas de même pour les sols dans lesquels le transport convectif d'une ou de plusieurs phases liquides prédomine ou fait jeu égal avec le transfert diffusif. La prise en compte d'une cinétique de dissolution pour modéliser le mouvement d'espèces chimiques en phase liquide apparaît alors plus adaptée à ce type de milieu poreux.

L'étude de la lixiviation des matériaux cimentaires a été menée à partir d'un modèle connu reposant sur la seule équation de conservation de la masse de calcium en solution. Par rapport aux résultats déjà établis, ce travail a considéré un front de dissolution de la portlandite réellement raide, conduisant à un problème dit dégénéré. Ce choix est le plus en accord avec les profils constatés sur matériaux cimentaires pour lesquels ce front de dissolution est toujours bien marqué. La comparaison avec les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] a alors donné lieu à une bonne concordance, en terme d'épaisseurs dégradées comme de quantité de calcium lixivié. Par ailleurs, une étude de sensibilité de la modélisation à ses paramètres d'entrée a montré l'importance d'une détermination précise de la variation de la porosité au cours de la dégradation du matériau. Enfin, deux calculs bidimensionnels correspondant à la lixiviation accélérée d'un échantillon en pâte de ciment fissuré ont été présentés. La compa-

raison de ces résultats avec les expériences illustrées par Tognazzi [Tog98] a mis en évidence l'importance d'un transport convectif dans la fissure modèle de l'échantillon et son effet sur la dégradation chimique du matériau. Bien que peu probable, la présence de fissures larges et rectilignes sur un site de stockage généreraient alors un risque de re-larguage d'éléments radioactifs pour l'environnement.

Le chapitre sur le couplage entre diffusion et fixation des ions chlorures dans les matériaux cimentaires saturés a souligné les effets d'une isotherme de fixation de Freundlich sur la pénétration des chlorures. La pente infinie à l'origine de cette isotherme entraîne dans la modélisation une épaisseur finie de matériau touché par les chlorures. La restitution de résultats expérimentaux de la littérature (Francy [Fra98]) par cette modélisation utilise une très faible valeur du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les matériaux cimentaires. Le faible facteur de tortuosité apparent qui en résulte doit par conséquent être attribué à la nature complexe de la solution interstitielle de ces matériaux.

Du point de vue numérique, le schéma de volumes finis mis en œuvre dans le cas de la sorption des ions chlorures permet une résolution simple et la prédiction des épaisseurs de matériau affecté par le sel. Dans le cas de la dissolution, les fronts de dissolution sont difficiles à bien capter car très raides. La méthode des volumes finis a montré ses capacités à bien situer ces fronts. Ce résultat est en partie dû à la stabilité de cette méthode et au fait qu'elle assure une conservation discrète des grandeurs extensives, en particulier ici des flux entre éléments. La qualité d'une approximation numérique à base de volumes finis a par exemple été démontrée avec la solution analytique obtenue dans le premier chapitre pour une dissolution instantanée. Dans ce cas, la solution numérique a en effet permis une prédiction précise de la position du front de dissolution. La méthode des volumes finis s'est aussi montrée particulièrement efficace pour modéliser la dégradation au nitrate d'ammonium où elle a été mise en œuvre sur un maillage à pas d'espace variables et en présence d'une forte non linéarité.

La fissure modèle analysée dans le chapitre I.3 a pu être prise en compte dans les maillages bidimensionnels utilisées du fait de son caractère géométrique simple. L'utilisation d'éléments unidimensionnels pour représenter la fissure simplifierait cependant la mise en œuvre du schéma, et permettrait la modélisation d'éléments de structure possédant un réseau complexe de fissures. Le schéma devrait alors être modifié afin de prendre en considération la largeur exacte des fissures. De tels développements autoriseraient alors une étude plus générale des effets de la fissuration sur la dégradation chimique des matériaux cimentaires.

Enfin, quelle que soit la méthode de résolution utilisée pour le traitement des fronts de dissolution, ces discontinuités requièrent un maillage assez dense des zones du matériau susceptibles d'être dégradées. Cette contrainte limite ainsi l'emploi des méthodes à maillage fixe pour la prédiction de l'altération de structures plus grandes comme un site complet de stockage de déchets nucléaires. L'utilisation de maillage évolutif pour ce type de problème mériterait alors une plus grande attention.

Deuxième partie

Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés

Chapitre II.1

Séchage et durabilité du béton

Une bonne prédiction du transfert de l'humidité dans les bétons est déterminante pour les études de durabilité des structures du Génie civil. Le transport de contaminants dans ces matériaux est en effet souvent assuré principalement en phase liquide comme c'est par exemple le cas des ions chlorures, apportés par les sels de deverglage ou un environnement marin. Lorsque la distance de pénétration des chlorures devient importante, il peut se produire une corrosion des armatures métalliques (voir [RAC⁺98]) et à terme la rupture de la structure métallique. En phase gazeuse, le contaminant extérieur peut être le gaz carbonique. Lorsque le béton est partiellement désaturé en eau liquide, le dioxyde de carbone pénètre au cœur du matériau par diffusion gazeuse. En se dissolvant dans la solution interstitielle du matériau, le gaz carbonique peut provoquer une dissolution partielle de la phase solide du béton (voir [Cha97]). La structure devient alors plus fragile et les risques de corrosion plus importants du fait de la diminution de PH liée à la dissolution de la portlandite. Enfin, la diminution de la teneur en eau dans le béton engendre des effets capillaires importants. Ces derniers peuvent induire des fortes contraintes de traction dans le matériau et des risques de fissuration lorsque le retrait du matériau est empêché (voir [Las94], [CEL98]). Dans les exemples précédents, les propriétés (en particulier mécaniques) du matériau sont affectées. La maîtrise de la durabilité des structures exige ainsi de comprendre et de prévoir comment s'effectuent les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires.

La principale cause de changement de teneur en eau liquide des matériaux cimentaires des structures du Génie civil est leur séchage représenté sur la figure II.1.1. Une bonne prédiction de ce séchage ne peut s'effectuer qu'avec la connaissance de certains paramètres propres au matériau étudié. Beaucoup de ces paramètres sont accessibles par des mesures classiques. C'est en particulier le cas de la porosité et de la perméabilité au gaz et, dans une moindre mesure, celui de la relation entre la pression capillaire et la saturation en eau du matériau à travers des expériences de sorption isotherme (voir [BB94], [Rao97]). D'autres paramètres clés du matériau restent néanmoins plus difficilement accessibles par des mesures classiques. C'est particulièrement le cas de la perméabilité à l'eau des bétons modernes dont la mesure directe nécessiterait le recours à des gradients de pression de l'eau liquide souvent trop élevés pour les perméamètres traditionnels. L'étude des transferts d'humidité au cours du séchage des matériaux cimentaires conduira à la proposition d'une méthode alternative de mesure de la perméabilité intrinsèque. Cette méthode repose sur l'analyse de la perte en poids subie

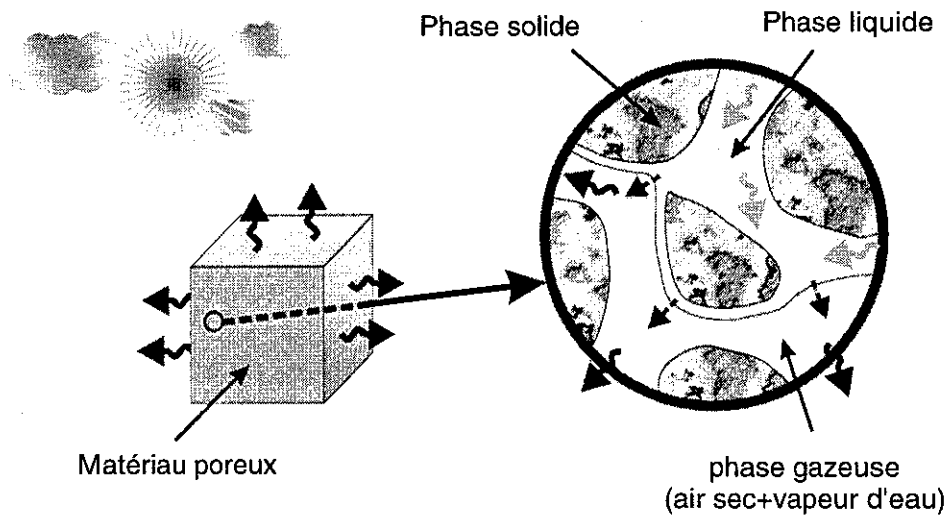


FIG. II.1.1 – Représentation du séchage des matériaux cimentaires.

au cours du séchage qui met en jeu des gradients de pression très élevés provoquant des flux d'eau liquides significatifs.

Visant souvent à représenter les mêmes phénomènes physiques, les modélisations des transferts hydriques sont pourtant variées et complexes. Il est ainsi souvent mal aisé de cerner le domaine exact de validité des hypothèses qui tendent à simplifier ces modélisations pour fournir à l'ingénieur un outil qui soit plus immédiatement opérationnel. Ceci rend souvent difficile une caractérisation des propriétés de transfert d'un matériau particulier qui soit à la fois intrinsèque, quantitative et validée. De fait, cette caractérisation est fortement tributaire du modèle retenu *in fine* pour représenter les transferts hydriques. Ceci est d'autant plus marqué pour des matériaux peu perméables comme le sont les matériaux à base cimentaire.

Parmi les hypothèses les plus couramment utilisées pour décrire le séchage des milieux poreux, se trouve souvent celle d'une pression de gaz constante et uniforme dans le matériau et égale à la pression atmosphérique. Cette hypothèse, naturelle pour les sols, repose sur une idée assez familière : toute variation de la pression du gaz au sein du matériau, quelle qu'en soit son origine, se dissipera quasi-instantanément (à l'échelle du temps de séchage) sous l'action de très rapides transports convectifs darcéens du mélange gazeux qui sont rendus possibles par la forte perméabilité du matériau au gaz du fait de la faible viscosité de ce dernier. Si de plus, le transport d'humidité en phase gazeuse est supposé purement diffusif, les transferts hydriques peuvent être décrits par une seule équation de diffusion gouvernant la teneur en eau. Ce type d'équation est attrayant car il permet d'identifier un coefficient global de diffusion hydrique à partir des résultats expérimentaux accessibles, qu'ils soient sous forme de perte de poids ou de profils en humidité ou teneur en eau. Malheureusement, cette démarche d'identification ne valide en rien les hypothèses supposées *a priori* et ne permet pas une compréhension avérée des processus de transport mis en jeu au cours du séchage.

Une modélisation complète des transferts hydriques considérant en particulier une pression de gaz non nécessairement constante et les transports diffusif et darcéen des constituants gazeux (*i.e.* l'air sec et la vapeur d'eau) apparaît donc plus adaptée. Par la comparaison *in fine* entre les résultats qu'elle prédit et les résultats expérimentaux, cette approche doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes réellement actifs au cours du séchage. En outre, si tous les paramètres du modèle sont *a priori* connus, cette comparaison doit conduire à sa validation. Inversement, si un paramètre est inconnu au départ, il peut être identifié à partir du résultat expérimental. Dans la perspective finale d'une caractérisation plus fiable des propriétés intrinsèques de transferts hydriques des matériaux à base cimentaire, c'est cette démarche plus complète qui est retenue dans ce mémoire. Cependant, afin de bien comprendre la différence entre les deux démarches évoquées, celle basée sur une pression de gaz constante et conduisant à une seule équation de diffusion est parallèlement mise en œuvre dans cette étude. La comparaison entre les deux modèles permet en particulier de comprendre les restrictions imposées lorsque la pression de la phase gazeuse est supposée constante et uniforme, restrictions qui se révéleront inadéquates pour les matériaux faiblement perméables.

Le plan de cette partie le suivant :

Comme préalable et comme référent commun possible à toutes les modélisations, la loi de Fick de la diffusion d'un gaz par rapport à un autre est tout d'abord rappelée, hors du contexte plus spécifique des milieux poreux. Le fait que l'expression de la vitesse de diffusion d'un constituant dépende du choix retenu pour décrire la vitesse du mélange est en particulier souligné. Les différentes formulations possibles de cette loi de diffusion sont précisées, ainsi que l'expression du coefficient de diffusion qu'elles introduisent, en liaison avec la théorie cinétique des gaz.

Dans le troisième chapitre, les éléments d'une modélisation macroscopique isotherme du séchage d'un milieu poreux sont introduits. Cette modélisation considère une phase liquide d'eau pure et incompressible et un mélange gazeux idéal constitué d'air sec et de vapeur d'eau. La formulation des différentes lois de transferts hydriques au sein du milieu poreux est alors entreprise. Cette formulation est replacée dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles qui donne un argument décisif en faveur du choix d'une vitesse molaire moyenne à retenir dans la loi de Darcy de filtration du mélange gazeux, disqualifiant ainsi d'autres choix *a priori* envisageables. Les cas limites où le transfert darcéen du gaz peut être négligé et d'une modélisation à pression de mélange gazeux constante en l'absence de mouvement convectif de la vapeur d'eau sont aussi étudiés.

Le quatrième chapitre présente des expériences de séchage rapportées dans la littérature ainsi que les matériaux à base de ciment utilisés dans ces essais. Les paramètres nécessaires à la modélisation sont introduits, soit à partir de données expérimentales, soit d'expressions théoriques. Le seul paramètre pour lequel aucune estimation fiable n'est disponible est la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. La mise en œuvre numérique, fondée sur la méthode des volumes finis, est détaillée dans le cas des modèles introduits dans le deuxième chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à une comparaison entre les résultats des expériences de séchage et ceux issus des différentes mises en œuvre numériques. Dans un premier temps, la modélisation à pression de gaz constante ne permet pas une bonne restitution de l'histoire des pertes en poids d'éprouvettes en pâte de ciment ou béton. Au contraire, la modélisation complète permet d'identifier, à partir de ces cinétiques expérimentales, la perméabilité dite absolue ou intrinsèque des matériaux cimentaires d'étude. Cette identification est discriminante puisque, pour représenter l'histoire complète expérimentale des pertes en poids, une seule valeur numérique est à déterminer. L'étude des résultats met en évidence le mode de transport de l'humidité au cours du séchage et explique pourquoi la modélisation à pression de gaz constante échoue dans la restitution des cinétiques de séchage expérimentales. Finalement, ces résultats autorisent une nouvelle modélisation plus simple des transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires. Cette modélisation débouche alors sur une méthode indirecte permettant la caractérisation du paramètre clef du séchage des matériaux faiblement perméables : la perméabilité intrinsèque mesurée avec de l'eau liquide.

Chapitre II.2

Diffusion des gaz

La diffusion de la vapeur d'eau à travers l'air est un phénomène qui doit être pris en compte dans les modèles de séchage. Le phénomène de diffusion d'un gaz par rapport à un autre est régi par la loi de Fick. Cette dernière loi nécessite la définition d'une vitesse de référence du mélange gazeux au sein duquel s'effectue la diffusion. Ce premier chapitre rappelle tout d'abord quelques éléments de la théorie des transferts de masses gazeuses par diffusion. Soit un mélange idéal de deux gaz, A et B , initialement au repos, à pression totale de gaz constante p_g , et supposons que la concentration en A (respectivement en B) dans la partie droite de l'espace est plus grande (respectivement plus petite) que sa concentration dans la partie gauche de l'espace. La diffusion du gaz A vers la gauche et celle du gaz B vers la droite traduit alors la tendance spontanée du rétablissement de l'uniformité de leur état dans tout l'espace. Si les vitesses de diffusion de ces deux gaz sont différentes, il se crée une variation de pression totale du gaz par rapport à la pression de départ p_g . Cette variation de pression du mélange gazeux engendre donc également un mouvement global du gaz. Le mouvement d'un constituant est donc la superposition du mouvement advectif global du mélange gazeux (qui tend à égaliser sa pression) et du mouvement diffusif de ce constituant à travers le mélange gazeux (qui tend uniformiser son état). La formulation de la loi de diffusion des masses gazeuses nécessite donc le choix d'une vitesse de référence pour le mélange gazeux, vitesse dont dépendra l'expression de la vitesse ou du flux de diffusion.

II.2.1 Vitesse de référence d'un mélange

Ce paragraphe rappelle les expressions des différentes vitesses de référence possibles pour un mélange. Ces expressions ainsi que les lois de diffusion qui en découlent sont présentées dans [TK93].

Soit maintenant un mélange gazeux comportant n constituants possédant chacun sa propre vitesse notée $\mathbf{v}_i$. La vitesse de référence du gaz $\mathbf{v}_g^a$ est une combinaison barycentrique des n vitesses de chaque constituant :

$$\mathbf{v}_g^a = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{v}_i. \quad (\text{II.2.1})$$

Les coefficients a_i sont les poids de la vitesse de référence et ne possèdent pas de dimension. Ils doivent vérifier :

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (\text{II.2.2})$$

Afin de donner les expressions des vitesses de référence les plus usuelles, les notations suivantes sont introduites :

TAB. II.2.1 – Notations massiques et molaires.

ρ_i	masse volumique du constituant gazeux i ,	kg/m^3
ρ_g	masse volumique du mélange gazeux : $\rho_g = \sum_{i=1}^n \rho_i$,	kg/m^3
$E_i = \frac{\rho_i}{\rho_g}$	fraction massique en constituant gazeux i ,	(-)
c_i	concentration molaire en constituant gazeux i ,	mol/m^3
c_g	concentration du mélange gazeux : $c_g = \sum_{i=1}^n c_i$,	mol/m^3
$C_i = \frac{c_i}{c_g}$	fraction molaire en constituant gazeux i .	(-)

Les vitesses de référence les plus utilisées sont la vitesse molaire moyenne $\mathbf{v}_g^c$ et la vitesse massique moyenne ou vitesse barycentrique $\mathbf{v}_g^\rho$:

$$\mathbf{v}_g^c = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.3})$$

$$\mathbf{v}_g^\rho = \sum_{i=1}^n E_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.4})$$

Certains auteurs [dGM84], [RPP87], [Smi97] et plus particulièrement [Cus97] considèrent également comme vitesse de référence une vitesse volumique moyenne $\mathbf{v}_g^v$ définie par :

$$\mathbf{v}_g^v = \sum_{i=1}^n c_i \bar{v}_i \mathbf{v}_i, \quad (\text{II.2.5})$$

avec $\bar{v}_i$ volume molaire partiel du constituant i défini par (voir par exemple [Did84] page 18) :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.2.6})$$

avec V volume occupé par le mélange, p_g sa pression, T sa température et n_i le nombre de moles de constituant i . Les volumes molaires des constituants du mélange satisfont l'égalité suivante (voir [Did84] page 18 ou [dGM84] page 458) :

$$V = \sum_{i=1}^n n_i \bar{v}_i \quad (\text{II.2.7})$$

Cette dernière égalité montre que les poids $a_i = c_i \bar{v}_i$ de (II.2.5) vérifient bien la relation (II.2.2) car :

$$\sum_i c_i \bar{v}_i = \sum_i \frac{n_i}{V} \bar{v}_i = 1 \quad (\text{II.2.8})$$

La vitesse volumique moyenne se confond avec la vitesse massique moyenne lorsque la masse volumique du mélange est constante. Ce résultat est démontré par Cussler [Cus97] page 55 de la façon suivante :

$$c_i \bar{v}_i = c_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = \rho_i \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p_g, T, m_{j \neq i}} \quad (\text{II.2.9})$$

De plus, par définition de la masse volumique du mélange, le volume V s'exprime sous la forme :

$$V = \frac{1}{\rho_g} \sum_k m_k \quad (\text{II.2.10})$$

Comme ρ_g est constant par hypothèse, (II.2.9) devient :

$$c_i \bar{v}_i = \frac{\rho_i}{\rho_g} \sum_k \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_i} \right)_{p_g, T, m_{j \neq i}} = \frac{\rho_i}{\rho_g} = E_i \quad (\text{II.2.11})$$

Ainsi, pour un mélange à masse volumique constante, la vitesse volumique moyenne et la vitesse massique moyenne sont identiques. Lorsque c'est la concentration du mélange qui est constante, la vitesse volumique moyenne équivaut cette fois ci à la vitesse molaire moyenne. En effet, de façon similaire au cas à masse volumique constante, il vient pour c_g constant :

$$c_i \bar{v}_i = c_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = \frac{c_i}{c_g} \sum_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = C_i \quad (\text{II.2.12})$$

Donc, pour un système à concentration totale constante, les vitesses molaire et volumique moyennes sont identiques. Dans le cas particulier d'un mélange idéal de gaz parfaits, la concentration totale est proportionnelle à la pression totale du mélange. De fait, les vitesses molaire et volumique moyennes d'un mélange idéal de gaz parfaits à pression constante sont identiques. Ce résultat reste d'ailleurs vrai lorsque la pression du mélange idéal n'est pas constante et peut être démontré à partir de l'expression du volume molaire partiel donnée dans [Did84] page 19 :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_g} \right)_{T, n_j} \quad (\text{II.2.13})$$

avec μ_i potentiel chimique molaire du constituant i . Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, ce potentiel n'est une fonction que de la température et de la pression partielle p_i du constituant i et vérifie en particulier :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T, n_j} = \frac{1}{c_i} \quad (\text{II.2.14})$$

Donc, dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits pour lequel, $p_i = (n_i/n_g)p_g$, le volume molaire partiel devient :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T, n_j} \left(\frac{\partial p_i}{\partial p_g}\right)_{T, n_j} = \frac{1}{c_i} C_i = \frac{1}{c_g} = \bar{v} \quad (\text{II.2.15})$$

avec $\bar{v}$ volume molaire du mélange. Les poids de la vitesse volumique moyenne s'écrivent alors pour un mélange idéal de gaz parfaits sous la forme :

$$c_i \bar{v}_i = \frac{c_i}{c_g} = C_i. \quad (\text{II.2.16})$$

qui sont aussi les poids de la vitesse molaire moyenne.

En résumé, la vitesse volumique moyenne est la vitesse molaire moyenne dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits ou lorsque la concentration du mélange reste constante. C'est la vitesse massique moyenne quand la masse volumique du mélange reste constante.

Enfin il est également possible de prendre un constituant particulier du mélange gazeux pour définir la vitesse de référence du gaz. La vitesse du constituant majoritaire dans le mélange est en général celle retenue. En repérant par l'indice s ce constituant particulier, ce choix de vitesse de référence correspond à un poids $a_s = 1$ et les autres poids nuls.

II.2.2 Vitesse de diffusion par rapport à une vitesse de référence

Les vitesses et les flux de diffusion des constituants vont maintenant être exprimés en fonction de la vitesse de référence choisie et la nature physique du flux. Soient tout d'abord les vitesses molaire $\mathbf{w}_i^c$ et massique $\mathbf{w}_i^p$ de chaque constituant i :

$$\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_i \quad \mathbf{w}_i^p = \rho_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.17})$$

Bien entendu ces vitesses sont liées entre elles par l'intermédiaire de la masse molaire de chaque constituant :

$$\mathbf{w}_i^p = M_i \mathbf{w}_i^c \quad (\text{II.2.18})$$

avec $M_i = \rho_i/c_i$ masse molaire du constituant i du mélange gazeux.

Les vitesses massique ou molaire de diffusion (ou flux de diffusion) du constituant gazeux i par rapport à la vitesse de référence du gaz sont aussi définies par :

$$\mathbf{J}_i^\rho = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho), \quad (\text{II.2.19})$$

$$\mathbf{J}_i^c = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c), \quad (\text{II.2.20})$$

$$\mathbf{J}_i^v = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v). \quad (\text{II.2.21})$$

$\mathbf{J}_i^\rho$ est la vitesse massique de diffusion du constituant i par rapport à la vitesse de référence $\mathbf{v}_g^\rho$ du gaz. $\mathbf{J}_i^c$ et $\mathbf{J}_i^v$ sont les vitesses molaires de diffusion du constituant i respectivement par rapport aux vitesses de référence $\mathbf{v}_g^c$ et $\mathbf{v}_g^v$ du gaz.

Les expressions (II.2.19) à (II.2.21) conduisent aux relations suivantes entre la vitesse massique ou molaire de chaque constituant i et sa vitesse massique ou molaire de diffusion :

$$\mathbf{w}_i^\rho = \rho_i \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_i^\rho, \quad (\text{II.2.22})$$

$$\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_i^c, \quad (\text{II.2.23})$$

$$\mathbf{w}_i^v = c_i \mathbf{v}_g^v + \mathbf{J}_i^v. \quad (\text{II.2.24})$$

Il est possible d'exprimer la différence entre les vitesses de référence massique et molaire moyennes en fonction de la différence entre les vitesses de diffusion massique $\mathbf{J}_i^\rho$ et molaire $\mathbf{J}_i^c$ pour tout constituant du mélange. En effet, utilisant (II.2.18), les deux expressions (II.2.22) et (II.2.23) entraînent :

$$\rho_i (\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c) = M_i \mathbf{J}_i^c - \mathbf{J}_i^\rho \quad (\text{II.2.25})$$

Il existe une relation liant les vitesses de diffusion (molaire ou massique) de tous les constituants gazeux relatifs à la même vitesse de référence (*i.e.* $\mathbf{v}_g^\rho$, $\mathbf{v}_g^c$ ou $\mathbf{v}_g^v$). Cette propriété peut être obtenue à partir des définitions (II.2.19-II.2.21) des flux de diffusion, des définitions (II.2.3-II.2.5) des vitesses de référence et de la propriété (II.2.2). Selon la vitesse de référence, il vient :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho) = 0 \quad (\text{II.2.26})$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^c = \sum_{i=1}^n c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c) = 0 \quad (\text{II.2.27})$$

$$\sum_{i=1}^n \bar{v}_i \mathbf{J}_i^v = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v) = 0 \quad (\text{II.2.28})$$

A ce stade des seules définitions aucune vitesse de référence n'est à privilégier *a priori*. La question ne se posera que lors de la formulation des lois physiques, en particulier celle de la convection d'un mélange gazeux à travers un milieu poreux, à savoir la loi de Darcy. Le tableau II.2.2 récapitule les différentes expressions des vitesses de référence ainsi que les relations sur les vitesses massique ou molaire de diffusion qui en découlent.

TAB. II.2.2 – *Récapitulatif des vitesses de référence.*

poids	vitesse de référence	flux de diffusion	propriété sur les vitesses de diffusion
E_i	$\mathbf{v}_g^\rho = \sum_{i=1}^n E_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^\rho = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho)$	$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\rho = 0$
C_i	$\mathbf{v}_g^c = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^c = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c)$	$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^c = 0$
$c_i \bar{v}_i$	$\mathbf{v}_g^v = \sum_{i=1}^n c_i \bar{v}_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^v = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v)$	$\sum_{i=1}^n \bar{v}_i \mathbf{J}_i^v = 0$

Le cas d'un mélange à deux constituants va maintenant être détaillé afin de pouvoir énoncer la loi de Fick. Le cas d'un mélange idéal de trois constituants gazeux est présenté en annexe B. Il constitue une bonne introduction au cas général à n constituants et fait apparaître deux gradients de fractions molaires dans l'expression des flux de diffusion.

II.2.3 Cas d'un mélange binaire

Soit un mélange de deux gaz repérés respectivement par les indices 1 et 2. Ce paragraphe donne l'expression de la loi de Fick de diffusion mutuelle d'un gaz dans l'autre telle qu'issue de la théorie cinétique des gaz pour une vitesse de référence molaire moyenne. Les expressions de la loi de Fick pour les autres vitesses de référence en sont alors déduites. L'expression du coefficient de diffusion issu de la théorie cinétique des gaz est également rappelée.

II.2.3.1 Loi de Fick

La loi de Fick donne l'expression du flux de diffusion du constituant 1 ou 2 relativement au mélange gazeux. Sa forme diffère suivant le choix de la vitesse de référence adopté pour le mélange gazeux. Dans le cas d'une vitesse de référence molaire moyenne, la loi de Fick s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^c = -D_i c_g \text{grad } C_i \quad (\text{II.2.29})$$

Cette expression est donnée dans de nombreux ouvrages : [BSL60] page 502, [dGM84] page 252, [RPP87] page 579, [TK93] page 50, [Cus97] page 54. Elle décrit le transfert diffusif de chaque constituant indépendamment des effets de la pression totale du mélange gazeux et de sa température. L'expression (II.2.29) du flux diffusif de matière consécutif à un gradient de fraction molaire peut donc être considérée valable pour une pression totale de gaz et une température variables.

Le coefficient D_i qui apparaît dans cette relation s'appelle le coefficient de diffusion du constituant i et s'exprime en m^2/s . Son expression à partir des résultats de la théorie cinétique des

gaz [HCB54] est donnée dans la partie II.2.3.4. Il est néanmoins déjà possible de montrer que ce coefficient est le même pour les deux constituants du mélange. En effet, sommant (II.2.29) sur les deux constituants et utilisant la propriété (II.2.27) et la relation $C_1 + C_2 = 1$, il vient :

$$D_1 = D_2 = D$$

Les coefficients de diffusion pour les deux constituants du mélange sont donc égaux à un même coefficient D . Dans le cas d'une vitesse de référence molaire moyenne, la loi de Fick (II.2.29) est ainsi réécrite sous la forme :

$$\mathbf{J}_i^c = -D c_g \text{grad } C_i \quad (\text{II.2.30})$$

L'expression de la loi de Fick correspondant au choix d'une vitesse de référence massique moyenne va maintenant être obtenue à l'aide de (II.2.30). Fixons $i = 1$, l'expression (II.2.20) du flux de diffusion est alors réécrite en utilisant la définition de la vitesse molaire moyenne (II.2.3) :

$$\mathbf{J}_1^c = c_1((1 - C_1)\mathbf{v}_1 - C_2\mathbf{v}_2) = c_1 C_2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.31})$$

La même démarche est menée avec la vitesse massique de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^\rho$ et conduit à :

$$\mathbf{J}_1^\rho = \rho_1((1 - E_1)\mathbf{v}_1 - E_2\mathbf{v}_2) = \rho_1 E_2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.32})$$

Les équations (II.2.31) et (II.2.32) fournissent l'expression de la vitesse de diffusion massique par rapport à $\mathbf{v}_g^\rho$ comme fonction de la vitesse de diffusion molaire par rapport à $\mathbf{v}_g^c$:

$$\mathbf{J}_1^\rho = \frac{\rho_1 E_2}{c_1 C_2} \mathbf{J}_1^c = M_1 M_2 \frac{c_g}{\rho_g} \mathbf{J}_1^c \quad (\text{II.2.33})$$

L'équation (II.2.30) injectée dans la précédente donne alors une première expression de la loi de Fick dans le cas d'une vitesse de référence massique :

$$\mathbf{J}_1^\rho = -D M_1 M_2 \frac{c_g^2}{\rho_g} \text{grad } C_1 \quad (\text{II.2.34})$$

Cette relation peut être modifiée pour faire apparaître une forme plus connue de l'expression de la vitesse de diffusion massique à partir du gradient de E_1 . Pour cela, une relation liant E_1 et C_1 est nécessaire.

Or,

$$\frac{1}{C_1} = \frac{c_g}{c_1} = 1 + \frac{c_2}{c_1},$$

et comme

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1},$$

l'expression suivante de C_1 est obtenue

$$C_1 = \frac{M_2 E_1}{M_2 E_1 + M_1 E_2}.$$

Comme $E_1 + E_2 = 1$ et $\frac{E_i}{C_i} = M_i \frac{c_g}{\rho_g}$ par définition de C_i et E_i , il vient successivement :

$$\frac{\partial C_1}{\partial E_1} = \frac{M_1 M_2}{(M_2 E_1 + M_1 E_2)^2} = \frac{C_1 C_2}{E_1 E_2} = \frac{1}{M_1 M_2} \frac{\rho_g^2}{c_g^2} \quad (\text{II.2.35})$$

Combinant (II.2.34) et (II.2.35), une forme plus connue de la loi de Fick pour le constituant 1 dans le cas d'une vitesse de référence massique moyenne est déduite :

$$\mathbf{J}_1^p = -D \rho_g \text{ grad } E_1$$

Comme pour l'équation (II.2.30) cette expression est valable pour une pression totale du mélange gazeux et une température variables. Le même résultat pouvant être obtenu pour le deuxième constituant, le flux de diffusion massique du constituant i par rapport à une vitesse de référence massique moyenne s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^p = -D \rho_g \text{ grad } E_i \quad (\text{II.2.36})$$

En résumé, les différentes formes des flux de diffusion sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i^c &= -D c_g \text{ grad } C_i = -\frac{\rho_g^2}{M_1 M_2 c_g} D \text{ grad } E_i \\ \mathbf{J}_i^p &= -D \rho_g \text{ grad } E_i = -\frac{M_1 M_2 c_g^2}{\rho_g} D \text{ grad } C_i \end{aligned} \quad (\text{II.2.37})$$

Ces expressions sont identiques à celles que l'on peut trouver dans [dGM84] page 252 et [Smi97] chapitre 2.

La loi de Fick peut être également formulée en adoptant une vitesse de référence volumique. Les égalités

$$\mathbf{J}_1^v = c_1((1 - c_1 \bar{v}_1) \mathbf{v}_1 - c_2 \bar{v}_2 \mathbf{v}_2) = c_1 c_2 \bar{v}_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.38})$$

et (II.2.31) fournissent en effet la relation entre $\mathbf{J}_1^v$, vitesse molaire de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^v$ et $\mathbf{J}_1^c$, vitesse molaire de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^c$:

$$\mathbf{J}_1^v = \frac{c_1 c_2 \bar{v}_2}{c_1 C_2} \mathbf{J}_1^c = \frac{c_2 \bar{v}_2}{C_2} \mathbf{J}_1^c \quad (\text{II.2.39})$$

Grâce à (II.2.30), une première expression de la loi de Fick en adoptant une vitesse de référence volumique (pour $j \neq i$) est déduite :

$$\mathbf{J}_i^v = -D \frac{c_j \bar{v}_j}{C_j} c_g \text{ grad } C_i \quad (\text{II.2.40})$$

Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits $C_i = c_i \bar{v}_i$ et l'égalité $\mathbf{J}_i^v = \mathbf{J}_i^c$ est bien satisfaite. Dans le cas contraire, il est possible d'obtenir une expression plus connue de la vitesse molaire de diffusion lorsque la pression et la température du mélange restent constantes. Cette expression nécessite le calcul de la dérivée partielle de C_1 par rapport à c_1 à température et pression constantes. La définition (II.2.6) du volume molaire partiel permet d'écrire :

$$(dV)_{T,p_g} = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2$$

Utilisant $C_1 + C_2 = 1$, il vient pour la quantité spécifique $\bar{v} = 1/c_g$,

$$(d\bar{v})_{T,p_g} = (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) dC_1$$

qui entraîne

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} = (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)$$

La dérivée partielle de c_g par rapport à C_1 à température et pression constantes vérifie donc :

$$\left(\frac{\partial c_g}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} = -\frac{1}{\bar{v}^2} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) = -c_g^2 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \quad (\text{II.2.41})$$

Les relations (II.2.8) et (II.2.41) permettent alors les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} &= \left(\frac{\partial (C_1 c_g)}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} \\ &= c_g - c_1 c_g (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \\ &= c_g (1 - c_1 \bar{v}_1 + c_1 \bar{v}_2) \\ &= c_g^2 \bar{v}_2 \end{aligned}$$

Cette dernière équation introduite dans (II.2.40) fournit une deuxième expression de la vitesse de diffusion molaire par rapport à la vitesse volumique moyenne à température et pression constantes. Dans le cas du constituant 1, cette expression est donnée par :

$$\mathbf{J}_1^v = -D \frac{c_2 \bar{v}_2}{C_2} c_g \left(\frac{\partial C_1}{\partial c_1} \right)_{T,p_g} \text{ grad } c_1 = -D \text{ grad } c_1$$

Un résultat similaire est possible pour le second constituant gazeux. Finalement l'expression de la loi de Fick, dans le cas d'une vitesse de référence volumique et sous température et pression de gaz constantes, s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^v = -D \text{ grad } c_i \quad (\text{II.2.42})$$

Cette forme de loi de diffusion est identique aux expressions données dans [dGM84] page 252, [RPP87] page 579, [BB91] page 138 et aussi [TK93] page 51. L'expression (II.2.42) est la forme la plus simple du flux de diffusion car elle ne fait apparaître que le seul coefficient de diffusion D en facteur d'un gradient. C'est sans doute cette raison qui en fait l'expression la plus souvent utilisée pour décrire la diffusion dans un mélange à deux constituants. Cette forme simple de la loi de Fick n'est toutefois valide que sous température et pression du mélange gazeux constantes. Cette dernière hypothèse n'étant pas toujours justifiée pour décrire la phase gazeuse d'un milieu poreux lors de son séchage, les expressions (II.2.30) et (II.2.36) seront en général préférées.

II.2.3.2 Comparaison des vitesses de référence molaire et massique moyennes

Cette partie met en évidence l'écart entre la vitesse molaire moyenne et la vitesse massique moyenne en fonction du coefficient de diffusion. Ce calcul est réalisé à partir de l'expression (II.2.25) de la différence de ces vitesses en fonction des flux de diffusion maintenant connus. Les différentes expressions de la loi de Fick données par (II.2.37) sont donc introduites dans (II.2.25) pour exprimer la différence des vitesses de diffusion en fonction du coefficient de diffusion et d'un gradient. Par exemple, pour le constituant 1 et pour un gradient de fraction massique, il vient :

$$\rho_1(\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c) = M_1 \mathbf{J}_1^c - \mathbf{J}_1^\rho = \left(1 - \frac{\rho_g}{M_2 c_g}\right) \rho_g D \text{ grad } E_1.$$

Cette expression, la relation $\rho_i = M_i c_i$, et les expressions des fractions E_i et C_i conduisent à une première expression de la différence des vitesses molaire et massique moyennes en fonction du gradient de E_1 :

$$\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c = \frac{C_1 - E_1}{E_1 E_2} D \text{ grad } E_1 \quad (\text{II.2.43})$$

Cette équation et la relation (II.2.35) donnent une expression équivalente de la différence des vitesses en fonction du gradient de C_1 :

$$\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c = \frac{C_1 - E_1}{C_1 C_2} D \text{ grad } C_1 \quad (\text{II.2.44})$$

Les relations (II.2.43) et (II.2.44) mettent en évidence la différence entre les vitesses molaire et massique moyennes pour un mélange binaire soumis à une diffusion. Elles montrent en particulier qu'il est différent d'appliquer la loi de Darcy à l'une ou l'autre de ces vitesses.

II.2.3.3 Cas d'un mélange à pression constante

Dans le cas de la diffusion dans les milieux poreux, l'hypothèse que la pression totale du mélange est constante et égale à la pression atmosphérique est souvent formulée. Afin de mieux comprendre ce qu'implique cette hypothèse sur les vitesses de référence, elle est ici envisagée dans le cas d'un milieu non poreux constitué d'un mélange idéal de deux gaz parfaits 1 et 2.

Ecrivons les équations de conservation du nombre de moles des gaz 1 et 2. Avec les notations introduites dans les parties précédentes, et pour une vitesse de référence molaire moyenne, ces équations prennent la forme :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_1^c &= \frac{\partial c_1}{\partial t} + \operatorname{div} (c_1 \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_1^c) = 0 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_2^c &= \frac{\partial c_2}{\partial t} + \operatorname{div} (c_2 \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_2^c) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.45})$$

Sommant les deux relations de (II.2.45) et utilisant $c_g = c_1 + c_2$ et (II.2.27), une équation traduisant la conservation du nombre total de moles du mélange est obtenue :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} (c_g \mathbf{v}_g^c) = 0 \quad (\text{II.2.46})$$

Comme $p_g = RTc_g$, si la pression de gaz est constante, $\mathbf{v}_g^c$ est alors solution de :

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_g^c = 0 \quad (\text{II.2.47})$$

Comme le font remarquer Hirschfelder, Curtis et Bird [HCB54] page 518, cette équation n'implique pas nécessairement que la vitesse molaire moyenne est indépendante de la coordonnée d'espace. Ce résultat n'est en fait valide que pour un problème unidirectionnel. Dans le cas contraire, il est simplement possible de dire que la vitesse molaire moyenne est à divergence nulle. Un résultat similaire à (II.2.47) sur la vitesse massique moyenne peut être obtenu en procédant de la même façon à partir des équations de conservation de la masse des gaz 1 et 2 et de l'expression des vitesses massiques de chaque constituant (II.2.22) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_1^\rho &= \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_1 \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_1^\rho) = 0 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_2^\rho &= \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_2 \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_2^\rho) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.48})$$

La première équation est divisée par M_1 et la seconde par M_2 . Ces deux nouvelles équations sont sommées pour donner avec les relations $\rho_i = M_i c_i$ et $c_1 + c_2 = c_g$:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \mathbf{v}_g^\rho + \frac{1}{M_1} \mathbf{J}_1^\rho + \frac{1}{M_2} \mathbf{J}_2^\rho \right] = 0$$

L'expression des vitesses de diffusion massiques (II.2.36) permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \mathbf{v}_g^\rho + \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \rho_g D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0$$

ou encore,

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \left(\mathbf{v}_g^\rho + \frac{E_1 - C_1}{E_1 E_2} \right) D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0 \quad (\text{II.2.49})$$

Si la pression de gaz est constante, $\mathbf{v}_g^\rho$ est donc solution de¹ :

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_g^\rho + \operatorname{div} \left[\frac{E_1 - C_1}{E_1 E_2} D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0 \quad (\text{II.2.50})$$

1. L'équation (II.2.50) aurait pu être établie directement à partir de (II.2.43) et (II.2.47).

Cette dernière égalité permet de remarquer que pour un problème sans diffusion $\mathbf{v}_g^p$ est alors comme $\mathbf{v}_g^c$ à divergence nulle. Dans le cas contraire, et même pour une diffusion unidirectionnelle, la vitesse massique moyenne ne pourra être considérée constante.

II.2.3.4 Expression du coefficient de diffusion binaire

La théorie cinétique des gaz prédit la valeur du coefficient de diffusion D dans le cas d'un mélange binaire et pour une pression totale de gaz faible à modérée. Ce résultat, dû à Chapman et Enskog, est établi à partir de la résolution de l'équation de Boltzmann. Ces auteurs expriment le coefficient de diffusion D d'un constituant du mélange binaire gazeux à partir d'intégrales dites de collision. Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, Reid, Prausnitz et Poling ([RPP87] page 582) recommandent l'expression suivante du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{0.00266 T^{3/2}}{p_g \sqrt{M} \sigma^2 \Omega_D} \quad (\text{II.2.51})$$

avec,

D	coefficient de diffusion,	cm^2/s
T	température,	K
p_g	pression totale du mélange,	bar
M_i	masse molaire du constituant gazeux i ,	kg/mol
M	$M = 2 \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$,	(-)
σ	distance caractéristique,	Å
Ω_D	intégrale de collision.	(-)

Une expression similaire à (II.2.51) est donnée dans [Gos99] page 4, où l'auteur propose de prendre au lieu du coefficient 0.00266 de (II.2.51) la valeur très proche donnée par :

$$1,858 \cdot 10^{-7} \times \sqrt{2} \times 10^4 = 0.00263$$

Les intégrales de collision ont des valeurs différentes selon le type de gaz. Pour les gaz non polaires, l'estimation de ces intégrales se fait à partir du potentiel de Lennard-Jones est recommandé, alors que pour les gaz polaires, le potentiel de Stockmayer est préférable. Les résultats issus du potentiel non polaire de Lennard-Jones sont utilisés ici et appliqués au cas du mélange gazeux air sec et vapeur d'eau. Pour un gaz particulier d'indice i , ce potentiel est défini à partir d'une énergie ϵ_i et d'une longueur caractéristique σ_i . Les valeurs de ces paramètres se trouvent dans [RPP87] page 733 pour certains gaz. Ils permettent d'en déduire l'énergie et la distance caractéristique du mélange des deux gaz d'indices 1 et 2 :

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (\text{II.2.52})$$

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{II.2.53})$$

Des approximations de l'intégrale de collision sont fournies dans de nombreuses références. Cette intégrale est fonction de la température adimensionnée $T^* = kT/\epsilon$, avec k constante de Boltzmann (J/K). Ici encore l'expression présentée dans [RPP87] est utilisée :

$$\Omega_D(T^*) = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)} \quad (\text{II.2.54})$$

Appliquons ces résultats au cas de la diffusion de la vapeur d'eau par rapport à un air sec à 296 K et sous une pression de 1 bar. Comme $M_a = 28.96$ g/mol et $M_v = 18.01$ g/mol, il vient $M = 22.21$. D'autre part, le tableau page 733 de [RPP87] fournit les valeurs suivantes :

$$\sigma_a = 3.711 \text{ \AA} \quad \epsilon_a = 78.6 k$$

Les valeurs caractéristiques de la vapeur d'eau ne sont pas données dans [RPP87], mais peuvent être trouvées dans [dVK66] page 64 :

$$\sigma_v = 2.649 \text{ \AA} \quad \epsilon_v = 356 k$$

Les valeurs $\sigma = 3.18 \text{ \AA}$ et $T^* = 1.77$ peuvent ainsi être déduites. La valeur de l'intégrale de collision est alors calculée à l'aide de (II.2.54), il vient $\Omega_D = 1.124$. Finalement, le coefficient de diffusion à 296 K et sous 1 bar de pression est estimé à $0.253 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est très proche de celle obtenue par le même type de calcul dans [dVK66] ainsi que des résultats expérimentaux présentés dans cet article.

Enfin, l'expression (II.2.51) du coefficient de diffusion donne explicitement sa dépendance en fonction de la pression totale du mélange par l'intermédiaire d'un facteur $1/p_g$. La dépendance en température est plus difficile à estimer car cette dernière intervient directement dans (II.2.51) mais aussi par l'intermédiaire de l'intégrale de collision. L'estimation la plus utilisée du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air est donnée dans [dVK66] à partir des résultats de la théorie cinétique et d'expériences :

$$D = D_{va}(p_g, T) = 0.217 \frac{p_{atm}}{p_g} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.88} \quad (\text{II.2.55})$$

avec,

D_{va}	coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air,	cm^2/s
T	température,	K
$T_0 = 273$	température de référence,	K
p_g	pression totale du mélange,	Pa
$p_{atm} = 101325$	pression de référence ou pression atmosphérique.	Pa

Les expressions données dans ce paragraphe sont valides dans le domaine des pressions basses à modérées. Dans le domaine des hautes pressions, le facteur $1/p_g$ n'est pas suffisant pour traduire l'influence des fortes pressions sur la diffusion gazeuse. L'expression du coefficient de diffusion doit donc être modifiée (voir par exemple [RPP87] page 589). Enfin, la théorie cinétique des gaz donne aussi une estimation de la valeur de la viscosité d'un gaz. Cette estimation est décrite en annexe B de [MCE99].

II.2.3.5 Comparaison des vitesses des deux constituants

Il sera par la suite intéressant de disposer d'une expression de la différence des vitesses entre les deux constituants du mélange binaire. La loi de Fick (II.2.30) pour une vitesse de référence molaire moyenne $\mathbf{v}_g^c$ permet ainsi d'écrire :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c &= -\frac{c_g}{c_1} D \text{ grad } C_1 \\ \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c &= +\frac{c_g}{c_2} D \text{ grad } C_1\end{aligned}$$

dont il est déduit

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\left(\frac{c_g}{c_1} + \frac{c_g}{c_2}\right) D \text{ grad } C_1 = -\frac{D}{C_1 C_2} \text{ grad } C_1 \quad (\text{II.2.56})$$

Ainsi, la connaissance des vitesses molaires de diffusion par rapport à la vitesse de référence molaire moyenne donne l'expression de la différence des vitesses des deux constituants. Réciproquement, connaissant cette différence de vitesses, il est possible de retrouver l'expression des vitesses molaires de diffusion relatives à la vitesse de référence molaire moyenne. Par exemple pour retrouver (II.2.30) pour le premier constituant, l'égalité (II.2.56) est multipliée par C_2 . Il vient,

$$C_2 \mathbf{v}_1 - C_2 \mathbf{v}_2 = (C_1 + C_2) \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c = -\frac{D}{C_1} \text{ grad } C_1$$

qui implique bien le résultat attendu. L'équivalence suivante a ainsi été démontrée :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{C_1 C_2} \text{ grad } C_1 \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J}_1^c = c_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c) = -c_g D \text{ grad } C_1 \\ \mathbf{J}_2^c = c_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c) = -c_g D \text{ grad } C_2 \end{cases}$$

Cette équivalence est essentielle car montre qu'il est possible de travailler indifféremment avec l'une ou l'autre des formulations. La première formulation est cependant plus intéressante que la deuxième car elle ne fait intervenir qu'une équation. Cela signifie que la différence des vitesses des deux constituants contient toute l'information relative à la diffusion. De plus, cette première formulation est parfaitement symétrique et donc ne privilégie aucun des deux constituants. Cette expression sera en particulier utile pour l'étude des dissipations thermodynamiques dans le chapitre II.3.

Le même calcul que celui qui a conduit à (II.2.56) est envisageable dans le cas où la vitesse barycentrique est privilégiée. Une expression équivalente à (II.2.56), mais avec E_1 comme variable dans le terme en gradient, est alors obtenue :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{E_1 E_2} \text{ grad } E_1 \quad (\text{II.2.57})$$

Comme dans le cas précédent, l'équivalence suivante est satisfaite :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{E_1 E_2} \text{ grad } E_1 \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J}_1^\rho = \rho_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^\rho) = -\rho_g D \text{ grad } E_1 \\ \mathbf{J}_2^\rho = \rho_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^\rho) = -\rho_g D \text{ grad } E_2 \end{cases}$$

Le cas où un constituant du mélange est immobile est souvent étudié. Ainsi, dans leur article sur la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air [dVK66], De Vries et Kruger proposent de prendre une expression de la vitesse massique $\mathbf{w}_v$ de vapeur d'eau dans le cas d'un mélange de gaz parfaits à pression totale constante sous la forme :

$$\mathbf{w}_v = -D_{va} \frac{M_v p_g}{RT p_a} \text{grad } p_v = -D_{va} \frac{p_g}{p_a} \text{grad } \rho_v \quad (\text{II.2.58})$$

Cette expression, comme le disent les auteurs, correspond à un **air sec stagnant**, c'est à dire à une vitesse $\mathbf{v}_a$ de l'air sec nulle. En effet, posant $\mathbf{v}_a = 0$ dans (II.2.56) où les indices 1 et 2 sont au préalable remplacés par v et a , il vient à pression totale constante :

$$\mathbf{v}_v = -\frac{D_{va}}{C_v C_a} \text{grad } C_v = -D_{va} \frac{p_g}{p_v p_a} \text{grad } p_v$$

Donc la vitesse massique de la vapeur d'eau $\mathbf{w}_v$ correspondante est,

$$\mathbf{w}_v = \rho_v \mathbf{v}_v = -D_{va} \frac{M_v p_g}{RT p_a} \text{grad } p_v$$

et est bien celle donnée par (II.2.58). Ainsi, le facteur p_g/p_a qui différencie (II.2.30) de (II.2.58) à pression de gaz constante n'est pas destiné à prendre en compte des concentrations non négligeables de vapeur d'eau, mais correspond à un air sec immobile. Cependant, cette expression semble présenter peu d'intérêt, puisque une expérience où la vapeur d'eau se déplace, l'air sec reste immobile et la pression totale reste égale à la pression atmosphérique, apparaît irréalisable.

Chapitre II.3

Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux

Ce chapitre introduit différents modèles décrivant les transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Ces transferts d'eau isothermes se produisent lorsque le matériau est placé dans un environnement dont l'humidité relative diffère de son humidité relative interne. On parle alors d'adsorption ou de désorption. Les mouvements de la phase liquide peuvent aussi se produire lorsque le milieu poreux est en contact avec une eau liquide. On parle alors d'imbibition. La première partie de ce chapitre décrit le milieu poreux comme la superposition de trois phases : solide, liquide et gazeuse. La modélisation des transferts d'humidité au sein du matériau est menée à partir d'une approche macroscopique qui moyenne les hétérogénéités du milieu poreux sur un volume élémentaire représentatif. Cette approche autorise la description des transferts de masse par un système d'équations aux dérivées partielles continues. Après avoir rappeler les principaux modèles de la littérature, une modélisation des transferts hydriques est proposée. Cette dernière considère la phase gazeuse constituée d'air sec et de vapeur d'eau. Ces constituants gazeux peuvent bouger par diffusion et convection (ou advection) consécutive au mouvement darcéen du gaz. La phase liquide obéit à une loi de Darcy. Les différentes expressions des lois de comportement des fluides sont identifiées à l'aide de la thermodynamique. Enfin, les effets capillaires et l'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et gazeuse sont pris en compte. A partir de cette modélisation complète, il est possible d'étudier deux cas limites. Le premier suppose les mouvements convectifs des constituants gazeux négligeables devant leur transport diffusif respectif. Le second considère la pression du mélange gazeux constante et un transport purement diffusif de la vapeur d'eau.

II.3.1 Milieu poreux

Les milieux poreux sont des milieux constitués d'une phase solide et de la phase complémentaire à cette phase solide et occupée par un ou plusieurs fluides. Cette dernière phase doit être partiellement connectée pour que le transport des fluides à travers le matériau soit possible. Les relations présentées dans le chapitre II.2 décrivent les transferts diffusifs de matière hors milieu poreux. Ces relations peuvent être utilisées pour décrire le transport diffusif des gaz dans le réseau poreux, c'est à dire à l'échelle microscopique. A cette échelle, le matériau est

bien entendu trop complexe pour être exactement décrit par un modèle. Pour cette raison, différentes théories sont utilisées pour décrire le comportement des fluides d'un milieu poreux. Citons par exemple les méthodes de réseau basées sur la notion de percolation [Sal84, QS92], de gaz sur réseaux [Pot94] et enfin les méthodes d'homogénéisation [AP86, BAMAB98].

L'approche utilisée, dite "macroscopique", est basée sur l'existence d'un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R). Ce volume permet la définition de quantités macroscopiques (par exemple une pression, une porosité ...) comme la moyenne sur ce V.E.R de la même quantité prise à l'échelle microscopique. La taille de ce V.E.R doit être suffisamment grande pour que les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne soient plus apparentes à l'échelle macroscopique (voir par exemple [Daï86] page 79, [BB91] page 11 et [GMT96] page 6). Si l désigne le rayon de la boule servant de volume de référence pour la prise de moyenne alors $l > l_{min}$. Ce rayon est bien entendu limité par la dimension du milieu étudié : $l < L$. Selon Bear ([BB91] page 18), il existe aussi une autre limite supérieure repérée par la distance à partir de laquelle la distribution spatiale d'une quantité caractérisant l'espace vide du milieu poreux dévie d'un comportement linéaire $l < l_{max} < L$. Les deux limites sont représentées sur la figure II.3.1 qui donne la variation de la porosité en fonction du rayon l de la boule servant de volume de référence pour la prise de moyenne. La taille du V.E.R peut ainsi être définie dans l'intervalle (l_{min}, l_{max}) .

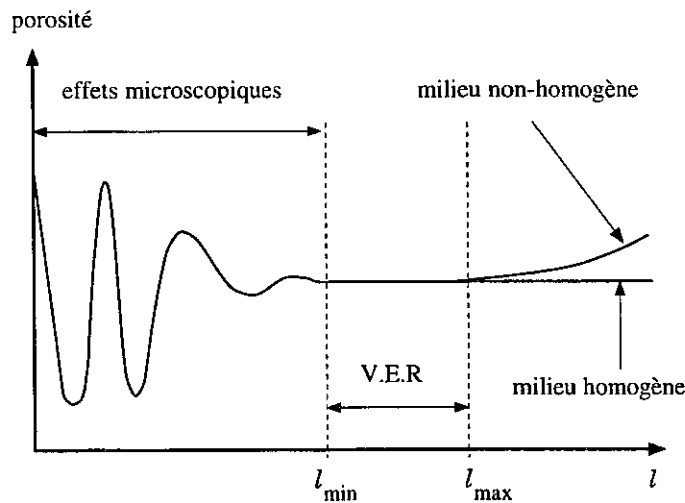


FIG. II.3.1 – Porosité en fonction de la taille du V.E.R.

L'existence d'un V.E.R pour les matériaux utilisés par la suite est maintenant admise. Les équations gérant les transferts de fluide dans le milieu poreux à l'échelle macroscopique peuvent ainsi être obtenue par prise de moyenne sur le V.E.R des équations données à l'échelle microscopique. Cette méthode est décrite dans [BB91] page 35, où Bear décrit les règles de passage micro-macro en particulier pour la prise de moyenne d'une quantité définie à partir de dérivées spatiales. Cette technique est aussi présentée par Daïan [Daï97] et Dormieux et Lemarchant [DL98]. Elle est par exemple utilisée par Moyne [MBD88] sur l'équation

de la chaleur et par Plumb et Whitaker [PW88] sur une équation de convection-diffusion en l'absence d'adsorption et de réaction chimique. Cette démarche conduit dans ce dernier cas à l'existence d'un terme de dispersion qui vient s'ajouter au terme de diffusion. Ne-Zheng Sun définit la dispersion hydrodynamique comme le résultat combiné de la diffusion moléculaire et d'une dispersion mécanique ([Sun96] page 20). Selon cet auteur, cette dispersion mécanique traduit les variations à l'échelle microscopique de la distribution des vitesses du fluide dans le réseau poreux. Ces variations microscopiques favorisent alors la dispersion du fluide dans le milieu poreux. Ce phénomène se traduit à l'échelle macroscopique par un tenseur de dispersion qui vient s'ajouter aux effets purement diffusifs. Par exemple, dans [SS93a], Sleep et Sykes utilisent dans leur expression de la loi de Fick un tenseur de dispersion qui prend en compte les effets de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire. Dans notre étude, la dispersion mécanique des gaz sera négligée devant les effets diffusifs.

Certaines définitions et notations utiles dans les modèles de transfert d'humidité en milieu poreux sont maintenant introduites. Soit un volume V_t de référence d'un milieu poreux, constitué d'une phase solide aussi appelée matrice solide. La partie restante du milieu poreux est le volume poreux connecté et se compose d'une phase liquide et gazeuse. A l'échelle macroscopique, le milieu poreux peut être représenté schématiquement par la figure II.3.2 dans le cas d'une répartition homogène de la porosité et des phases liquide et gazeuse.

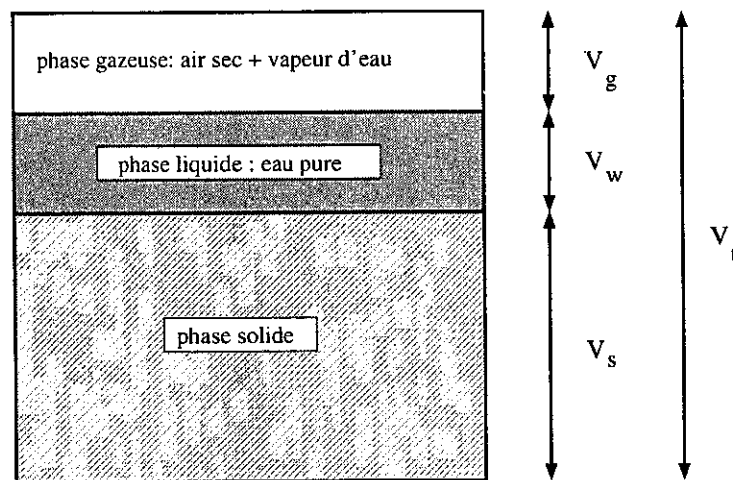


FIG. II.3.2 – Représentation macroscopique d'un milieu poreux.

Les volumes occupés par chacune des phases sont introduits par :

- volume occupé par la phase liquide : V_w ,
- volume occupé par la phase gazeuse : V_g ,
- volume occupé par la phase solide : V_s ,
- volume total du matériau poreux : $V_t = V_w + V_g + V_s$.

Ces notations autorisent la définition des quantités macroscopiques suivantes :

- une teneur en eau volumique :

$$\phi_w = \frac{V_w}{V_t}, \quad (\text{II.3.1})$$

- une teneur en gaz volumique :

$$\phi_g = \frac{V_g}{V_t}, \quad (\text{II.3.2})$$

- une porosité totale du milieu :

$$\phi = \phi_w + \phi_g = \frac{V_w + V_g}{V_t}, \quad (\text{II.3.3})$$

- une saturation en eau :

$$S_w = \frac{\phi_w}{\phi} = \frac{V_w}{V_w + V_g}, \quad (\text{II.3.4})$$

- une saturation en gaz :

$$S_g = \frac{\phi_g}{\phi} = \frac{V_g}{V_w + V_g}, \quad (\text{II.3.5})$$

- une teneur en eau massique :

$$\omega = \frac{m_w}{m_s} = \frac{\rho_w}{\rho_s} \phi_w, \quad (\text{II.3.6})$$

avec ρ_s masse volumique apparente du milieu poreux. Cette masse volumique est définie par rapport au volume total V_t du matériau, même si sa partie solide n'occupe en réalité que l'espace V_s . La masse à sec du matériau est notée m_s , et est supposée assimilable à la masse de solide (la partie due au gaz étant raisonnablement négligeable). La masse volumique apparente du matériau poreux peut alors être calculée par :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_t}$$

II.3.2 Bibliographie sur les modèles de transfert hydrique

L'étude des transferts hydriques dans les milieux poreux suscite depuis longtemps de nombreux travaux. Les domaines d'applications concernés par ce sujet dépassent en effet très largement le cadre des matériaux cimentaires. Les sols constituent en effet une large gamme de matériaux touchés par l'étude des transferts hydriques et plus particulièrement leurs couplages avec les effets mécaniques (voir par exemple [ZRG98, YRLC98]). Le séchage du bois est aussi un problème souvent rencontré (voir par exemple [PD90, BQP91]), et rendu délicat par les hétérogénéités de ce type de milieu poreux. D'autres matériaux peuvent encore être concernés comme par exemple les matériaux de construction pour les problèmes d'isolation thermique, les aliments pour leur conservation ou leur cuisson, les vêtements pour les problèmes de transpiration et d'isolation, ...

La bibliographie présentée dans cette partie n'est pas exhaustive mais se contente de décrire certains travaux jugés représentatifs de l'évolution des modèles macroscopiques de transfert d'eau en milieu poreux. Le lecteur pourra par exemple consulter la thèse de Moyne [Moy87] pour une bibliographie plus complète des transferts hydriques en milieu poreux.

- Philip [Phi58] est l'un des premiers auteurs à décrire les transferts hydriques en milieu poreux. Cet auteur justifie l'application de la loi de Darcy à la phase liquide d'un système non saturé à partir de résultats expérimentaux. Il précise alors que la perméabilité au liquide décroît très rapidement en fonction de la teneur en eau car :

1. la section disponible pour les flux de liquide décroît avec la teneur en eau,
2. les plus gros pores se vident au début quand la teneur en eau diminue. Or, comme la perméabilité varie en fonction du carré du rayon des pores dans le cas de cylindre, il est naturelle qu'elle diminue encore plus rapidement en fonction de la teneur en eau,
3. au fur et à mesure que la teneur en eau diminue, de plus en plus d'îlots liquides se forment diminuant ainsi la continuité de la phase liquide. Les mouvements d'eau diminuent donc et se produisent alors à partir d'évapo-condensation dans le réseau poreux.

Pour la phase gazeuse, Philip et De Vries [PV57] considèrent un mouvement purement diffusif de la vapeur d'eau à partir du gradient de sa masse volumique. Leur loi de diffusion est modifiée par la réduction d'espace offerte au gaz, une tortuosité et un facteur devant prendre en compte le fait que la condition aux limites porte sur l'air et non pas la vapeur d'eau.

- Bažant [BN72] étudie plus particulièrement les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires et leurs effets sur le retrait de séchage [Baž70, BK91]. L'analyse des transferts d'eau est menée à pression de gaz constante à partir d'une équation de diffusion non-linéaire sur l'humidité relative dans le matériau. Cette équation de diffusion fait apparaître une capacité hydrique identifiable à partir de l'isotherme d'adsorption [XBJ94] et une diffusivité hydrique calculable à partir de profils en humidité relative [XBMJ94]. Les effets du rapport eau sur ciment, de la température, du type de ciment et du temps de cure du matériaux sont aussi particulièrement étudiés.

- Bénét [Bén81] considère la phase gazeuse comme constituée d'air sec et de vapeur d'eau. Le modèle décrit par cet auteur est fondé sur une étude thermodynamique des processus irréversibles et met en évidence la source d'entropie de son système. Il peut alors, à partir de chaque dissipation, identifier les moteurs de chaque transfert. Son étude prend en compte le changement de phase de l'eau et un transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases. Bénét fait le choix d'une vitesse massique moyenne (ou barycentrique) pour décrire la vitesse du mélange gazeux et suppose cette vitesse négligeable et la pression de gaz constante. Pour le traitement de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, cet auteur distingue deux domaines séparés par une teneur en eau critique dite d'adsorption maximale. Les teneurs en eau supérieures à cette valeur critique sont dans un domaine dit humide. Dans ce domaine les effets capillaires sont faibles et ne jouent par conséquent pas sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. La pression au dessus de la solution interstitielle est donc la pression de vapeur saturante.

Pour des teneurs en eau inférieures à la teneur en eau critique, les effets capillaires sont plus importants (les rayons des ménisques des pores cylindriques sont très faibles) de sorte qu'il y a modification de l'équilibre liquide-vapeur. Cette modification est alors donnée par la loi de Kelvin.

- Daïan [Dai86, Dai87] décrit les processus fondamentaux de transfert isotherme en milieu poreux pour la phase gazeuse et la phase liquide. Pour la phase gazeuse, il ne considère pas de transfert visqueux global du mélange sous l'effet d'un gradient de pression totale (Darcy). Cet auteur étudie plus particulièrement la diffusion moléculaire sous forme libre et avec effet Knudsen lorsque les diamètres des pores d sont très petits devant le libre parcours moyen l_m des molécules du gaz. Dans le cas de l'effusion, il donne une expression du flux massique d'effusion de la vapeur d'eau basée sur une étude microscopique dans un pore cylindrique de grande longueur devant son rayon [Dai88]. Cette expression a alors la même forme que celle issue de la diffusion libre, ce qui lui permet de regrouper les deux modes de diffusion en une unique expression. Enfin, il constate un effet des pores de diamètre inférieur à 25 Å sur la viscosité dynamique de l'eau.

- Moyne [Moy87, AMD88, MBD88] prend en compte dans sa modélisation les mouvements du mélange gazeux sous l'effet d'un gradient de pression. Cet auteur considère une phase gazeuse constituée d'air sec et de vapeur d'eau et un régime non isotherme. Il justifie la prise en compte du gradient de pression totale par la forte sensibilité de la conductivité thermique apparente au mouvement de la phase gazeuse. D'autre part, Degiovanni et Moyne soulignent dans [DM87] la contradiction entre les hypothèses d'une pression totale constante en phase gazeuse et l'immobilité du composant inerte de la phase gazeuse (*i.e.* l'air sec), faite dans de nombreux modèles. En conséquence du choix d'une vitesse de référence du mélange barycentrique, ces auteurs expriment la vitesse de diffusion d'un constituant gazeux en fonction du gradient de sa fraction massique. Par rapport au cas microscopique, cette vitesse de diffusion est modifiée par un facteur de résistance à la diffusion prenant en particulier en compte la réduction de l'espace disponible à la diffusion et les effets de tortuosité.

Cette bibliographie peut être complétée par les travaux de Crausse [Cra83] et Duforestel [Duf92] qui étudient les transferts couplés de chaleur et d'humidité à partir de deux équations de diffusion non-linéaires écrites en température et saturation (Crausse) ou pression de vapeur (Duforestel). Les modélisations utilisées par Baggio *et al.* [BBS97] et Perré [Per92] sont assez proches de celle retenue par Moyne. Nicolas [Nic92] utilise la thermodynamique des milieux continus pour identifier les lois phénoménologiques de transfert (Darcy, Fick et Fourier). Wang [WC96] et Beckermann [WB93] modélisent les différentes phases fluides du milieu poreux comme un seul élément afin de réduire le nombre d'équations à résoudre. Enfin, de nombreux modèles macroscopiques décrivant le comportement d'un milieu poreux saturé par plusieurs phases à base de différents constituants sont présents dans la littérature. Citons par exemple les travaux de Adenekan *et al.* [APP93] et Sleep et Sykes [SS93a]. Ces travaux ont été développés en vue de la modélisation de système triphasique eau-air-huile en sous-sol. Cependant leur généralité les rend applicables à la modélisation des transferts d'eau dans les matériaux du génie civil.

II.3.3 Modélisation avec prise en compte de la pression de gaz

II.3.3.1 Introduction

Le modèle présenté est basé sur la thermodynamique des milieux poreux ouverts [Cou91, Cou95]. Le milieu poreux est vu comme la superposition d'une particule liquide, d'une particule gazeuse et d'un squelette. Ce dernier comprend l'ensemble constitué de la phase solide ou matrice solide du milieu poreux et l'espace poreux connecté occupé par les fluides eau et gaz. Dans cette vision, la matrice solide peut éventuellement contenir une porosité occluse. De la même manière, les particules liquide ou gazeuse sont constituées de la phase liquide ou gazeuse et de l'espace complémentaire à la phase considérée dans le milieu poreux. L'intérêt de cette vision réside alors dans l'expression de toute quantité physique comme somme de trois quantités attachées respectivement au squelette et aux particules. Les résultats de la thermodynamique classique peuvent alors être étendus aux milieux poreux.

- **Le squelette** est supposé indéformable. Cette hypothèse ignore donc la possibilité d'un retrait du milieu poreux pendant son séchage [Las94]. Ce retrait n'influençant pas de façon significative le séchage des matériaux, cette hypothèse ne gêne en rien l'étude des transferts d'humidité en milieu poreux. La modélisation est alors plus simple, car les vitesses des fluides par rapport au squelette deviennent des vitesses absolues et non relatives (comme c'est le cas pour un milieu déformable).
- **La phase liquide** regroupe les différentes formes d'eau liquide présentes dans le matériau et susceptibles de s'évaporer. Cette phase est considérée comme de l'eau pure malgré la présence de différentes espèces ioniques dans la solution interstitielle des matériaux à base cimentaire et issues en particulier de la réaction d'hydratation du ciment. L'eau étant cependant le constituant majoritaire de la solution interstitielle, cette hypothèse pourra être considérée comme acceptable. La phase liquide est aussi supposée incompressible, ou de façon équivalente, sa masse volumique est indépendante de la pression de la solution interstitielle. En effet, les fortes tractions régnant au sein de la phase liquide dans le milieu poreux ont un effet négligeable sur le volume molaire de l'eau (voir Mercury et Tardy [MT97]).
- **La phase gazeuse** est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Ces deux gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits, et le mélange obéit aussi à la loi des gaz parfaits (mélange idéal). Le mélange gazeux n'est pas forcément à pression totale constante et égale à la pression atmosphérique. En effet, des variations de la pression totale du gaz peuvent se produire lors d'imbibition, ou à la suite des phénomènes d'évaporation ou de condensation de l'eau. Les surpressions ou dépressions engendrées au sein du milieu sont alors d'autant plus importantes que le milieu poreux est peu perméable.
- **Les forces de gravité** sont négligées devant les forces capillaires. Cette hypothèse ne pose pas de problème pour la phase gazeuse, et est aussi particulièrement vraie pour la phase liquide à faible saturation. Elle paraît moins probable à saturation proche de 1 car alors les

forces capillaires sont quasi-nulles. Cependant, la perméabilité à l'eau étant maximale dans ce domaine de saturation, les effets de gravité pourront aussi être négligés devant les forces dues aux pressions de liquide à forte saturation.

- **La température** est uniforme et constante au sein du milieu poreux. Cette hypothèse peut paraître en contradiction avec l'importance de la chaleur latente de vaporisation nécessaire au processus complet de séchage. De fait, un séchage isotherme n'est possible que si le processus de séchage est principalement gouverné par le transport d'humidité (voir [BBS97]). Ceci est le cas des matériaux cimentaires considérés ici pour lesquels, la forte conductivité thermique comparée à leur faible perméabilité, assure que le temps caractéristique associé à la restauration de la température par échange avec l'air environnant est bien inférieur au temps caractéristique associé au transport d'humidité. Dans le cas d'une pâte de ciment ordinaire, une baisse maximale de la température de $1/4^\circ \text{C}$ est calculée en annexe C et confirme ainsi la validité de l'hypothèse d'isothermie. Néanmoins, cette dernière peut être relaxée dans l'extension de ces travaux faite par Heukamp [Heu99].

Le modèle qui suit fait suite à de nombreux travaux déjà réalisés au LCPC par Coussy [Cou95, CEL98] et Lassabatère [Las94]. Cependant, les paramètres des lois de transfert de diffusion du modèle utilisé par ces auteurs n'avaient pas été précédemment reliés aux mêmes lois données hors milieux poreux. Ce travail est néanmoins nécessaire afin de limiter le nombre des paramètres à identifier à partir d'une expérience de séchage. Les parties qui suivent rappellent donc les éléments d'une modélisation isotherme des transferts d'humidité en milieux poreux et utilisent les résultats du chapitre II.2 sur la diffusion des gaz pour identifier un paramètre de diffusion.

II.3.3.2 Conservation de la masse

Les équations de conservation de la masse de chacun des constituants mobiles présents au sein du milieu poreux constituent la base de la modélisation. Ces équations sont écrites ici à l'échelle macroscopique et donc continue. Pour un volume élémentaire $d\Omega$, la conservation des masses d'eau liquide (w), de vapeur d'eau (v) et d'air sec (a), s'écrit respectivement :

$$\begin{cases} \frac{\partial m_w}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_w - \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_v + \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \frac{\partial m_a}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_a \end{cases} \quad (\text{II.3.7})$$

où $m_i d\Omega$ est la masse de constituant $i = w, v$ et a contenue dans le volume élémentaire $d\Omega$. Dans (II.3.7), les opérateurs de divergence portent sur les vecteurs vitesses massiques (ou flux massiques) $\mathbf{w}_i$ des constituants $i = w, v$ et a . Les termes $\text{div } \mathbf{w}_i d\Omega dt$ représentent donc les échanges de masse en constituant i avec l'extérieur du volume élémentaire $d\Omega$ pendant le temps dt . Enfin, $\mu_{l \rightarrow g}^w dt d\Omega$ désigne la masse d'eau qui passe de la phase liquide à gazeuse dans le volume élémentaire $d\Omega$ et pendant le temps dt . La modélisation présentée prend donc en considération les phénomènes d'évaporation $\mu_{l \rightarrow g}^w > 0$, de condensation $\mu_{l \rightarrow g}^w < 0$ ou

d'équilibre entre les deux phases $\mu_{l \rightarrow g}^w = 0$.

Les termes m_i intervenant dans (II.3.7) sont reliés à la porosité totale ϕ , la saturation en eau liquide S_w et la masse volumique intrinsèque ρ_i de chaque constituant par ([Cou95, DL98]) :

$$\begin{cases} m_w = \phi_w \rho_w = \phi S_w \rho_w \\ m_v = \phi_g \rho_v = \phi(1 - S_w) \rho_v \\ m_a = \phi_g \rho_a = \phi(1 - S_w) \rho_a \end{cases} \quad (\text{II.3.8})$$

où les quantités ϕ_w , ϕ_g , ϕ et S_w sont définies par les relations (II.3.1) à (II.3.4) en prenant comme volume de référence $d\Omega$.

De la même façon, les flux massiques $\mathbf{w}_i$ de constituant i sont reliés à la porosité totale ϕ , la saturation en eau liquide S_w et à la vitesse $\mathbf{v}_i$ de chaque constituant par ([Cou95, DL98]) :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_w = \phi_w \rho_w \mathbf{v}_w = \phi S_w \rho_w \mathbf{v}_w \\ \mathbf{w}_v = \phi_g \rho_v \mathbf{v}_v = \phi(1 - S_w) \rho_v \mathbf{v}_v \\ \mathbf{w}_a = \phi_g \rho_a \mathbf{v}_a = \phi(1 - S_w) \rho_a \mathbf{v}_a \end{cases} \quad (\text{II.3.9})$$

Les équations de conservation de la masse sont complétées par des équations d'état pour chaque fluide. La masse volumique de l'eau liquide ρ_w est constante car supposée indépendante de la pression du liquide p_w . Quant aux masses volumiques de l'air sec et de la vapeur d'eau, elles sont reliées aux pressions partielles p_i de ces constituants par la loi des gaz parfaits. Pour $i = v$ et a , cette dernière s'écrit :

$$p_i M_i = RT \rho_i \quad (\text{II.3.10})$$

avec M_i la masse molaire du constituant i , R la constante des gaz parfaits et T la température. De plus, le mélange étant idéal, la pression totale de gaz p_g est la somme des pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau :

$$p_g = p_a + p_v \quad (\text{II.3.11})$$

D'autre part, pour un mélange idéal de gaz parfaits, les fractions molaires de gaz peuvent être définies par :

$$C_i = \frac{p_i}{p_g} \quad (\text{II.3.12})$$

La section suivante montre comment l'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et vapeur peut être traduite par la loi de Clapeyron écrite sous une forme isotherme.

II.3.3.3 Equilibre liquide-vapeur de l'eau

L'équilibre thermodynamique entre les deux phases de l'eau est régi par l'égalité des potentiels massiques de Gibbs g_i de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. Le potentiel de Gibbs g_i est défini pour les trois fluides : liquide ($i = w$), vapeur d'eau ($i = v$) et air sec ($i = a$).

Ce potentiel massique est aussi souvent dénommé enthalpie libre massique et est défini par rapport à la masse de chaque fluide ($i = a, v$ ou w). Son expression est donnée par :

$$g_i(p_i, T) = e_i + \frac{p_i}{\rho_i} - T s_i \quad (\text{II.3.13})$$

où s_i et e_i sont respectivement les entropie et énergie internes par unité de masse du fluide i . De plus, le potentiel g_i vérifie les relations suivantes [Bru68] :

$$\frac{\partial g_i}{\partial p_i} = \frac{1}{\rho_i}, \quad \frac{\partial g_i}{\partial T} = -s_i. \quad (\text{II.3.14})$$

L'équilibre thermodynamique des deux phases de l'eau peut donc être traduit par :

$$g_v(p_v, T) = g_w(p_w, T)$$

Le cas d'un changement de phase non dissipatif donc instantané conduit à la relation de Clapeyron :

$$dg_v(p_v, T) = dg_w(p_w, T) \quad (\text{II.3.15})$$

Dans le cas isotherme, l'équation (II.3.15) et la première des relations (II.3.14) permettent d'exprimer l'équilibre thermodynamique par :

$$\frac{dp_v}{\rho_v} = \frac{dp_w}{\rho_w} \quad (\text{II.3.16})$$

Il peut être intéressant d'exprimer l'équilibre thermodynamique sous une forme intégrée plutôt que sous la forme différentielle (II.3.16). Pour cela, la masse volumique de la vapeur d'eau intervenant dans cette dernière équation est remplacée par son expression donnée dans la loi (II.3.10) des gaz parfaits. Il vient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} d(\ln p_v) = dp_w \quad (\text{II.3.17})$$

Cette équation est ensuite intégrée par rapport à un état de référence où les variables p_v et p_w sont connues et notées avec un exposant *. Le liquide étant supposé incompressible, (II.3.17) devient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_v^*} = p_w - p_w^* \quad (\text{II.3.18})$$

L'état de référence retenu ici est un équilibre thermodynamique liquide-vapeur de l'eau sans effet capillaire et à pression atmosphérique. Dans ce cas, la pression de liquide est égale à la pression de gaz elle-même égale à la pression atmosphérique. Enfin, la pression de vapeur d'eau est la pression de vapeur saturante p_{vs} pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique :

$$p_w^* = p_{atm} \quad p_v^* = p_{vs}(p_{atm})$$

La valeur de la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique ($p_{vs}(p_{atm})$) dépend de la température et est donnée en annexe D de [MCE99]. Par la suite, $p_{vs}(p_{atm})$ est simplement notée p_{vs} . Donc (II.3.18) devient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} = p_w - p_{atm} \quad (\text{II.3.19})$$

Le rapport des pressions de vapeur d'eau intervenant dans (II.3.19) correspond à la définition de l'humidité relative h_r ¹ :

$$h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (\text{II.3.20})$$

Donc avec cette définition de l'humidité relative conforme aux valeurs mesurées par les expérimentateurs, la forme intégrée de (II.3.16) s'écrit :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r = p_w - p_{atm} \quad (\text{II.3.21})$$

La section qui suit introduit les expressions des différents flux massiques intervenant dans les équations de conservation de la masse (II.3.7). La forme de ces expressions est obtenue à partir de l'étude de la dissipation thermodynamique liée à la conduction des fluides, encore appelée dissipation de transport.

II.3.3.4 Identification des lois de transport

Le terme de dissipation lié au mouvement des fluides est mis en évidence dans [Cou95, CEL98] à partir d'une étude thermodynamique reposant en particulier sur les deux premiers principes de la thermodynamique. Dans le cas où la dissipation de transport Φ_T est indépendante des autres dissipations thermodynamiques, les vitesses massiques des trois fluides vérifient l'inégalité suivante ([Cou95, CEL98]) :

$$\Phi_T = - \sum_{i=a,v,l} \frac{\mathbf{w}_i}{\rho_i} \text{grad } p_i \geq 0 \quad (\text{II.3.22})$$

Fixons maintenant une vitesse de référence arbitraire pour le mélange gazeux de la forme :

$$\mathbf{v}_g^a = a_a \mathbf{v}_a + a_v \mathbf{v}_v \quad (\text{II.3.23})$$

avec $a_a + a_v = 1$. C'est par la suite cette vitesse qui obéira à la loi de Darcy. Utilisant les relations (II.3.9), la dissipation Φ_T est réécrite comme somme de deux termes :

$$\Phi_T = \Phi_T^D + \Phi_T^F \quad (\text{II.3.24})$$

1. D'autres choix de pression de référence étaient possibles dans (II.3.18). En particulier, le choix d'un état de référence où la pression du liquide est égale à la pression du gaz non fixée paraît intéressant. Ce choix permet en effet de faire apparaître directement la pression capillaire dans le membre de droite de (II.3.18). Cependant, la pression de vapeur d'eau de référence devient alors la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression de gaz non fixée : $p_{vs}(p_g)$. Cette autre choix conduit alors à une nouvelle définition de l'humidité relative $h_r^* = p_v/p_{vs}(p_g)$ différente de (II.3.20) et surtout fonction de la pression de gaz.

avec,

$$\Phi_T^D = -\phi_w \mathbf{v}_w \text{ grad } p_w - \phi_g \mathbf{v}_g^a \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.25})$$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_g^a) \text{ grad } p_v - \phi_g (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_g^a) \text{ grad } p_a \\ &= -\phi_g a_a (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) \text{ grad } p_v - \phi_g a_v (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_v) \text{ grad } p_a \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (a_a \text{ grad } p_v - a_v \text{ grad } p_a) \end{aligned} \quad (\text{II.3.26})$$

Le terme Φ_T^D s'interprète comme la dissipation associée au transport darcéen de chaque phase car il contient les vitesses de référence de chaque phase associées à leur gradient de pression respectif. La dissipation Φ_T^F est quant à elle associée au transport diffusif des constituants gazeux. En effet, il a été montré au paragraphe II.2.3.5 que la différence des vitesses des deux constituants présents en phase gazeuse englobe toute l'information relative à la diffusion.

Dans le cas où ces deux dissipations sont découplées l'une de l'autre, (II.3.22) entraîne :

$$\Phi_T^D \geq 0 \quad \text{et} \quad \Phi_T^F \geq 0$$

Etude de la dissipation liée au transport darcéen : $\Phi_T^D \geq 0$

Les lois les plus simples de conduction des deux phases satisfaisant cette dernière inégalité sont les lois linéaires de la forme :

$$\phi_w \mathbf{v}_w = -\mathbf{K}_{11} \text{ grad } p_w - \mathbf{K}_{1g} \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.27})$$

$$\phi_g \mathbf{v}_g^a = -\mathbf{K}_{g1} \text{ grad } p_w - \mathbf{K}_{gg} \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.28})$$

avec, $\mathbf{K}_{g1} = \mathbf{K}_{1g}$. L'utilisation des tenseurs $\mathbf{K}_{ij}$ permet de traiter le cas des milieux poreux anisotropes. Cependant, afin d'alléger les notations, seul le cas des matériaux isotropes est désormais envisagé.

Les relations (II.3.27) et (II.3.28) peuvent être comparées avec celles obtenues par Bénét [Bén81] page 63 où apparaissent en plus un couplage dû aux effets thermiques et un autre dû aux forces de gravité s'exerçant sur chaque fluide. La non nullité des termes k_{lg} et k_{gl} traduit le couplage visqueux entre les mouvements des phases liquide et gazeuse. Ce couplage est aussi mis en évidence par Auriault et Sanchez-Palencia [AP86] et Whitaker [Whi86] dans le cas de deux fluides incompressibles non miscibles saturant un milieu poreux rigide et à partir de méthodes de changement d'échelle d'espace. Whitaker estime ce couplage significatif lorsque le rapport des viscosités dynamiques de la phase mouillante sur la phase non mouillante est d'ordre 1. A 20° C, le rapport de la viscosité de l'eau sur celle de l'air vaut approximativement $0.6 \cdot 10^{-2}$ et justifie ainsi la non prise en compte de ce couplage dans la modélisation². Cette simplification revient à négliger les effets visqueux de l'interface liquide-gaz devant les forces de pression s'exerçant sur chaque fluide. Les lois de conduction de chaque fluide prennent alors la forme classique des lois de Darcy découplées :

$$\begin{aligned} \phi_w \mathbf{v}_w &= -k_w \text{ grad } p_w \\ \phi_g \mathbf{v}_g^a &= -k_g \text{ grad } p_g \end{aligned}$$

2. Citons aussi les travaux expérimentaux de Zarcone [Zar94]. Cet auteur montre que dans le cas du sable, les termes croisés de perméabilité k_{gl} et k_{lg} peuvent être négligés pour les couples mercure/eau et huile/eau.

Les coefficients k_w et k_g représentent respectivement les perméabilités du milieu poreux au liquide et au gaz et sont donnés en $\text{m}^3 \cdot \text{s} / \text{kg}$. Ces coefficients sont inversement proportionnels à la viscosité dynamique de chaque phase. Il est aussi courant de les relier à une perméabilité absolue (ou intrinsèque) du milieu poreux au moyen de perméabilités dites relatives par, pour $j = w$ et g ,

$$k_j = \frac{k}{\eta_j} k_{rj}$$

avec k la perméabilité absolue ou intrinsèque du milieu poreux exprimée en m^2 , η_j la viscosité dynamique de la phase j donnée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et k_{rj} la perméabilité relative à la phase j sans dimension. Cette dernière quantité est une fonction de la saturation en eau liquide S_w et reste comprise entre 0 et 1. Cette dépendance en fonction de la saturation permet de rendre compte de la différence de comportement du fluide suivant sa quantité présente dans le milieu. Différentes expressions des perméabilités relatives sont proposées dans la littérature à partir de la relation entre la pression capillaire et la saturation en fluide mouillant (voir par exemple [BC64, vG80, FXH94, CJP96])

En résumé, les équations précédentes conduisent aux expressions suivantes des vitesses des phases liquide et gazeuse :

$$\phi_w \mathbf{v}_w = - \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) \text{grad } p_w, \quad (\text{II.3.29})$$

$$\phi_g \mathbf{v}_g^a = - \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } p_g \quad (\text{II.3.30})$$

Etude de la dissipation liée au transport diffusif: $\Phi_T^F > 0$

L'expression (II.3.26) ne privilégie encore aucune des vitesses de référence introduites dans le chapitre II.2 sur la diffusion des gaz. Comme la pression du mélange gazeux est considérée non nécessairement constante, seuls les choix des coefficients a_i égaux aux fractions molaires $C_i = p_i/p_g$ ou massiques $E_i = \rho_i/\rho_g$ sont envisagés. Le premier choix conduit à une vitesse molaire moyenne alors que le second conduit à une vitesse massique moyenne. Etudions maintenant l'influence de ces choix sur l'expression de la dissipation de transport diffusif :

- choix d'une vitesse molaire moyenne: $\mathbf{v}_g^a = \mathbf{v}_g^c = C_a \mathbf{v}_a + C_v \mathbf{v}_v$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (C_a \text{grad } p_v - C_v \text{grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (p_g C_a \text{grad } C_v - p_g C_v \text{grad } C_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{grad } C_v \end{aligned} \quad (\text{II.3.31})$$

- choix d'une vitesse massique moyenne: $\mathbf{v}_g^a = \mathbf{v}_g^p = E_a \mathbf{v}_a + E_v \mathbf{v}_v$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (E_a \text{grad } p_v - E_v \text{grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) \frac{\rho_v \rho_a}{\rho_g} \text{grad } (g_v - g_a) \end{aligned} \quad (\text{II.3.32})$$

Cette dernière expression a été obtenue à l'aide de la première des relations (II.3.14) afin d'exprimer Φ_T^F à partir d'un seul gradient. Ce résultat est alors similaire à celui de Bénét [Bén81] page 63 qui considère la vitesse barycentrique comme vitesse de référence du gaz³. L'équation (II.3.32) est maintenant réécrite afin de faire apparaître un gradient de fraction molaire ou massique qui est la force à l'origine de la diffusion gazeuse (voir les expressions (II.2.37) de la loi de Fick). Dans le cas d'un gradient de fraction molaire, et utilisant $\text{grad } p_i = C_i \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_i$ et $C_v + C_a = 1$, (II.3.32) devient

$$\begin{aligned}\Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (E_a \text{ grad } p_v - E_v \text{ grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) [E_a(C_v \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_v) - E_v(C_a \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_a)] \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (p_g \text{ grad } C_v + (E_a C_v - E_v C_a) \text{ grad } p_g)\end{aligned}\quad (\text{II.3.33})$$

La thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires (voir par exemple [dGM84]) stipule l'existence d'un système de relations linéaires entre les flux et les gradients dont ils sont en facteur dans l'expression de la dissipation. Dans le cas du choix d'une vitesse molaire moyenne, la dissipation thermodynamique liée aux transports diffusif et darcéen du gaz s'écrit sous la forme :

$$\Phi = -\phi_g \mathbf{v}_g^c \text{ grad } p_g - \phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.34})$$

alors que pour une vitesse massique moyenne, elle est de la forme :

$$\Phi = -\phi_g [\mathbf{v}_g^p + (E_a C_v - E_v C_a)(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a)] \text{ grad } p_g - \phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.35})$$

Selon le postulat de la thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires, seule l'expression (II.3.34) de la dissipation Φ liée au transport du gaz et obtenue à partir de la vitesse molaire moyenne permet de retrouver la loi de Darcy. Par conséquent, les coefficients a_i de (II.3.23) sont les fractions molaires C_i et la loi de Darcy du mélange gazeux (II.3.30) s'applique à la vitesse molaire moyenne. Ce choix est aussi celui de Adekan, Patzek et Pruess [APP93] et Sleep and Sykes [SS93a] qui écrivent la conservation de la masse sous forme molaire. Remarquons cependant qu'une majorité d'auteurs utilisent la vitesse massique moyenne comme vitesse de référence obéissant à la loi de Darcy ([Bén81, DM87, AMD88, NDDA91, KPF92, Per92, Lic96, WC96, HGFS97]). La démarche utilisée pour retenir l'expression de la vitesse molaire moyenne dans la loi de Darcy ne constitue pas une preuve mais un argument de thermodynamique macroscopique, puisque cette dernière ne permet par exemple pas de faire apparaître d'éventuels termes de dispersion.

La vitesse de référence du mélange gazeux est maintenant fixée à la vitesse molaire moyenne. Selon l'expression (II.3.31) de Φ_T^F , la loi de Fick de diffusion de la vapeur d'eau par rapport à

3. Cependant, Bénét ne suppose pas la dissipation thermique indépendante de la dissipation liée à la diffusion des gaz. Par conséquent, il déduit de l'existence d'une relation linéaire entre les flux et les forces, une expression du flux de diffusion de la vapeur d'eau en fonction du gradient de la différence de potentiel ($g_v - g_a$) et du gradient de température. Ainsi, une répartition de température non homogène dans le milieu poreux génère un flux de diffusion de matière : c'est l'effet Soret. Réciproquement, un gradient de différence de potentiel entraîne des échanges de chaleur dans le milieu : c'est l'effet Dufour (voir aussi [dGM84] page 273). Dans le cas isotherme étudié ici, ces couplages n'ont pas lieu d'être pris en compte.

l'air sec dans le milieu poreux apparaît comme la loi linéaire liant la vitesse relative $\phi_g(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a)$ avec la force associée $-p_g \text{ grad } C_v$ sous la forme

$$\phi_g(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) = - \frac{D_{va}(p_g, T)}{C_a C_v} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_v. \quad (\text{II.3.36})$$

Cette équation est écrite sous une forme en accord avec la loi (II.2.56) du chapitre II.2 de sorte que D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air donné par (II.2.55). La fonction f de la porosité et de la saturation qui différencie (II.2.56) de (II.3.36) est un facteur dit de "résistance à la diffusion" (voir [DM87]). Ce facteur peut s'interpréter comme l'analogie de la perméabilité relative introduite dans la loi de Darcy (II.3.30). Il prend en particulier en compte la réduction de l'espace offert au gaz pour diffuser et les effets de tortuosité.

En conclusion, d'après les équations (II.3.9), (II.3.29), (II.3.30) et (II.3.36) les flux massiques de l'eau liquide, la vapeur d'eau et l'air sec sont respectivement :

$$\mathbf{w}_w = - \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rt}(S_w) \text{ grad } p_w \quad (\text{II.3.37})$$

$$\mathbf{w}_v = - \rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - f(\phi, S_w) \frac{M_v}{RT} d_{va} \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.38})$$

$$\mathbf{w}_a = - \rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - f(\phi, S_w) \frac{M_a}{RT} d_{va} \text{ grad } C_a \quad (\text{II.3.39})$$

avec d_{va} relié au coefficient de diffusion $D_{va}(p_g, T)$ par $d_{va} = D_{va}(p_g, T) p_g$. Notons que les expressions des flux massiques des constituants gazeux retenues dans cette étude ne prennent pas en compte l'effet Knudsen, tant en ce qui concerne la perméation du gaz [Dul92] que la diffusion de la vapeur d'eau et de l'air sec [Dai86].

II.3.3.5 Pression capillaire

A l'échelle d'un pore du milieu poreux, lorsque l'eau liquide et le gaz coexistent, ces deux phases sont séparées par une interface courbe. La pression est discontinue à la traversée de cette interface, et la différence des pressions entre la phase non mouillante et la phase mouillante s'appelle la pression capillaire. La loi de Laplace traduit alors l'équilibre mécanique entre les forces de pression et les forces de tension s'exerçant sur l'interface (voir [Dul92] page 119).

A l'échelle macroscopique, la pression capillaire est définie comme la différence des pressions macroscopiques de l'eau et du gaz (voir [HG93, NB96]). Dans le cas d'un milieu isotrope, à matrice indéformable et en condition isotherme, une étude thermodynamique ([Cou95] page 417, [DC98]) montre, qu'en l'absence d'hystérésis, la pression capillaire n'est une fonction que de la saturation en eau liquide :

$$p_g - p_w = p_c(S_w) \quad (\text{II.3.40})$$

Cette relation s'interprète comme la transcription macroscopique de la loi de Laplace. La fonction p_c dépend du matériau étudié, mais aussi de la paire de fluides saturants et de la

température. De plus, la relation $p_c(S_w)$ n'est pas la même lorsque le matériau se désorbe ou au contraire se charge en eau. Ce phénomène appelé hystérésis se traduit par une courbe de sorption différente de la courbe de désorption (voir [Dai86] page 24, [Dul92] page 138). Dans le chapitre suivant où des résultats expérimentaux et numériques sont comparés, seule la première désorption du matériau est considérée. La relation entre la pression capillaire et la saturation en eau liquide est alors identifiée à partir de l'isotherme de désorption expérimentale.

Enfin, notons que de nombreux auteurs relient la pression capillaire à la fonction sans dimension de Levrett J par une équation de la forme :

$$p_c(S_w) = \sigma_{l/g} \sqrt{\frac{\phi}{k}} J(S_w) \quad (\text{II.3.41})$$

où $\sigma_{l/g}$ est la tension de surface de l'interface liquide/gaz. La fonction de Leverett ainsi définie présente l'intérêt de ne plus dépendre des propriétés des fluides saturants ([DR91, SS93b]) voir même de la température et des propriétés d'une même classe de matériaux ([HG93]).

II.3.3.6 Résumé du modèle

En résumé, les transferts d'humidité isotherme dans les milieux poreux peuvent être modélisés par les équations suivantes :

1. les équations de conservation de la masse, avec échange liquide-vapeur, données par (II.3.7), où les masses de chaque constituant sont données par (II.3.8),
2. la loi des gaz parfaits (II.3.10) pour les constituants air sec et vapeur d'eau du mélange gazeux idéal, la pression du gaz étant donnée par la relation (II.3.11),
3. l'équation (II.3.16) de Clapeyron isotherme qui décrit l'équilibre thermodynamique instantané de l'eau entre les phases liquide et vapeur,
4. les expressions (II.3.37) à (II.3.39) des flux massiques de l'eau liquide, la vapeur d'eau et l'air sec,
5. la définition (II.3.40) de la pression capillaire comme une unique fonction de la saturation en eau liquide.

Dans la suite de ce document, ce système d'équations constitue la **modélisation complète** du séchage. Ce modèle présente de nombreux couplages et non-linéarités rendant impossibles l'obtention de solutions analytiques et difficiles des développements numériques. Il apparaît donc utile de le simplifier en étudiant certains cas limites adaptés aux matériaux visés. La première simplification envisagée s'applique aux milieux faiblement perméables et suppose que le transport darcéen du gaz peut être négligé devant son transport diffusif. La deuxième simplification concerne les matériaux plus perméables pour lesquels la pression de gaz peut être supposée constante et égale à la pression atmosphérique au cours du séchage. Ce second cas considère aussi une faible proportion de vapeur d'eau dans le gaz de sorte que le mouvement de cette dernière peut être supposé purement diffusif. Ces deux cas limites permettront dans le chapitre II.5 une mise en évidence des modes de transferts de l'humidité au cours du séchage des matériaux cimentaires.

II.3.4 Modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz

Les matériaux étudiés dans les chapitres suivants étant des bétons et des pâtes de ciment faiblement perméables, il s'agit de vérifier si le transport darcéen du gaz joue un rôle significatif dans le séchage de ces matériaux. Pour cela, un modèle négligeant ce type de transfert devant le transfert diffusif des constituants gazeux est proposé. La justification de cette modélisation fait alors appel aux nombres de Péclet relatifs à la vapeur d'eau et à l'air sec qui permettent l'étude du rapport des masses transportées par convection (ou advection) et diffusion. Ces nombres peuvent être introduits à partir des expressions des flux massiques (II.3.38) et (II.3.39) de la vapeur d'eau et de l'air sec. Chacun de ces flux comportent deux termes. Le premier en gradient de pression de gaz est associé au transport convectif des constituants gazeux par le mélange. Le second terme en gradient de fraction molaire correspond au transport par diffusion gazeuse. Dans le but de quantifier le transport convectif devant le transport diffusif, les expressions (II.3.38) et (II.3.39) sont réécrites en introduisant les valeurs initiales de la pression de gaz p_g^{ini} et des fractions molaires en vapeur d'eau C_v^{ini} et en air sec C_a^{ini} supposées uniformes. Il vient alors,

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v = -\rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } \Delta p_g - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \Delta C_v \\ \mathbf{w}_a = -\rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } \Delta p_g - \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \Delta C_a \end{cases} \quad (\text{II.3.42})$$

avec $\Delta p_g = p_g - p_g^{ini}$, $\Delta C_v = C_v - C_v^{ini}$ et $\Delta C_a = C_a - C_a^{ini} = (1 - C_v) - (1 - C_v^{ini}) = -\Delta C_v$. Afin de comparer les ordres de grandeur des termes diffusif et convectif, les termes de (II.3.42) sur lesquels portent les gradients sont normalisés par des variables adimensionnées notées avec une barre :

$$x = x^* \bar{x}, \quad \Delta p_g = \Delta_g^* \overline{\Delta p_g}, \quad \Delta C_v = \Delta_v^* \overline{\Delta C_v}. \quad (\text{II.3.43})$$

Les grandeurs notées avec un astérisque sont les jauges associées aux variables et telles que les grandeurs adimensionnées soient d'ordre un (*i.e.* $\bar{x} = O(1)$). Introduisant ces transformations dans (II.3.42), il vient :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v = -\rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \frac{\Delta_g^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta p_g} - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \frac{\Delta_v^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta C_v} \\ \mathbf{w}_a = -\rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \frac{\Delta_g^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta p_g} + \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \frac{\Delta_v^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta C_v} \end{cases} \quad (\text{II.3.44})$$

Les termes $\overline{\Delta C_v}$ et $\overline{\Delta p_g}$ sont d'ordre 1. Supposons maintenant que leurs gradients normalisés sont de même ordre, soit,

$$\frac{|\overline{\text{grad } \Delta p_g}|}{|\overline{\text{grad } \Delta C_v}|} = O(1)$$

La comparaison du mouvement convectif de l'air sec par rapport à son mouvement diffusif s'évalue alors à partir du rapport des termes en facteur des gradients dans l'expression

(II.3.44) de la vitesse massique de l'air sec. Ce rapport fournit ainsi un nombre sans dimension de Péclet relatif à l'air sec sous la forme :

$$P_e^a = \frac{k p_a k_{rg}(S_w) |\Delta_g^*|}{\eta_g d_{va} f(\phi, S_w) |\Delta_v^*|} \quad (\text{II.3.45})$$

De la même façon, le nombre de Péclet relatif à la vapeur d'eau est donné par :

$$P_e^v = \frac{k p_v k_{rg}(S_w) |\Delta_g^*|}{\eta_g d_{va} f(\phi, S_w) |\Delta_v^*|} = \frac{p_v}{p_a} P_e^a \quad (\text{II.3.46})$$

Dans la gamme de température qui nous intéresse, la pression d'air sec est bien supérieure à la pression de la vapeur d'eau⁴. Donc $P_e^v \leq P_e^a$, et l'hypothèse $P_e^a \ll 1$, qui serait valable du fait d'une faible perméabilité intrinsèque k , permet de négliger le transport darcéen de la vapeur d'eau et de l'air sec devant leur transport diffusif respectif. Cette condition ne peut cependant pas être vérifiée *a priori* pour un matériau donné puisque les jauges Δ_v^* et Δ_g^* intervenant dans (II.3.45) sont inconnues. Seul le recours à une résolution numérique réalisée dans le dernier chapitre permettra de vérifier si cette hypothèse est bien satisfaite. Remarquons que si c'est le cas, la non prise en compte de la dispersion du gaz dans la modélisation sera aussi vérifiée (voir [AL93]).

Admettant pour l'instant l'hypothèse $P_e^a \ll 1$, les flux massiques de vapeur d'eau et d'air sec sont réécrits sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v &= -\frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_v \\ \mathbf{w}_a &= -\frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_a \end{cases} \quad (\text{II.3.47})$$

La modélisation des transferts d'humidité isotherme en milieu poreux faiblement perméable peut alors être menée à partir des mêmes équations que celle données dans le cas du modèle dit "complet" en remplaçant les équations (II.3.38) et (II.3.39) par les deux équations de (II.3.47). Du fait de l'absence de transport convectif de l'air et de la vapeur d'eau, ce modèle est aussi qualifié de purement diffusif dans la suite du document.

La section suivante présente une modélisation du séchage reposant sur l'hypothèse d'une pression de gaz uniforme et constante dans le matériau. Cette hypothèse débouche alors sur une modélisation des transferts hydriques à partir d'une unique équation de diffusion non-linéaire.

II.3.5 Modélisation à pression de gaz constante

L'hypothèse d'une pression totale de gaz constante et égale à la pression atmosphérique au cours du séchage d'un milieu poreux est souvent utilisée pour les sols et repose sur une

4. A 20° C, la pression de vapeur saturante de l'eau est environ de 2300 Pa alors que la pression totale de gaz est de l'ordre de 10⁵ Pa.

idée assez familière. De part la "forte" perméabilité au gaz en comparaison de celle à l'eau ($\eta_l/\eta_g \simeq 200$), toute variation de la pression de gaz, quelle qu'en soit l'origine, s'annulera instantanément par un transport darcéen rapide en comparaison des autres modes de transport. De nombreux auteurs (voir [BN72, Bén81, Dai86, KPF92, XBJ94, CEL98]) admettent cette hypothèse pour modéliser les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires. Dès lors, il devient contradictoire de supposer en plus que l'air sec est immobile comme il est souligné dans [DM87]. C'est en effet le transport convectif de ce dernier qui peut annuler toute variation de la pression de gaz et non le transport diffusif qui uniformise les concentrations. L'hypothèse d'une pression de gaz constante est donc liée à un fort nombre de Péclet relatif à l'air sec.

La modélisation entreprise ici à pression de gaz constante suppose en outre un transport purement diffusif de la vapeur d'eau. Cette situation (diffusion de la vapeur d'eau et convection de l'air sec) est possible du fait de la relation (II.3.46) entre les deux nombres de Péclet et de la faible valeur du rapport des pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec à 20° C (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$). Autrement dit, la proportion de vapeur d'eau entraînée dans le mouvement d'ensemble du gaz reste négligeable par rapport à la masse de vapeur d'eau qui diffuse au sein du mélange gazeux. Les deux hypothèses suivantes (souvent implicites dans les modélisations du séchage) sont donc supposées satisfaites :

- H1. la pression du mélange gazeux air sec plus vapeur d'eau reste constamment égale à la pression atmosphérique à l'échelle de temps où s'effectue le séchage ($P_e^a \gg 1$) :

$$p_g = p_{atm} \quad (II.3.48)$$

- H2. le transport de l'eau sous sa forme vapeur s'effectue essentiellement par diffusion gazeuse :

$$P_e^v \ll 1 \quad (II.3.49)$$

L'hypothèse d'une pression de gaz constante permet d'identifier dans l'équation (II.3.19) d'équilibre thermodynamique de l'eau la pression atmosphérique avec la pression du mélange gazeux. Utilisant (II.3.40), le membre de droite de l'équation (II.3.19) fait alors apparaître la pression capillaire. La loi de Kelvin-Laplace qui décrit l'équilibre thermodynamique de l'eau sous forme liquide et vapeur dans le cas d'un mélange gazeux à pression atmosphérique est alors obtenue :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} = -p_c(S_w) \quad (II.3.50)$$

D'après cette dernière équation, la pression partielle de vapeur d'eau s'exprime à partir de la saturation en eau liquide sous la forme :

$$p_v = p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \quad (II.3.51)$$

De plus, la deuxième hypothèse conduit à une expression du flux de vapeur d'eau identique à l'expression donnée par (II.3.47). Compte tenu de l'hypothèse H1 et des équations (II.3.10),

(II.3.12) et (II.3.51), cette expression purement diffusive du flux de vapeur d'eau se réécrit sous la forme :

$$\mathbf{w}_v = \left(\frac{M_v}{RT} \right)^2 D_{va} f(\phi, S_w) \frac{p'_c(S_w)}{\rho_w} p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \text{grad } S_w \quad (\text{II.3.52})$$

où $D_{va} = d_{va}/p_{atm}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à pression atmosphérique.

Le mouvement de l'eau sous forme liquide reste donné par l'équation (II.3.37). L'hypothèse H1 et l'équation (II.3.40) conduisent alors à une expression du flux massique d'eau liquide sous la forme :

$$\mathbf{w}_w = \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) p'_c(S_w) \text{grad } S_w \quad (\text{II.3.53})$$

D'autre part, additionnant les équations de conservation de la masse d'eau sous formes liquide et gazeuse dans (II.3.7) et utilisant (II.3.8), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_v (1 - S_w)) = -\text{div } \mathbf{w}_w - \text{div } \mathbf{w}_v \quad (\text{II.3.54})$$

Dans le cas d'un séchage, une condition suffisante permettant de négliger le deuxième terme du membre de gauche de (II.3.54) devant le premier terme est donnée dans [MCE99] sous la forme :

$$M^e = (1 - S_w^b) \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 p_{vs} \sup_{S_w \in (S_w^b, S_w^{ini})} |p'_c(S_w)| \ll 1 \quad (\text{II.3.55})$$

où S_w^{ini} et S_w^b représentent respectivement les saturations en eau liquide au départ et à la fin du séchage. Cette condition sera vérifiée dans le chapitre II.5 pour les matériaux cimentaires d'étude. Elle permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) = -\text{div } \mathbf{w}_w - \text{div } \mathbf{w}_v \quad (\text{II.3.56})$$

Finalement, partant de la relation (II.3.56) et utilisant les expressions (II.3.52) et (II.3.53), les transferts d'humidité à pression de gaz constante peuvent être modélisés par l'équation de diffusion non-linéaire suivante :

$$\frac{\partial S_w}{\partial t} - \text{div} [D(S_w) \text{grad } S_w] = 0 \quad (\text{II.3.57})$$

avec,

$$D(S_w) = -\frac{p'_c(S_w)}{\phi} \left[\frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) + \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 D_{va} f(\phi, S_w) p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \right] \quad (\text{II.3.58})$$

Le coefficient de diffusion ainsi mis en évidence s'écrit comme la somme de deux termes, associant les modes de transport de l'humidité. Le premier terme est relatif au transport darcéen d'humidité sous forme liquide alors que le second est relatif au transport diffusif d'humidité sous forme gazeuse. Dans cette modélisation à pression de gaz constante, ces deux modes de

transport sont de fait nécessairement liés et actifs simultanément.

La modélisation des transferts d'humidité dans les matériaux poreux cimentaires à partir d'une équation de diffusion non-linéaire est utilisée par de nombreux auteurs (voir par exemple [BN72, Dai86, Ack88, KPF92, XBJ94]). Cette équation peut être écrite soit en terme de saturation en eau liquide comme c'est le cas pour (II.3.57), soit en terme de teneur en eau massique ω à partir de (II.3.6), soit enfin en terme de pression de vapeur d'eau ou d'humidité relative lorsque la pression du mélange gazeux est constante. Ce type de modélisation est attrayant car il permet d'identifier un coefficient global de diffusion hydrique à partir des résultats expérimentaux accessibles, qu'ils soient sous forme de perte de poids (voir [BB94, PBC98]) ou de profils en humidité ou teneur en eau (voir [Sak83, Dai86, PBC98, XBMJ94, XZA95]). Un autre intérêt de l'équation de diffusion réside dans sa simplicité qui autorise l'étude de couplages avec d'autres phénomènes (effets mécaniques, présence d'espèces chimiques en phase liquide...).

L'inconvénient de cette modélisation est par contre lié au fait qu'elle ne fait qu'entériner des hypothèses sans donner les moyens de les vérifier expérimentalement. D'autre part, le coefficient de diffusion mesuré expérimentalement regroupe différents modes de transport de l'humidité. Il est alors impossible de dire dans quelles proportions chaque mode de transport contribue au séchage.

Chapitre II.4

Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations

Le chapitre II.5 confronte les résultats numériques des modélisations introduites dans le chapitre précédent à des résultats expérimentaux mesurés au cours du séchage de matériaux cimentaires. Comme préalable à cette comparaison, ce chapitre décrit les expériences de transferts hydriques modélisées et la mise en œuvre numérique des différentes modélisations. Les expériences sont des séchages isothermes d'éprouvettes cylindriques en pâte de ciment et béton. Le transfert d'humidité n'est engendré que par la différence d'humidité entre le bord et le cœur du matériau. Les propriétés des matériaux d'étude (porosité, courbe de pression capillaire ou isotherme) sont détaillées. La perméabilité intrinsèque des bétons et des pâtes de ciment est considérée inconnue et sera déterminée dans le chapitre suivant. Ce chapitre présente aussi les paramètres de transferts de masse retenus pour la modélisation (perméabilités relatives à l'eau et au gaz et facteur de résistance à la diffusion ou tortuosité). La méthode des volumes finis est celle retenue pour la résolution numérique des différentes modélisations. Sa mise en œuvre dans le cas le plus complexe de la modélisation complète et de l'équation de diffusion est détaillée.

II.4.1 Propriétés des matériaux d'étude

Les matériaux visés par la présente étude sont deux pâtes de ciment CO et CH et deux bétons BO et BH. Ces matériaux ont été fabriqués à partir de ciment CPA 55 HTS du Teil. Les formulations en "O" désignent des matériaux ordinaires et celles en "H" des matériaux à très hautes performances. Les formulations et les caractéristiques des composants anhydres de ces matériaux sont données en annexe X de [BB94]. Le rapport eau sur ciment (E/C) de ces matériaux est présenté dans le tableau II.4.1.

L'isotherme d'adsorption ou de désorption d'eau caractérise les états d'équilibre hydriques d'un matériau. Sa connaissance est essentielle à la modélisation des transferts d'eau car elle

TAB. II.4.1 – *Rapport E/C des matériaux utilisés.*

matériaux	BO	BH	CO	CH
rapport E/C	0.487	0.267	0.348	0.196

permet l'identification de la relation d'état entre la pression capillaire et la saturation en eau liquide. Les isothermes des matériaux cimentaires étudiés sont déterminées expérimentalement dans [BB94] page 293 par des pesées successives sur des petits échantillons (pour les bétons) voire des broyats (pour les pâtes de ciment). Ces expériences caractérisent un certain nombre de points d'équilibre hydrique du matériau repérés par une humidité relative (h_r) et une teneur en eau massique (ω). Chaque point de l'isotherme peut être transformée en un point de la courbe de pression capillaire-saturation en eau liquide à l'aide des modifications suivantes (voir [Las94, Cou95]) :

1. la teneur en eau massique est transformée en une saturation en eau liquide à l'aide des relations (II.3.4) et (II.3.6) qui impliquent :

$$\omega = \frac{\rho_w}{\rho_s} \phi S_w \quad (\text{II.4.1})$$

avec ρ_s masse volumique apparente du matériau sec.

2. La courbe de sorption est mesurée dans une ambiance à pression atmosphérique. Les points d'équilibre de cette courbe correspondent donc à une pression de gaz égale à la pression atmosphérique. L'humidité relative de ces points peut ainsi être transformée en une pression capillaire par la loi de Kelvin-Laplace (II.3.50) et la définition (II.3.20) de l'humidité relative :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r = -p_c \quad (\text{II.4.2})$$

Le passage d'une isotherme sous la forme (h_r, ω) à la relation pression capillaire-saturation nécessite donc la connaissance de la porosité volumique totale et de la masse volumique apparente de chacun des matériaux. La porosité est donnée dans [BB94] page 341. La valeur utilisée dans (II.4.1) correspond à toute la gamme de pores du matériau et a été calculée à partir des isothermes et d'une mesure de porosimétrie au mercure. C'est aussi cette valeur de la porosité qui est prise en compte dans la modélisation car tous les pores du matériau sont susceptibles de participer aux transferts de masse sous formes gazeuse et liquide. Les valeurs de la masse volumique apparente utilisées dans (II.4.1) ont été estimées à partir des masses à sec et des volumes des différents échantillons ayant servis au calcul de l'isotherme. L'ensemble des porosités et masses volumiques retenues sont regroupées dans le tableau II.4.2.

Les points de la relation pression capillaire-saturation déduits de l'isotherme de désorption et des transformations (II.4.1) et (II.4.2) sont représentés sur la figure II.4.1. Afin d'éviter tout risque de détérioration, les échantillons utilisés pour la mesure de l'isotherme étaient

TAB. II.4.2 – Porosité et masse volumique des matériaux utilisés.

matériaux	BO	BH	CO	CH
porosité totale (m^3/m^3)	0.122	0.082	0.303	0.204
masse volumique apparente à sec (kg/m^3)	2286	2385	1717	2086

conservés dans une ambiance à 100 % d'humidité relative sans immersion (voir [BB94] page 188). Comme il apparaît sur la figure II.4.1, ces conditions n'assurent pas une saturation complète du matériau par l'eau liquide.

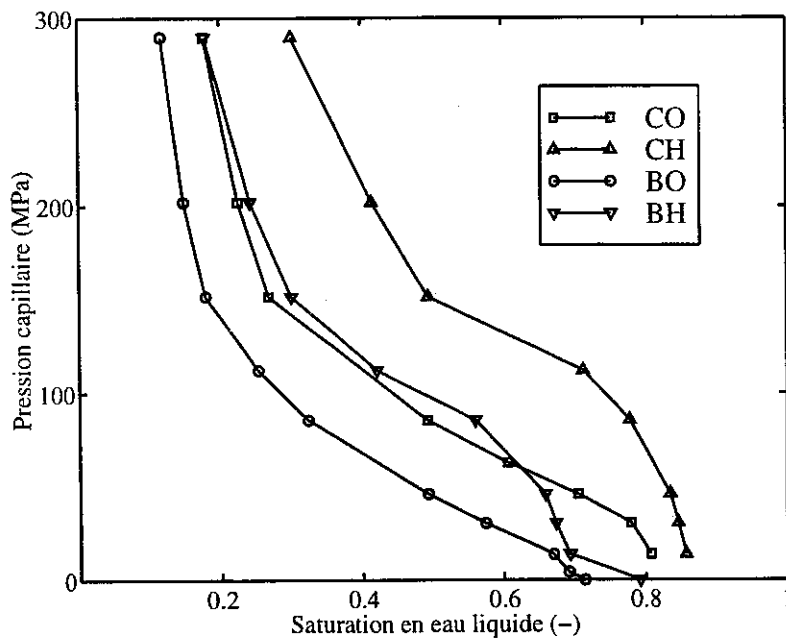


FIG. II.4.1 – Valeurs expérimentales de la pression capillaire-saturation pour les matériaux BO, BH, CO et CH.

Afin d'exprimer la pression capillaire comme une fonction continue et régulière de la saturation en eau liquide, une courbe a été calée sur les points de la figure II.4.1 pour chaque matériau. La fonction continue et régulière utilisée permet aussi, dans la section suivante, une estimation des perméabilités relatives à l'eau et au gaz en fonction de la saturation en eau liquide. La famille de fonctions utilisées pour la restitution des données précédentes est à deux paramètres a et b et est définie par :

$$p_c(S_w) = a (S_w^{-b} - 1)^{1-1/b} \quad (\text{II.4.3})$$

Cette famille de fonctions correspond à celle introduite par Van Genuchten [vG80] sous la

forme :

$$\frac{\phi_w^r - \phi_w^s}{\phi_w^s - \phi_w^r} = \left(\frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right)^m \quad (\text{II.4.4})$$

où ϕ_w^r et ϕ_w^s sont respectivement les teneurs en eau liquide volumique résiduelle et à saturation, h est la succion capillaire exprimée en hauteur d'eau (m) et α , m et n sont les trois paramètres du calage. Les auteurs qui utilisent cette relation font souvent l'hypothèse suivante sur les paramètres m et n de (II.4.4) :

$$m = 1 - 1/n \quad (\text{II.4.5})$$

Cette relation permet par la suite de nombreuses simplifications pour l'obtention des expressions des perméabilités relatives. Sous cette hypothèse, les expressions (II.4.3) et (II.4.4) sont équivalentes avec les identifications :

$$\phi_w^r = 0, \quad \phi_w^s = \phi, \quad b = 1/m, \quad a = -\frac{1}{\alpha \rho_w g}$$

où g est l'accélération normale de la pesanteur à la surface de la terre.

La technique pour trouver les paramètres optimums de (II.4.3) est détaillée en annexe E de [MCE99]. Cette méthode consiste à minimiser l'écart quadratique entre la fonction (II.4.3) et les points expérimentaux de la figure II.4.1. Les valeurs des paramètres a et b obtenues pour les différents matériaux sont résumées dans le tableau II.4.3.

TAB. II.4.3 – Paramètres de la relation pression capillaire-saturation (II.4.3).

matériaux	BO	BH	CO	CH
paramètre a (Mpa)	18.6237	46.9364	37.5479	96.2837
paramètre b (–)	2.2748	2.0601	2.1684	1.9540

Les courbes issues de ces calages sont présentées sur les figures II.4.2 pour les bétons et II.4.3 les pâtes de ciment. L'optimisation a été effectuée sans prendre en compte les points obtenus aux fortes humidités relatives. En effet, à ces fortes humidités relatives, donc aux faibles pressions capillaires, les matériaux ne sont pas entièrement saturés ce qui ne peut pas être rendu par l'expression (II.4.3). De plus, aux très hautes humidités relatives, les échantillons sont dans un état hydrique très instable et de fait très sensibles à des faibles variations d'humidité relative et de température. Les mesures des teneurs en eau à ces fortes humidités relatives peuvent donc être jugées insuffisamment fiables pour le calage.

Les relations pression capillaire-saturation présentées sur les figures II.4.2 et II.4.3 sont données pour une température de 23° C. Elles peuvent cependant encore être considérées utilisables à la température de 20° C à laquelle sont réalisés les essais modélisés dans la suite.

La perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires constitue aussi une propriété importante et essentielle à la modélisation. La détermination directe de sa valeur fait appel à une

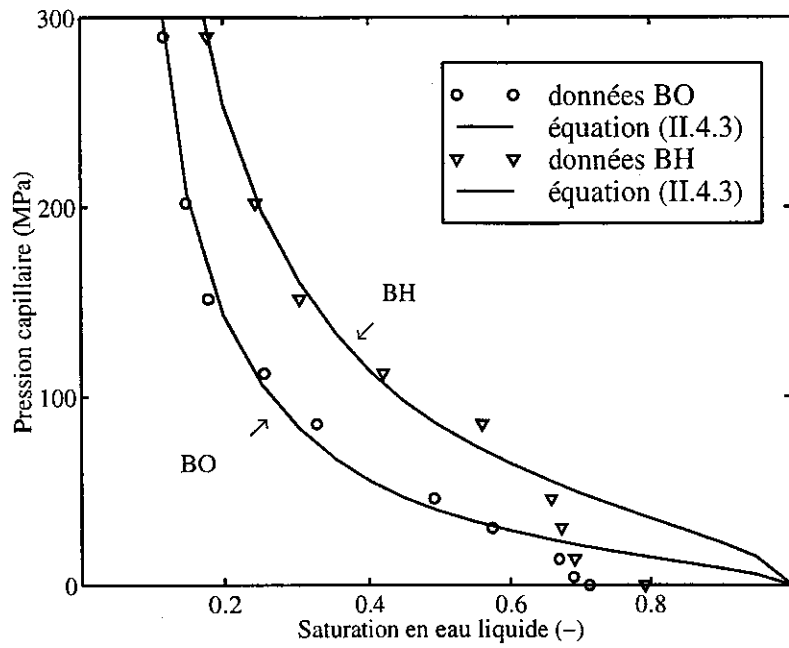


FIG. II.4.2 – Relation pression capillaire-saturation pour BO et BH.

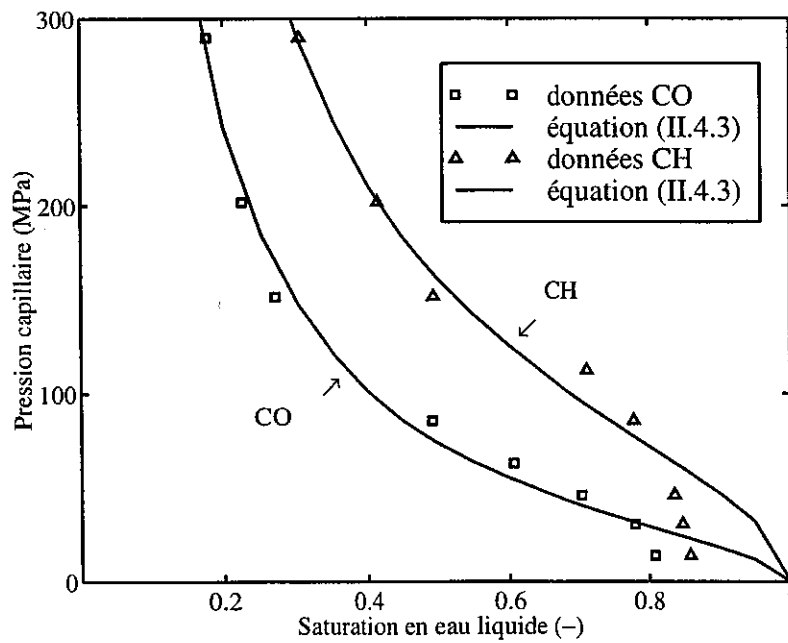


FIG. II.4.3 – Relation pression capillaire-saturation pour CO et CH.

mesure au moyen d'un perméamètre. Cette expérience consiste tout d'abord à saturer une éprouvette cylindrique par un fluide, puis à mesurer le débit de fluide traversant l'échantillon pendant un temps donné. Les mesures de perméabilité avec de l'eau liquide sont délicates à réaliser pour certains matériaux cimentaires peu perméables. Cela est par exemple le cas du matériau BO testé ici (*a priori* le plus perméable des quatre matériaux), pour lequel la saturation préalable à la mesure n'a pu être obtenue en douze jours d'essai avec une pression maximale d'eau de 10 MPa.

La perméabilité k étant une propriété intrinsèque du milieu poreux, une idée naturelle consiste à déterminer sa valeur à l'aide de mesures de filtration effectuées au gaz. L'évaluation d'une perméabilité intrinsèque est alors possible et conduit dans le cas du matériau BO à des valeurs de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} m². Ces ordres de grandeurs auraient dû impliquer des vitesses de filtration de l'eau liquide importantes dans l'expérience précédente et la saturation de l'échantillon en un temps raisonnable. De fait, contrairement au gaz, des forces physiques s'exercent entre les molécules d'eau liquide et la matrice cimentaire. Ces forces, de courtes portées, réduisent de manière significative la vitesse de l'écoulement liquide près des parois solides de l'espace poreux. Cet effet peut alors être pris en compte par l'intermédiaire d'une perméabilité "effective" à l'eau liquide k , de valeur nettement plus basse que la perméabilité intrinsèque mesurée à l'aide d'un perméamètre à gaz. Cette différence de valeur est aussi constatée par Ollivier [Oll90] et s'estompe pour des matériaux de plus en plus perméables.

Dans le cas des matériaux cimentaires, le paramètre important est la perméabilité "effective" à l'eau. C'est en effet la phase liquide qui influe sur la durée de vie des ouvrages, en conditionnant notamment les transports d'agents agressifs dans le béton. De fait, ce paramètre constitue un indicateur de durabilité pour les structures du Génie civil. Dans le but de déterminer cet indicateur pour les matériaux d'étude, mais ne disposant pas de valeur de la perméabilité intrinsèque mesurée avec un gaz pour l'ensemble de ces matériaux, il a été choisi de garder dans la modélisation la même valeur k de la perméabilité intrinsèque pour les lois de Darcy du liquide et du gaz. La perméabilité k est alors le paramètre qui va être identifié en comparant des pertes en poids expérimentales durant un séchage avec celles prédites à partir de la modélisation. La valeur de k ainsi déterminée constituera une surévaluation de la perméabilité "effective" à l'eau liquide. La perméabilité intrinsèque k apparaît alors comme un bon indicateur de durabilité puisque par exemple elle réduira le temps de transport par convection des ions chlorures jusqu'aux armatures métalliques d'une structure.

II.4.2 Expérience de séchage isotherme

Les expériences modélisées dans le chapitre suivant ont été réalisées au L.C.P.C et sont entièrement décrites dans [BB94]. Il s'agit des séchages isothermes des différents matériaux d'étude. Le dispositif expérimental est représenté de façon simplifiée sur la figure II.4.4. Des éprouvettes cylindriques de 16 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur sont placées dans une étuve. L'humidité relative au sein de cette étuve est contrôlée par une solution saline. Dans le cas présent, une humidité de 50 % était assurée au cours de l'expérience.

La température de l'expérience est constante et fixée à 20° C. Enfin, la pression de gaz au sein de l'étuve est considérée égale à la pression atmosphérique.

Les contours des éprouvettes sont protégés des transferts hydriques par du papier d'aluminium. Il est alors supposé que les transferts de masse ne s'effectuent que dans la direction de l'axe de l'éprouvette (*i.e.* le séchage est unidirectionnel). Des pesées ainsi que des mesures de gammadensimétrie ont été réalisées à différents temps afin de caractériser l'état hydrique des matériaux à ces instants. Ces données sont utilisées par la suite comme points de comparaison avec la modélisation.

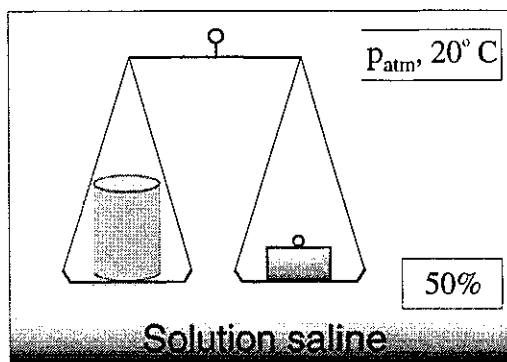


FIG. II.4.4 – *Expérience de séchage isotherme.*

L'hypothèse d'un séchage isotherme en dépit de la forte quantité d'eau susceptible de s'évaporer est vérifiée en annexe C. Dès lors, le séchage n'est associé qu'à la différence d'humidité relative et éventuellement de pression de gaz entre l'atmosphère environnant l'échantillon et son état gazeux interne. Le déséquilibre initial en humidité relative entraîne la diffusion gazeuse de la vapeur d'eau et de l'air sec. Ce processus de diffusion rompt l'équilibre thermodynamique initialement présent dans le matériau et provoque ainsi une évaporation au sein du milieu poreux. La pression de la phase liquide présente alors des gradients importants entre le bord du matériau et son cœur, qui génèrent un mouvement d'eau sous forme liquide. Le processus de séchage est terminé quand les déséquilibres en humidité relative et pression de gaz entre l'intérieur et l'extérieur du matériau se sont annulés.

II.4.2.1 Les conditions initiales

Après leur fabrication, les éprouvettes sont protégées des échanges avec l'extérieur pendant 2 ans. A l'issue de cette période, la réaction d'hydratation est terminée et le matériau a atteint un équilibre hydrique. L'humidité relative au sein du matériau est alors uniforme, et sa valeur (notée h_r^i) est donnée par les courbes décrivant l'autodessiccation du matériau ([BB94] page 214, [BBMLC99]). Les valeurs initiales de l'humidité relative et de la masse de chacun des matériaux testés sont regroupées dans le tableau II.4.4.

La deuxième condition initiale porte sur la pression totale de gaz au départ du séchage (notée p_g^i). Cette dernière est supposée uniforme dans les matériaux et égale à la pression

atmosphérique (*i.e.* $p_g^i = p_{atm}$).

TAB. II.4.4 – Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences.

matériaux	BO	BH	CO	CH
humidité relative interne (%)	0.90	0.65	0.85	0.75
masse (kg)	4.9076	5.0436	4.1954	4.6647

Les deux conditions initiales précédentes sont équivalentes à donner les pressions de vapeur d'eau et d'air sec dans l'éprouvette au début de l'expérience de séchage :

$$\begin{cases} h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} = h_r^i \\ p_g = p_v + p_a = p_g^i \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} p_v = h_r^i p_{vs} = p_v^i \\ p_a = p_g^i - p_v^i = p_a^i \end{cases} \quad (\text{II.4.6})$$

avec p_{vs} pression de vapeur saturante pour un liquide à la pression atmosphérique (sa valeur en fonction de la température est donnée en annexe C de [MCE99]). Enfin, l'état hydrique initial du matériau étant un équilibre thermodynamique à pression atmosphérique, la saturation initiale en eau des éprouvettes (notée S_w^i) est calculée à partir de la loi de Kelvin-Laplace (II.4.2) :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r^i = -p_c(S_w^i) \quad (\text{II.4.7})$$

L'expression (II.4.3) de la pression capillaire en fonction de la saturation et les valeurs des paramètres a et b issues du tableau II.4.3 fournissent alors la valeur de S_w^i .

II.4.2.2 Les conditions aux limites

Au temps zéro, les éprouvettes sont disposées dans une étuve à humidité relative contrôlée. Les conditions aux limites imposées aux surfaces planes de l'éprouvette sont une humidité relative $h_r = h_r^b = 0.5$ et une pression totale de gaz $p_g = p_g^b = p_{atm}$. Comme pour les conditions initiales, ces deux conditions sont équivalentes à imposer les pressions de vapeur d'eau et d'air sec :

$$\begin{cases} h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} = h_r^b \\ p_g = p_{atm} = p_g^b \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} p_v = h_r^b p_{vs} = p_v^b \\ p_a = p_g^b - p_v^b = p_a^b \end{cases} \quad (\text{II.4.8})$$

L'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et gazeuse est supposé vérifié au bord du matériau. De même que pour la condition initiale, cette hypothèse autorise avec les équations (II.4.2) et (II.4.3) le calcul de la saturation en eau liquide au bord de l'éprouvette S_w^b à partir de la relation

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r^b = -p_c(S_w^b) \quad (\text{II.4.9})$$

Les conditions aux limites et initiales sont résumées sur la figure II.4.5.

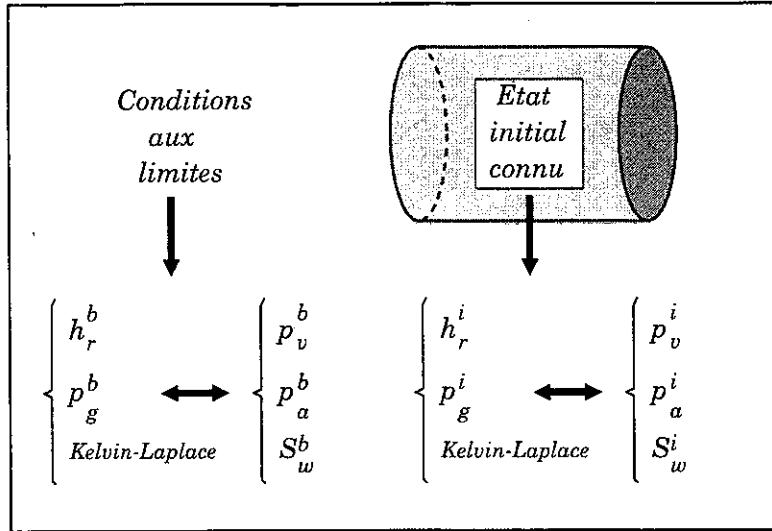


FIG. II.4.5 – Conditions aux limites et initiales.

II.4.3 Paramètres de transfert de masse

II.4.3.1 Perméabilités relatives à l'eau et au gaz

Van Genuchten [vG80] décrit les modèles de Burdine et de Mualem qui prédisent la perméabilité relative à l'eau en fonction de la teneur en eau liquide à partir d'une expression sous forme intégrale. Ces intégrales font intervenir l'expression de la succion capillaire en fonction la teneur en eau. Pour certaines fonctions particulières reliant la succion capillaire à la teneur en eau, les intégrales intervenant dans les modèles de Burdine et de Mualem peuvent être calculées et conduisent à des expressions analytiques de la perméabilité relative à l'eau. C'est le cas de la fonction (II.4.4), sous l'hypothèse (II.4.5), utilisée par van Genuchten [vG80] dans le modèle de Mualem. Ce dernier montre ainsi que la perméabilité relative à l'eau peut être estimée par :

$$k_{rl}(S_w) = \sqrt{S_w} \left(1 - (1 - S_w^{1/m})^m \right)^2 \quad (\text{II.4.10})$$

L'expression (II.4.10) était à l'origine utilisée pour les sols. Savage et Janssen [SJ97] ont montré qu'elle peut aussi s'appliquer aux matériaux à base de ciment.

Parker *et al.* proposent dans [PLK87] une expression de la perméabilité relative au gaz basée sur une extension du modèle de Mualem à la phase non mouillante [LvGN89] :

$$k_{rg}(S_w) = \sqrt{S_g} (1 - S_w^{1/m})^{2m} \quad (\text{II.4.11})$$

Les courbes des perméabilités relatives à l'eau et au gaz obtenues respectivement à l'aide des expressions (II.4.10) et (II.4.11) et des paramètres issus du tableau II.4.3 sont représentées sur les figures II.4.6 pour les bétons et II.4.7 pour les pâtes de ciment. Ces figures mettent en évidence un comportement presque linéaire de la perméabilité relative au gaz en fonction

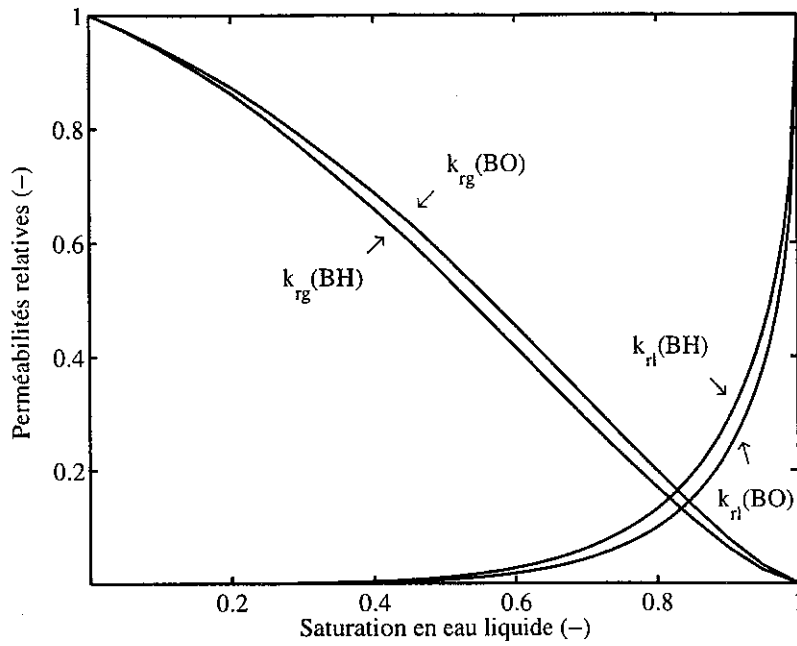


FIG. II.4.6 – Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour BO et BH.

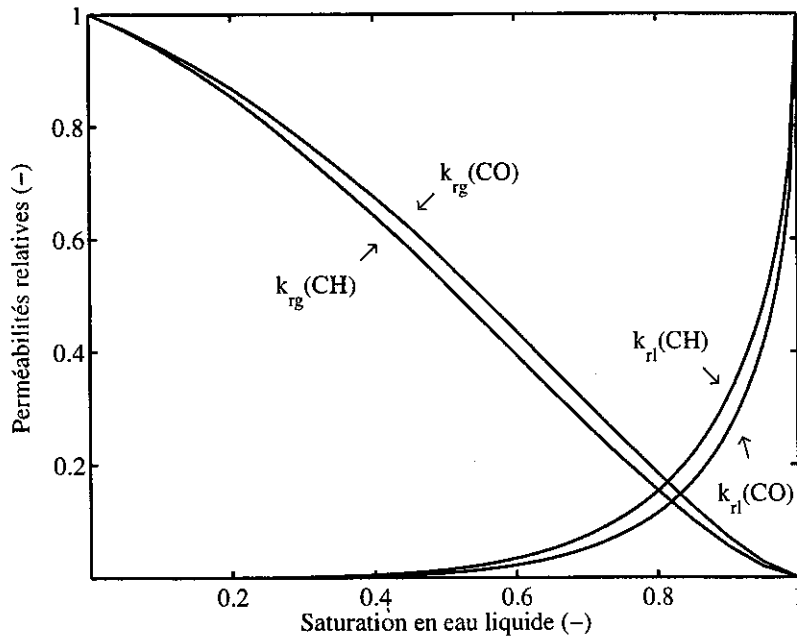


FIG. II.4.7 – Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour CO et CH.

de la saturation en eau liquide pour chaque matériau. En revanche, la perméabilité relative à l'eau varie de façon fortement non-linéaire. En particulier, l'annulation de cette dernière pour une saturation d'environ 0.4 montre que les mouvements d'eau liquide deviennent inopérants en dessous de ce seuil. La saturation limite de 0.4 peut ainsi être interprétée comme la valeur de la saturation en eau liquide à partir de laquelle la phase liquide devient discontinue dans le milieu poreux. En dessous de ce seuil, les mouvements d'eau liquide ne peuvent s'opérer qu'à partir d'évaporation-condensation entre des îlots liquides.

II.4.3.2 Facteur de résistance à la diffusion

L'équation (II.3.36) et l'expression de la vitesse molaire moyenne du gaz conduisent à la formulation du flux molaire de diffusion du constituant gazeux i sous la forme :

$$\phi_g c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g) = - f(\phi, S_w) D_{va}(p_g, T) c_g \text{grad } C_i. \quad (\text{II.4.12})$$

Le coefficient $f D_{va}$ intervenant dans cette équation est le produit du coefficient de diffusion hors milieu poreux et du facteur de résistance à la diffusion. Il peut être qualifié de coefficient de diffusion macroscopique ou homogénéisé des constituants gazeux dans le milieu poreux. Un facteur de tortuosité est alors usuellement introduit par (voir par exemple Philip [PV57, Phi58]) :

$$D_{macro} = D_{va} f = D_{va} \tau \phi_g \quad (\text{II.4.13})$$

Le facteur de résistance à la diffusion f s'exprime alors à partir de la réduction d'espace offert au gaz pour diffuser ϕ_g et d'un facteur dit de tortuosité τ qui traduit l'allongement du chemin à parcourir par le gaz pour traverser le milieu poreux. Dans le cas d'un milieu poreux saturé, la forme de la loi (II.4.13) est démontrée à partir des méthodes de prise de moyenne sur un volume élémentaire dans [BB91] et [DL98].

Différentes expressions de la tortuosité et donc du facteur de résistance f sont données dans la littérature. Dans le cas de milieux poreux saturés par un fluide et constitués d'inclusions sphériques solides, Dormieux et Lemarchand proposent deux expressions analytiques de ces coefficients à partir des méthodes d'estimation en matériaux hétérogènes [DL98]. Dans leur première approche, le facteur f et la tortuosité sont obtenus à partir de l'estimation dite de Mori-Tanaka sous la forme :

$$f(\phi) = \frac{2\phi}{3-\phi}, \quad \tau(\phi) = \frac{2}{3-\phi}. \quad (\text{II.4.14})$$

Dormieux et Lemarchand montrent par ailleurs que ces estimations sont semblables à celles calculées à partir des méthodes d'homogénéisation périodique dans le cas d'une inclusion sphérique ou cubique. La deuxième expression proposée par ces auteurs est obtenue à partir d'un schéma différentiel sous la forme :

$$f(\phi) = \phi^{3/2}, \quad \tau(\phi) = \phi^{1/2}. \quad (\text{II.4.15})$$

Les expressions proposées par Millington [Mil59] sont souvent utilisées pour décrire la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux. Cet auteur utilise des considérations sur la distribution

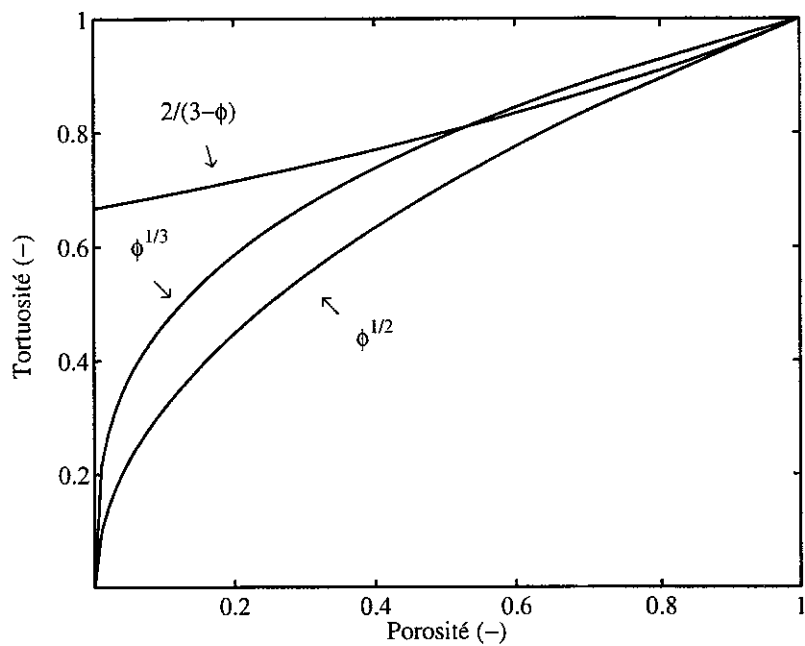


FIG. II.4.8 – Facteur de tortuosité pour un milieu poreux saturé.

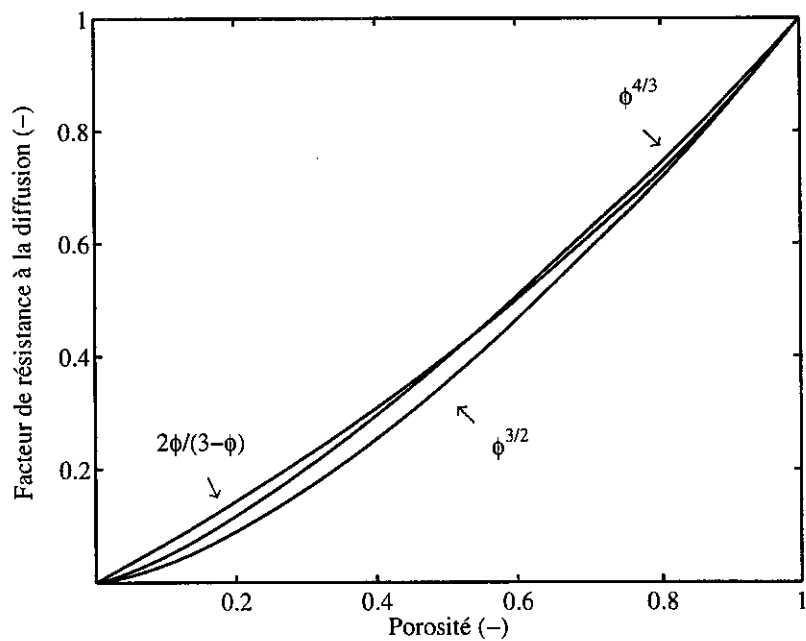


FIG. II.4.9 – Facteur de résistance à la diffusion pour un milieu poreux saturé.

de pores sphériques dans un plan du milieu poreux et l'interaction de deux plans adjacents pour montrer :

$$f(\phi) = \phi^{4/3}, \quad \tau(\phi) = \phi^{1/3}. \quad (\text{II.4.16})$$

Les différentes expressions du facteur de résistance à la diffusion et de la tortuosité données par les expressions (II.4.14), (II.4.15) et (II.4.16) sont comparées sur les figures II.4.8 et II.4.9.

Millington [Mil59] étend ses résultats au cas où le milieu poreux n'est que partiellement saturé par la phase gazeuse sous la forme :

$$f(\phi, S_w) = \phi_g^{4/3} (1 - S_w)^2 = \phi^{4/3} (1 - S_w)^{10/3}, \quad \tau(\phi, S_w) = \phi^{1/3} (1 - S_w)^{7/3}. \quad (\text{II.4.17})$$

Cette expression est reprise par de nombreux auteurs (Baver et Gardner [BGG72] page 245, Bénét [Bén81] page 108, Sleep et Sykes [SS89], Adenekan et al. [APP93], Simunek et Suarez [SS94]). La résolution numérique des modèles de transfert hydrique présentés dans le chapitre II.3 autorise le choix de la fonction à utiliser pour le facteur de résistance à la diffusion. L'expression (II.4.17) donnée pour un milieu partiellement saturé est adoptée dans la suite de ce document.

II.4.4 Méthode de résolution numérique

II.4.4.1 Introduction

Différentes méthodes de résolution numérique sont envisageables pour résoudre les modèles de transfert hydrique isotherme présentés dans le chapitre II.3 : éléments finis, différences finies et volumes finis. Le choix des inconnues et des équations principales est aussi différent suivant les auteurs. La méthode des éléments finis est utilisée par Crausse [Cra83], Degiovanni et Moyne [AMD88, Moy87] et Malinsky [Mal99] dans le code de calcul CESAR-LCPC [Hum89]. Ces auteurs prennent en compte des effets thermiques dans leur modélisation. Crausse met en œuvre la méthode des éléments finis sur un système à deux équations en teneur en eau et température (la pression de gaz est supposée constante). Degiovanni et Moyne utilisent comme inconnues la teneur en eau, la pression totale de gaz et la température alors que Malinsky travail avec les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec et la température. Citons aussi les travaux de Nicolas [Nic92] qui utilise une approche mixte volumes finis et éléments finis. Ces inconnues sont la température et les masses volumiques apparentes de l'air sec, de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. Nicolas discrétise par éléments finis les termes de transport liés à la température et par volumes finis les termes liés au transport de masse. Daïan résout une équation de diffusion non-linéaire en humidité relative par une méthode de différence finis ([Dai86] page 287). Sur un maillage unidimensionnel régulier et avec une approximation conservative des flux, cette méthode est équivalente à la méthode de volumes finis. De part sa propriété de conservativité des flux entre deux éléments voisins d'un maillage, la méthode des volumes finis s'adapte bien aux équations de conservation non-linéaires. Cette méthode est ainsi utilisée par Perré en une et deux dimensions d'espace [Per92, PD90]. Elle est aussi employée par Adenekan et al. [APP93], où les auteurs utilisent un schéma décentré amont pour approcher les termes de transport darcéen de leur modèle. La méthode des

volumes finis est donc retenue dans cette partie pour modéliser les transferts d'humidité en milieu poreux. Sa mise en œuvre pour la résolution approchée de la modélisation complète de la section II.3.3.6 est détaillée dans la partie suivante.

II.4.4.2 Cas de la modélisation complète

Le problème à résoudre est donné dans la partie II.3.3.6. Il faut alors choisir parmi les nombreuses inconnues et équations du modèle complet, les mieux adaptées à la résolution. En ce qui concerne les équations à discrétiser, les trois équations de conservation de la masse (II.3.7) pour lesquelles la méthode des volumes finis est parfaitement adaptée sont utilisées. Les variables retenues sont alors les inconnues qui interviennent dans ces équations : la saturation en eau (S_w), le terme d'échange liquide-vapeur ($\mu_{l \rightarrow g}^w$) et les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec (p_v et p_a). Ces pressions partielles sont préférées aux masses volumiques car elles permettent un calcul direct de la pression de gaz p_g et des fractions molaires C_i . Les vitesses massiques des gaz (II.3.38, II.3.39) et de l'eau liquide (II.3.37) s'expriment alors assez simplement en fonction de ces quatre inconnues. En particulier, la pression d'eau liquide intervenant dans la vitesse massique de l'eau liquide se réécrit en fonction des inconnues S_w , p_v et p_a à partir de la relation (II.3.40). L'équation manquante est alors donnée par la relation (II.3.16) qui décrit l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

Le système d'inconnues S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$ à résoudre est donc donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \text{div } \mathbf{w}_w = - \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \phi \frac{M_v}{RT} \frac{\partial}{\partial t} (p_v(1 - S_w)) + \text{div } \mathbf{w}_v = + \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \phi \frac{M_a}{RT} \frac{\partial}{\partial t} (p_a(1 - S_w)) + \text{div } \mathbf{w}_a = 0 \\ \frac{RT}{M_v} d(\ln p_v) - \frac{1}{\rho_w} d(p_g - p_c(S_w)) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.4.18})$$

avec les vitesses massiques $\mathbf{w}_i$ données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{w}_v = - \frac{M_v}{RT} p_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } p_g - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \frac{p_v}{p_g} \\ \mathbf{w}_a = - \frac{M_a}{RT} p_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } p_g - \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \frac{p_a}{p_g} \\ \mathbf{w}_w = - \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) \text{grad } (p_g - p_c(S_w)) \end{array} \right. \quad (\text{II.4.19})$$

Le système d'équations (II.4.18) peut être réduit davantage. Par exemple, le terme d'échange liquide-vapeur disparaît par addition des deux premières équations de (II.4.18). Il est aussi possible d'exprimer la pression partielle d'air sec en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la saturation en eau liquide à partir de (II.3.19) et (II.3.40). Cependant, la résolution numérique complète du système (II.4.18) a été préférée car elle fait apparaître moins de

couplages par équation et donne un accès direct aux quatre variables S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$.

Les conditions initiales sont présentées dans la partie II.4.2.1. Elles permettent le calcul des valeurs initiales des pressions partielles d'air sec, de vapeur d'eau et de la saturation initiale en eau. Au temps zéro et pour tous les points du domaine unidimensionnel, ces conditions s'écrivent :

$$p_v = p_v^i, \quad p_a = p_a^i, \quad S_w = S_w^i. \quad (\text{II.4.20})$$

Les conditions aux limites sont présentées dans la partie II.4.2.2. Elles sont de type Dirichlet sur les pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau et la saturation en eau liquide. Aux deux extrémités du domaine unidimensionnel et pour tous les temps positifs, ces conditions s'écrivent :

$$p_v = p_v^b, \quad p_a = p_a^b, \quad S_w = S_w^b. \quad (\text{II.4.21})$$

La résolution du système (II.4.18) ne nécessite aucune condition aux limites sur le flux d'eau liquide. En effet, le système d'inconnues S_w , p_v et p_a obtenu en additionnant les deux premières équations de (II.4.18) est bien posé avec les trois conditions aux limites (II.4.21). Cependant, il n'est pas possible de déterminer individuellement les flux sortants d'eau sous formes liquide et gazeuse aux bords du milieu. Seul le flux global d'eau sortant du milieu est calculable, ou, de façon équivalente, le flux sortant d'eau liquide cumulé avec la quantité d'eau évaporée au bord.

Discrétisation par les volumes finis

La discrétisation du domaine de calcul unidimensionnel par un nombre fini de segment K_i (ou volumes de contrôle) est représentée sur la figure II.4.10. Les centres x_i des volumes de contrôle sont les points où sont localisées les inconnues S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$. La demi longueur des volumes de contrôle aux extrémités du domaine permet de garder un pas constant entre les centres x_i . Les conditions aux limites sont imposées sur ces deux volumes de contrôles situés aux extrémités.

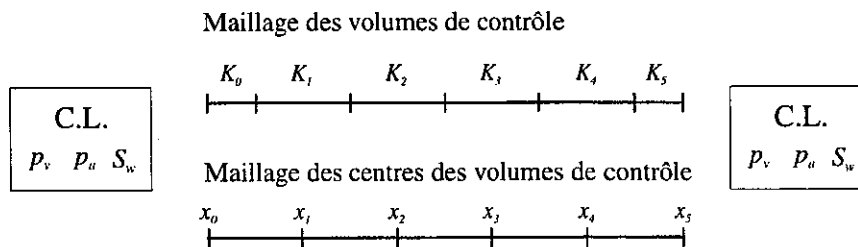


FIG. II.4.10 – Discrétisation spatiale 1D par volumes finis.

Les notations utilisées par la suite sont les mêmes que celles introduites dans la première partie de ce rapport et en particulier dans le chapitre I.4. Elles ne sont donc que brièvement

rappelées ici. Pour un volume de contrôle K , $m(K)$ représente la longueur de cet élément et $N(K)$ l'ensemble de ces voisins. Par exemple sur la figure II.4.10, l'ensemble des voisins de K_2 est $N(K_2) = \{K_1, K_3\}$ et $N(K_0) = \{K_1\}$. Pour un volume de contrôle K fixé, soit L un des éléments voisins ($L \in N(K)$) alors $d_{K,L} = |x_K - x_L|$ est la distance du centre de K au centre de L . Enfin, soit $\tau_{K,L}$ défini par $\tau_{K,L} = 1/d_{K,L}$. Par la suite le maillage est supposé constitué de $N + 1$ volumes de contrôle espacés par un pas constant (comme sur la figure II.4.10). Les volumes de contrôle situés aux bords du domaine sont numérotés 0 et N .

La discrétisation en temps est notée avec un exposant n . Le pas de temps, Δt , définit le temps $n + 1$ par $t^{n+1} = t^n + \Delta t$. Les inconnues S_w , p_v , p_a et $\dot{m}_{l \rightarrow g}^{H_2O}$ au temps t^n et localisées au point x_K du volume de contrôle K sont notées respectivement $\{S_w\}_K^n$, $\{p_v\}_K^n$, $\{p_a\}_K^n$ et $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$. Au bord du matériau, l'inconnue $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$ est remplacée par une variable notée χ_K^n qui représente la quantité d'eau évaporée additionnée avec le flux sortant d'eau liquide. La signification de χ_K^n est davantage explicitée après la présentation du schéma numérique.

Le schéma numérique de volumes finis est donné par :

(i) conditions initiales : pour les volumes de contrôle $K = 0, \dots, N$,

$$\{S_w\}_K^0 = S_w^i, \quad \{p_v\}_K^0 = p_v^i, \quad \{p_a\}_K^0 = p_a^i \quad (\text{II.4.22})$$

(ii) conditions aux limites : pour tous les $n > 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 0$ et N ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \{p_v\}_K^{n+1} = p_v^b \\ \{p_a\}_K^{n+1} = p_a^b \\ \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -\chi_K^{n+1} \\ \frac{1}{\rho_w} (\{p_w\}_K^{n+1} - \{p_w\}_K^n) = \frac{RT}{M_v} \ln \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_v\}_K^n} \end{array} \right. \quad (\text{II.4.23})$$

(iii) équations discrètes pour tous les $n \geq 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 1, \dots, N - 1$,

$$\left\{ \begin{array}{l} m(K) \frac{\{m_v\}_K^{n+1} - \{m_v\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_v\}_{K,L}^{n+1} = +m(K) \{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^{n+1} \\ m(K) \frac{\{m_a\}_K^{n+1} - \{m_a\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_a\}_{K,L}^{n+1} = 0 \\ \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -m(K) \{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^{n+1} \\ \frac{1}{\rho_w} (\{p_w\}_K^{n+1} - \{p_w\}_K^n) = \frac{RT}{M_v} \ln \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_v\}_K^n} \end{array} \right. \quad (\text{II.4.24})$$

avec les termes d'échanges $\{w_i\}_{K,L}^{n+1}$ donnés par :

$$\begin{cases}
\{w_v\}_{K,L}^{n+1} = -\frac{M_v}{RT} \frac{k}{\eta_g} \frac{\{p_v\}_K^n + \{p_v\}_L^n}{2} \frac{k_{rg}(\{S_w\}_K^n) + k_{rg}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_g\}_L^{n+1} - \{p_g\}_K^{n+1}) \\
\quad - \frac{M_v}{RT} d_{va} \frac{f(\phi, \{S_w\}_K^n) + f(\phi, \{S_w\}_L^n)}{2} \left(\frac{\{p_v\}_L^{n+1}}{\{p_g\}_L^{n+1}} - \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_g\}_K^{n+1}} \right) \\
\{w_a\}_{K,L}^{n+1} = -\frac{M_a}{RT} \frac{k}{\eta_g} \frac{\{p_a\}_K^n + \{p_a\}_L^n}{2} \frac{k_{rg}(\{S_w\}_K^n) + k_{rg}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_g\}_L^{n+1} - \{p_g\}_K^{n+1}) \\
\quad - \frac{M_a}{RT} d_{va} \frac{f(\phi, \{S_w\}_K^n) + f(\phi, \{S_w\}_L^n)}{2} \left(\frac{\{p_a\}_L^{n+1}}{\{p_g\}_L^{n+1}} - \frac{\{p_a\}_K^{n+1}}{\{p_g\}_K^{n+1}} \right) \\
\{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -\rho_w \frac{k}{\eta_w} \frac{k_{rl}(\{S_w\}_K^n) + k_{rl}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_w\}_L^{n+1} - \{p_w\}_K^{n+1})
\end{cases} \quad (\text{II.4.25})$$

et pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{aligned}
\{m_v\}_K^n &= \phi \frac{M_v}{RT} \{p_v\}_K^n \{1 - S_w\}_K^n ; \quad \{m_a\}_K^n = \phi \frac{M_a}{RT} \{p_a\}_K^n \{1 - S_w\}_K^n \\
\{p_g\}_K^n &= \{p_v\}_K^n + \{p_a\}_K^n ; \quad \{p_w\}_K^n = \{p_g\}_K^n - p_c(\{S_w\}_K^n)
\end{aligned}$$

Le passage du problème continu (II.4.18) à sa version discrétisée (II.4.24) est réalisé à partir d'une approximation d'Euler des dérivées en temps et d'une discrétisation de type volumes finis pour les dérivées spatiales. Cette discrétisation correspond à l'intégration sur un volume de contrôle des termes en divergence et à l'approximation des dérivées normales. Les termes en facteur de ces dérivées sont approchés à l'interface entre deux éléments voisins par une expression centrée conduisant à un schéma numérique conservatif. Une approximation semi-implicite des flux est utilisée dans (II.4.25) afin d'obtenir une meilleure stabilité. Enfin, la dernière équation de (II.4.24) correspond à l'intégration de la dernière équation de (II.4.18) entre les temps t^n et t^{n+1} .

Le système (II.4.23) traduit les conditions aux limites. En particulier, les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec y sont imposées. Par conséquent, la dernière équation fixe la saturation en eau liquide au bord. Le sens de l'inconnue χ_K^{n+1} intervenant dans la troisième équation du système (II.4.23) est maintenant précisé. Cette équation traduit la conservation de la masse d'eau liquide pour les volumes de contrôle situés au bord. Soit K un volume de contrôle en contact avec le bord ($K = 0$ ou N). La conservation de la masse d'eau liquide sur ce volume de contrôle s'écrit :

$$\phi \rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \text{div } \mathbf{w}_w = - \mu_{l \rightarrow g}^w$$

Intégrons cette équation sur $K \times (t^n, t^{n+1})$. Alors,

$$\phi \rho_w \int_K (S_w(t^{n+1}) - S_w(t^n)) dx + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma dt = - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx dt \quad (\text{II.4.26})$$

avec $\mathbf{n}$ normale orientée vers l'extérieur de K . L'approximation au temps t^n de la saturation en eau liquide sur l'élément K :

$$\{S_w\}_K^n = \frac{1}{m(K)} \int_K S_w(t^n) dx \quad (\text{II.4.27})$$

est introduite dans l'équation (II.4.26) pour donner,

$$\phi \rho_w m(K) (\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n) + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma dt = - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx dt \quad (\text{II.4.28})$$

Pour $K = 0$ ou N , le bord ∂K du volume de contrôle K est constitué d'une interface $e_{K,L}$ avec un autre volume de contrôle $L \in N(K)$ et d'une partie γ_K du bord du domaine de calcul, de sorte que,

$$\int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma = \sum_{L \in N(K)} \int_{e_{K,L}} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma + \int_{\gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma$$

Utilisant l'approximation implicite des flux d'eau liquide entre les volumes de contrôle K et L introduite dans la troisième équation de (II.4.25), (II.4.28) devient :

$$\begin{aligned} \phi \rho_w m(K) (\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n) + \Delta t \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = \\ - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left(\int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx + \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma \right) dt \end{aligned} \quad (\text{II.4.29})$$

De façon formelle, une approximation implicite du membre de droite de (II.4.29) et $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ conduisent à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = \\ - \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w(t^{n+1}) dx - \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n}(t^{n+1}) d\gamma \end{aligned} \quad (\text{II.4.30})$$

Ainsi, le terme χ_K^{n+1} de la troisième équation de (II.4.23) est défini par :

$$\chi_K^{n+1} = \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w(t^{n+1}) dx + \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n}(t^{n+1}) d\gamma \quad (\text{II.4.31})$$

Ce terme correspond à l'approximation implicite du taux de changement de phase sur l'élément K du bord cumulé avec le flux d'eau liquide sortant à travers la surface γ_K . La variable χ_K^{n+1} diffère donc de la variable $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$ présente dans le système (II.4.24) et qui ne représente que la quantité d'eau évaporée dans le matériau.

Le système (II.4.24) avec les expressions des flux massiques données par (II.4.25) et les conditions initiales et aux limites données par (II.4.22) et (II.4.23) est résolu numériquement au moyen de la méthode itérative de Newton-Raphson. La section suivante montre comment la perte en poids des échantillons est calculée à partir des solutions approchées.

Expression de la perte de masse

La perte en poids des éprouvettes au cours de leur séchage constitue une donnée facilement mesurable. Dans le but de comparer la modélisation avec cette mesure, cette partie présente comment cette donnée est accessible à partir des résultats de la modélisation. Soit $M(t)$ la masse des fluides présents dans le matériau à l'instant t . Si Ω est le domaine occupé par le matériau, $M(t)$ peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$M(t) = \int_{\Omega} \phi [\rho_w S_w + (\rho_v + \rho_a)(1 - S_w)] dx \quad (\text{II.4.32})$$

La variation de masse $\Delta M(t)$ à l'instant t est définie comme la différence de masse du matériau entre l'instant t et l'instant initial t_0 . La phase solide du matériau étant invariable, l'expression de $\Delta M(t)$ est donnée par :

$$\Delta M(t) = M(t) - M(t_0) = \int_{\Omega} \int_{t_0}^t \phi \left(\rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [(\rho_v + \rho_a)(1 - S_w)] \right) dt dx \quad (\text{II.4.33})$$

Le problème modélisé étant un séchage, la variation de masse est négative. La perte de masse du matériau désigne alors la valeur absolue de la variation de masse ($= -\Delta M(t)$). Prenant en compte les équations de conservation de la masse du système (II.4.18), la variation de masse du matériau peut être évaluée à partir de l'expression suivante :

$$\Delta M(t) = - \int_{t_0}^t \int_{\Omega} \text{div} (\mathbf{w}_w + \mathbf{w}_v + \mathbf{w}_a) dx dt \quad (\text{II.4.34})$$

L'expression (II.4.34) de la variation de masse est ainsi réécrite en fonction des flux de masse sortant du matériau sous la forme :

$$\Delta M(t) = - \int_{t_0}^t \int_{\partial\Omega} (\mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} + \mathbf{w}_v \cdot \mathbf{n} + \mathbf{w}_a \cdot \mathbf{n}) dx dt \quad (\text{II.4.35})$$

Cette quantité peut être calculée numériquement à partir de la forme discrétisée de l'expression (II.4.35) car le flux total d'eau (sous formes liquide et gazeuse) est connu au bord du matériau.

Les résultats donnés dans cette section s'appliquent au cas de la modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz. Le cas de la modélisation à pression de gaz constante demande quelques modifications présentées dans la section suivante.

II.4.4.3 Cas de l'équation de diffusion à pression constante

La méthode des volumes finis est une nouvelle fois utilisée pour résoudre numériquement l'équation de diffusion non-linéaire (II.3.57). Avec les notations de la section précédente, le schéma numérique est donné par :

(i) condition initiale : pour les volumes de contrôle $K = 0, \dots, N$,

$$\{S_w\}_K^0 = S_w^i \quad (\text{II.4.36})$$

(ii) condition aux limites : pour tous les $n > 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 0$ et N ,

$$\{S_w\}_K^n = S_w^b \quad (\text{II.4.37})$$

(iii) schéma numérique semi-implicite : pour tous les $n \geq 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 1, \dots, N - 1$,

$$m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} D_{K,L}^n (\{S_w\}_L^{n+1} - \{S_w\}_K^{n+1}) = 0 \quad (\text{II.4.38})$$

où le coefficient de diffusion $D_{K,L}^n$ se calcule à partir de l'expression centrée suivante :

$$D_{K,L}^n = \frac{D(\{S_w\}_K^n) + D(\{S_w\}_L^n)}{2}$$

Le système d'équations (II.4.36, II.4.37, II.4.38) est encore résolu numériquement par la méthode de Newton-Raphson. La perte de masse ne pouvant pas être calculée à partir de l'expression (II.4.35), la masse de fluide dans l'échantillon est approchée par la masse d'eau liquide $M_w(t)$ sous la forme :

$$M(t) \simeq M_w(t) = \int_{\Omega} \phi \rho_l S_l dx \quad (\text{II.4.39})$$

la perte de masse de l'éprouvette est alors estimée par la variation de masse d'eau liquide $\Delta M_w(t)$:

$$\Delta M(t) \simeq \Delta M_w(t) = M_w(t) - M_w(t_0) \quad (\text{II.4.40})$$

La saturation en eau liquide étant directement accessible par le schéma numérique donné par (II.4.36, II.4.37, II.4.38), la masse d'eau liquide et la perte de masse sont respectivement calculées à partir des formes discrètes des équations (II.4.39) et (II.4.40).

Chapitre II.5

Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage

Le chapitre précédent a d'une part présenté les expériences et les données nécessaires à leur analyse et d'autre part la méthode de résolution numérique utilisée pour les différentes modélisations. Ce chapitre tente maintenant d'identifier la perméabilité intrinsèque des matériaux qui reste la seule inconnue à ce stade de l'étude. Cette identification est réalisée en cherchant la valeur de ce paramètre qui permet la meilleure restitution des pertes en poids mesurées au cours des expériences de séchage à partir des pertes de masse prédites numériquement par les différentes modélisations. Les cinétiques de séchage observées au cours des essais sont présentées dans [BB94] page 370 où Baroghel-Bouny trace la perte relative de masse des matériaux étudiés en fonction du temps. Ces cinétiques mettent en évidence une durée importante, supérieure à un an, de séchage en condition isotherme des échantillons.

Le choix de la perte de masse pour comparer les résultats expérimentaux et numériques apparaît comme le plus judicieux car l'incertitude sur les mesures de masse est très faible. Au contraire, les profils en teneur en eau (obtenus par gammadensimétrie) ou en humidité relative (obtenus par exemple à l'aide de capteurs hygrométriques) présentent des possibilités d'erreurs plus importantes. La perte de masse assure aussi une comparaison sur une large gamme de temps, alors que les autres mesures fournissent une valeur de la perméabilité à un instant donné du séchage.

La modélisation à pression de gaz constante étant la plus répandue, la tentative de restitution des résultats expérimentaux est en premier lieu effectuée à partir de cette modélisation. Les résultats n'étant pas satisfaisants, la comparaison est ensuite réalisée avec le modèle complet. L'identification de la perméabilité intrinsèque est alors possible et permet une étude des phénomènes actifs lors du séchage des matériaux testés. La modélisation de la section II.3.4 sans transfert darcéen du gaz est utilisée pour montrer l'absence de mouvement convectif du gaz. Finalement, une analyse des modes de transfert de l'humidité au cours du séchage conduit à une modélisation plus simple du séchage et à la proposition d'une méthode de caractérisa-

tion de la perméabilité "effective" à l'eau des matériaux cimentaires peu perméables. Cette méthode répond ainsi à l'attente des ingénieurs qui recherchent des indicateurs de durabilité fiables pour les structures du Génie civil.

II.5.1 Tentative de restitution des pertes de masse à partir du modèle à pression de gaz constante

La modélisation testée dans cette section est celle décrite dans la partie II.3.5 et qui conduit à l'équation (II.3.57) de diffusion sur la saturation en eau liquide. Ce résultat a pu être obtenu à partir des hypothèses d'une pression de gaz constante et égale à la pression atmosphérique et d'un transport d'eau sous forme vapeur essentiellement régi par la diffusion gazeuse. La variation temporelle de la masse de vapeur d'eau doit aussi être négligeable devant celle d'eau liquide. Cette hypothèse peut être justifiée à partir du nombre M^e défini par (II.3.55). Par exemple, dans le cas du séchage des matériaux BO et CO, la majoration suivante est satisfaite :

$$M^e \leq -(1 - S_w^b) \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 p_{vs} p'_c(S_w^b) \quad (\text{II.5.1})$$

Cette inégalité conduit à des valeurs de M^e pour les matériaux BO et CO inférieures à 10^{-4} justifiant ainsi la validité de l'hypothèse utilisée.

L'équation de diffusion (II.3.57) et l'expression du coefficient de diffusion (II.3.58) permettent alors de prédire la cinétique de perte de masse lors du séchage d'un matériau dont toutes les caractéristiques intervenant dans le coefficient de diffusion sont connues. A ce stade, la perméabilité intrinsèque reste toutefois la seule caractéristique du matériau pour laquelle il n'existe encore aucune estimation fiable. Il semble alors possible de procéder à son évaluation par l'identification de la valeur de k qui permet la meilleure restitution de la cinétique des pertes de masse observée.

Ces tentatives de représentation des pertes de masse sont reproduites sur les figures II.5.1 pour le matériau CO et II.5.2 pour le matériau BO. Même en réduisant la perméabilité au minimum (en allant dans la pratique jusqu'à l'annuler), force est de conclure que la modélisation à pression de gaz constante rend compte d'un séchage qui s'effectue trop rapidement par rapport à celui réellement observé. L'écart entre la prédiction et l'observation est trop grand pour être expliqué par une mauvaise appréciation du facteur de résistance à la diffusion (ou de manière équivalente de la tortuosité). Ce dernier paramètre est en effet la seule caractéristique non reliée à une mesure, et dont une valeur plus faible ralentirait le séchage. Eu égard à sa signification, son ordre de grandeur donné par l'expression (II.4.17) ne semble pas devoir être remis en cause.

En conclusion, l'hypothèse d'une pression de gaz constante, et plus particulièrement l'équation de diffusion non-linéaire (II.3.57) avec son coefficient de diffusion donné par (II.3.58) apparaissent mal adaptées à une bonne reproduction des résultats expérimentaux. Une identification de la perméabilité intrinsèque à partir de cette modélisation risque alors de conduire

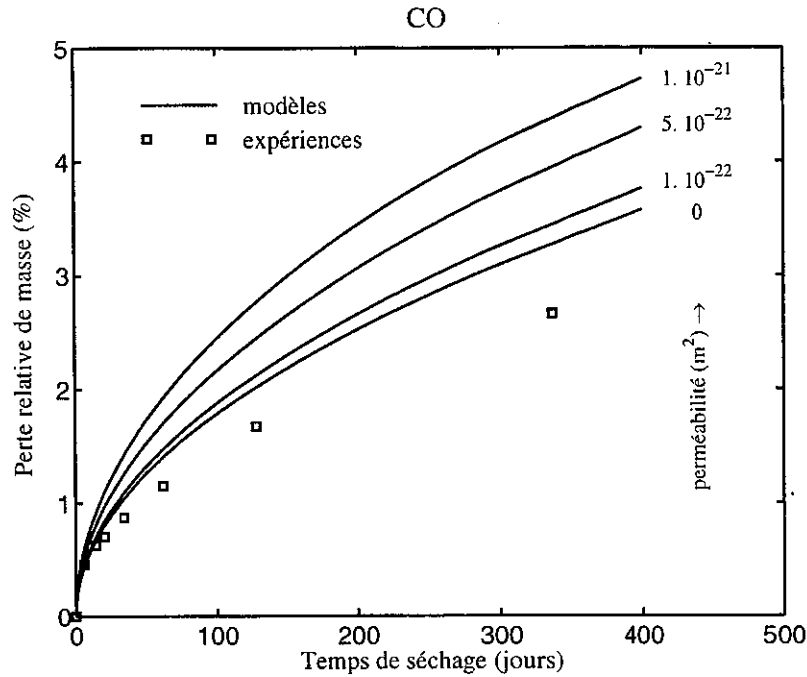


FIG. II.5.1 – Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de CO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)).

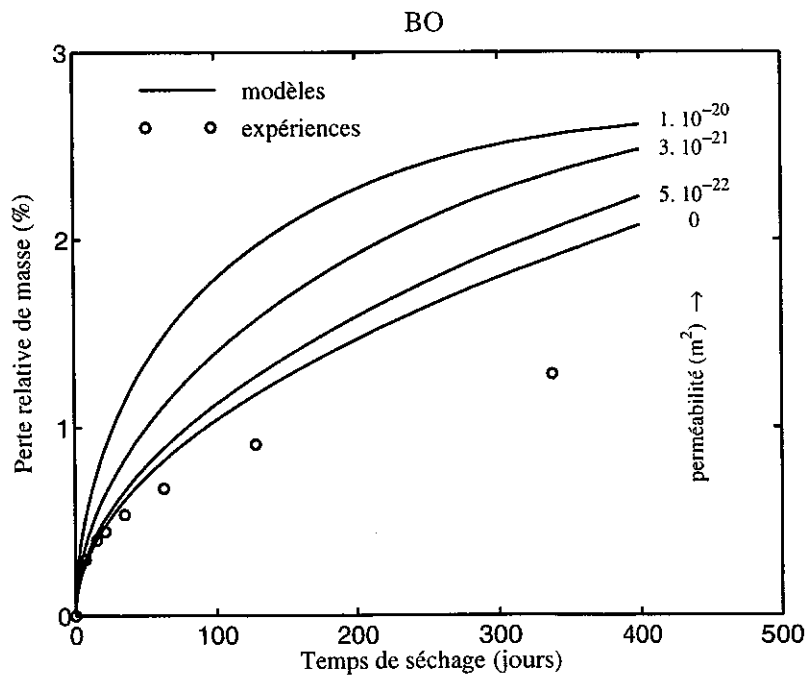


FIG. II.5.2 – Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de BO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)).

à une erreur importante sur ce paramètre.

II.5.2 Analyse du séchage à pression de gaz non constante

Afin d'apprécier quelles étaient les hypothèses du modèle précédent qui devaient être remises en cause, l'analyse du séchage est maintenant conduite à partir de la modélisation complète. Ce modèle autorise dans un premier temps l'estimation d'une perméabilité intrinsèque pour les différents matériaux d'étude à partir de leur cinétique de perte de masse. Dans un second temps, cette modélisation et la perméabilité identifiée sont utilisées pour comparer les différentes modélisations entre elles. Ces résultats permettent alors une mise en évidence des modes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires étudiés.

II.5.2.1 Identification de la perméabilité intrinsèque

La même démarche que celle déjà entreprise dans la partie précédente est menée. Cette fois ci la modélisation utilisée est celle décrite dans la section II.3.3 et dont la mise en œuvre numérique est détaillée dans la section II.4.4.2. L'évaluation de la perméabilité intrinsèque est alors menée en recherchant la valeur permettant la meilleure restitution des cinétiques de perte de masse expérimentales. Les valeurs des perméabilités intrinsèques ainsi identifiées pour les matériaux BO, BH, CO et CH sont données dans le tableau II.5.1.

TAB. II.5.1 – *Perméabilités identifiées par comparaison des pertes de masse expérimentales et numériques de la modélisation complète.*

matériaux	BO	BH	CO	CH
perméabilité absolue (m^2)	3.10^{-21}	5.10^{-22}	1.10^{-21}	0.310^{-22}

Les courbes de perte relative de masse prédites par la modélisation avec les paramètres du tableau II.5.1 ainsi que les courbes de perte de masse observées sont représentées sur la figure II.5.3. La modélisation menée à partir du modèle complet permet la reproduction des cinétiques de perte de masse à partir d'un seul paramètre. Ce résultat n'était *a priori* pas évident puisque le modèle précédent à pression de gaz constante avait échoué dans cette restitution.

Les valeurs des perméabilités obtenues pour les pâtes de ciment peuvent être comparées à celles obtenues par la méthode de Katz-Thompson [Gar90]. Cette théorie prédit pour les pâtes de ciment la valeur de la perméabilité absolue du matériau à partir d'un diamètre de pore critique et d'un facteur de formation. Le diamètre de pore critique se calcule à partir d'une courbe d'intrusion de mercure obtenue par porosimétrie au mercure. Le facteur de formation se déduit quant à lui du coefficient de diffusion des ions chlorures dans le matériau. Le calcul est détaillé dans [BB94] page 367 pour les matériaux CO et CH. Les résultats sont donnés dans le tableau II.5.2.

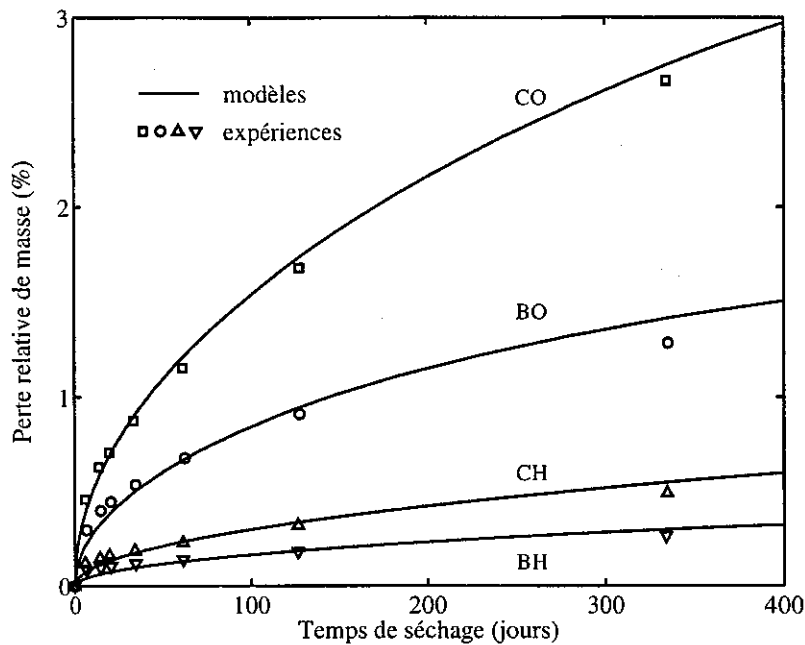


FIG. II.5.3 – Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation complète (i.e. section II.3.3) et pour des valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.

TAB. II.5.2 – Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment par la méthode de Katz-Thompson.

matériaux	CO	CH
perméabilité absolue (m^2)	3.10^{-21}	2.10^{-22}

L'accord entre les tableaux II.5.1 et II.5.2 est satisfaisant étant données les incertitudes sur les deux méthodes utilisées pour déterminer les valeurs des perméabilités. Cette accord est attribuable au fait que la méthode de Katz-Thompson conduit à une mesure de la perméabilité effective à l'eau puisque elle fait appel à des mesures effectuées avec des liquides (mercure et solution à base de chlorure de sodium).

La qualité de la modélisation mise en œuvre dans cette partie se constate sur les figures II.5.4 pour les pâtes de ciment et II.5.5 pour les bétons. Ces figures comparent les variations relatives de densité en fonction de la hauteur des éprouvettes cylindriques obtenues expérimentalement et à partir du modèle complet. Les premières ont été mesurées au cours du séchage par gammadensimétrie (voir [BB94] page 371). Les dernières sont déduites des profils en saturation dans les matériaux aux mêmes instants à partir de la relation :

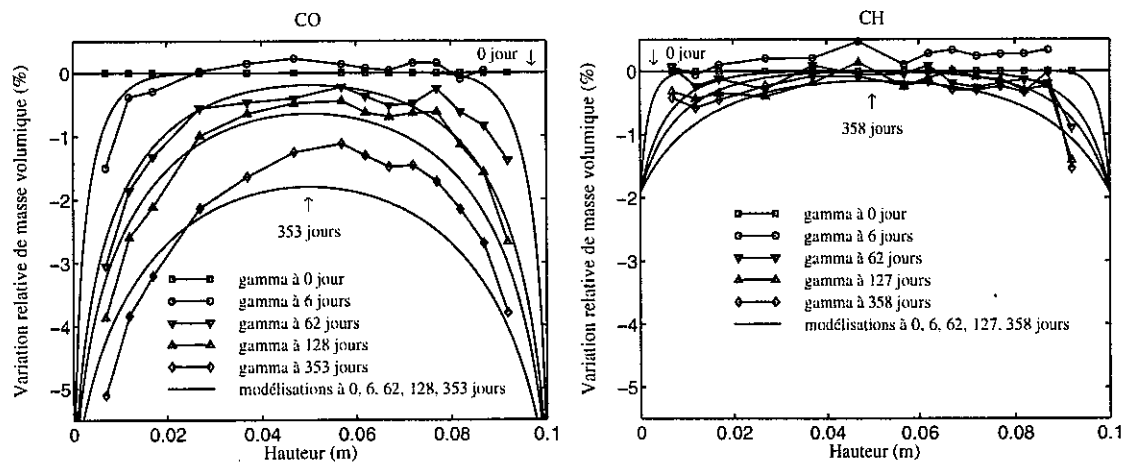


FIG. II.5.4 – Variation relative de masse volumique dans les pâtes de ciment.

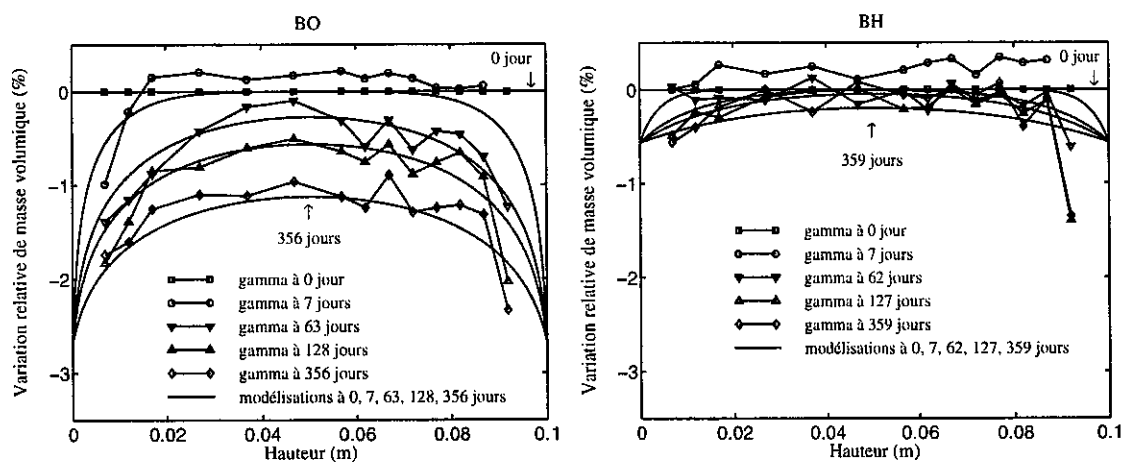


FIG. II.5.5 – Variation relative de masse volumique dans les bétons.

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_i} = \frac{\phi \rho_w V}{m_i} \Delta S_w \quad (\text{II.5.2})$$

où V est le volume des éprouvettes, m_i leur masse initiale donnée dans le tableau II.4.4 et ρ_i leur masse volumique initiale.

Les figures II.5.4 et II.5.5 montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux de gammadensimétrie et la modélisation pour les matériaux CO et BO. En particulier, la modélisation retranscrit bien la forme des profils hydriques et donc les modes de transferts de l'humidité dans les matériaux. Pour les matériaux dit à hautes performances (*i.e.* CH et BH), la comparaison est plus délicate étant donnée la plus faible précision de la mesure du fait d'une variation de masse moins importante pour les matériaux CH et BH.

Les identifications réalisées dans cette partie autorisent maintenant une analyse du transfert de l'humidité au cours du séchage. Deux modes principaux de transport de l'humidité sont *a priori* possibles lors du séchage isotherme. Le premier mode correspond à un mouvement de l'eau en phase liquide puis à une évaporation au bord du matériau. Pour le second mode, l'évaporation s'effectue à l'intérieur du matériau et l'eau est ensuite évacuée sous forme gazeuse. Les sections suivantes analysent les résultats de la modélisation précédente pour mettre en évidence le mode de transport actif dans les expériences reproduites. Cette analyse passe en premier lieu par une comparaison avec la modélisation de la section II.3.4 ignorant le transfert darcéen du gaz. Ces résultats permettent par la suite d'expliquer la présence d'une suppression de gaz observée dans la modélisation menée à partir du modèle complet. Le mode de transfert de l'humidité actif dans cette modélisation peut alors être précisé.

II.5.2.2 Absence de transfert darcéen du gaz

Le modèle présenté dans la section II.3.4 est basé sur l'hypothèse d'un transport darcéen de l'air sec et de la vapeur d'eau négligeable devant leur transport diffusif respectif. Afin de se rendre compte de la validité de ces hypothèses, les résultats de cette modélisation sont comparés avec ceux de la modélisation complète pour les valeurs de perméabilité données dans le tableau II.5.1. Cette comparaison est reproduite sur la figure II.5.6 où les pertes de masse du modèle sans transfert darcéen du gaz sont tracés au côté des résultats expérimentaux. Cette comparaison a été préférée à une comparaison directe avec la modélisation complète pour éviter un recouvrement des courbes. En effet, la modélisation sans prise en compte du transfert darcéen du gaz redonne les mêmes cinétiques de perte de masse que le modèle complet. La similitude des résultats des deux modélisations se constate aussi sur les profils en pression de gaz et fraction molaire d'air sec (voir [MCE99]).

Ces résultats montrent que les mouvements convectifs de type darcéen de la vapeur d'eau et de l'air sec sont négligeables devant les mouvements diffusifs de type fickéen de ces mêmes constituants. L'absence de transport darcéen significatif du gaz est attribuable à la faible perméabilité des matériaux d'étude (voir tableau II.5.1). Cependant, ce résultat ne tient pas pour la phase liquide pour laquelle les dépressions liées aux effets capillaires sont importantes et assurent un mouvement d'eau liquide en dépit des faibles valeurs des perméabilités.

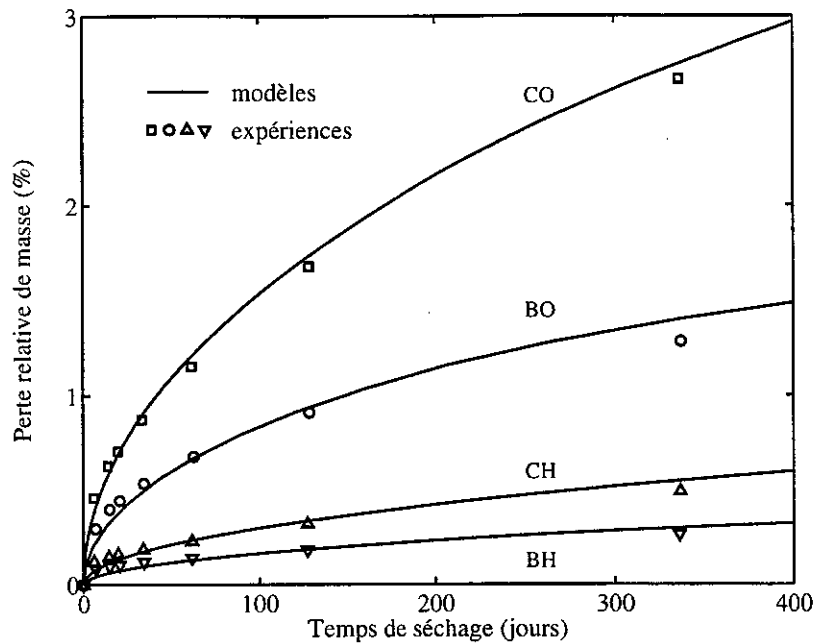


FIG. II.5.6 – Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude avec celles prédites par le modèle sans transfert darcéen du gaz (*i.e.* section II.3.4).

II.5.2.3 Existence d'une surpression de gaz

L'étude des résultats numériques du modèle complet montre que, de manière inattendue, la pression du mélange gazeux ne reste pas constante au cours du processus de séchage. Comme il est observable sur les figures II.5.7 et II.5.8, une surpression significative de gaz apparaît aux bords des échantillons puis se propage jusqu'à leur centre. Ce phénomène est inhabituel dans le sens où, pour de nombreux matériaux suffisamment perméables, toute variation de la pression de gaz peut s'annuler du fait d'un mouvement darcéen possible du gaz. La faible perméabilité des matériaux étudiés empêche un retour rapide à une pression uniforme et égale à la pression atmosphérique. Il convient cependant d'expliquer l'origine des surpressions observées sur les figures II.5.7 et II.5.8 et qui peuvent atteindre jusqu'à 70 % de la valeur initiale de la pression de gaz (*i.e.* la pression atmosphérique).

L'apparition d'une surpression de gaz ne peut pas être attribuée à une accumulation locale de vapeur d'eau suite à son évaporation interne puisque la pression de vapeur d'eau ne peut dépasser la pression de vapeur saturante. Cette dernière étant de l'ordre de 2300 Pa à 20 degrés Celsius, il est impossible que la pression de vapeur d'eau puisse augmenter jusqu'à 70 % de la pression atmosphérique. L'eau évaporée ne pouvant pas s'accumuler sur place, elle est forcée de diffuser (absence de convection) vers l'atmosphère environnant l'échantillon. En l'absence de mouvement convectif du gaz, ce mouvement diffusif sortant de la vapeur d'eau est simultané à un mouvement diffusif entrant d'air sec dans le matériau. Les arrivées d'air sec qui en résulte compensent alors le départ de l'eau évaporée. Elles créent une surpression d'air sec qui progresse à l'intérieur du matériau en cours de séchage et qui, contrairement

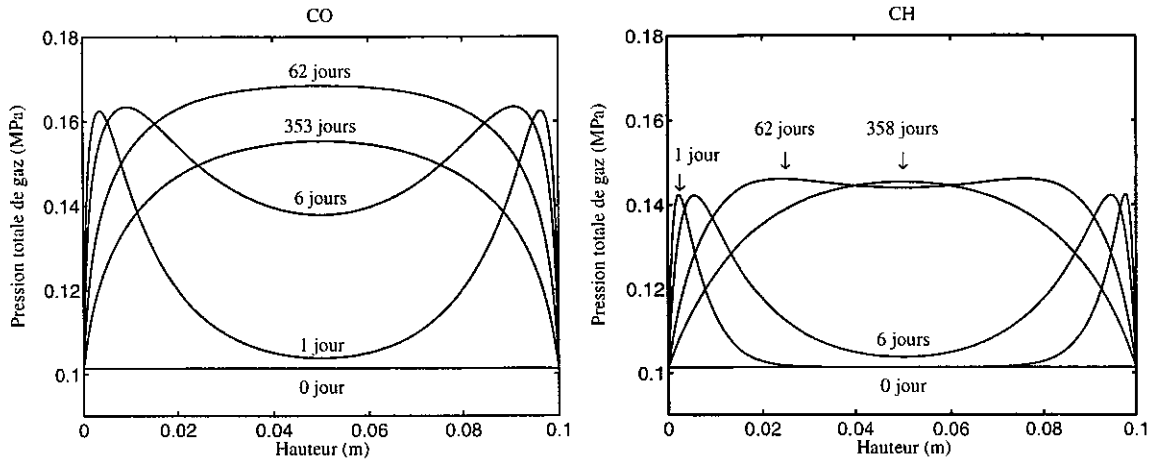


FIG. II.5.7 – Pression totale de gaz dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

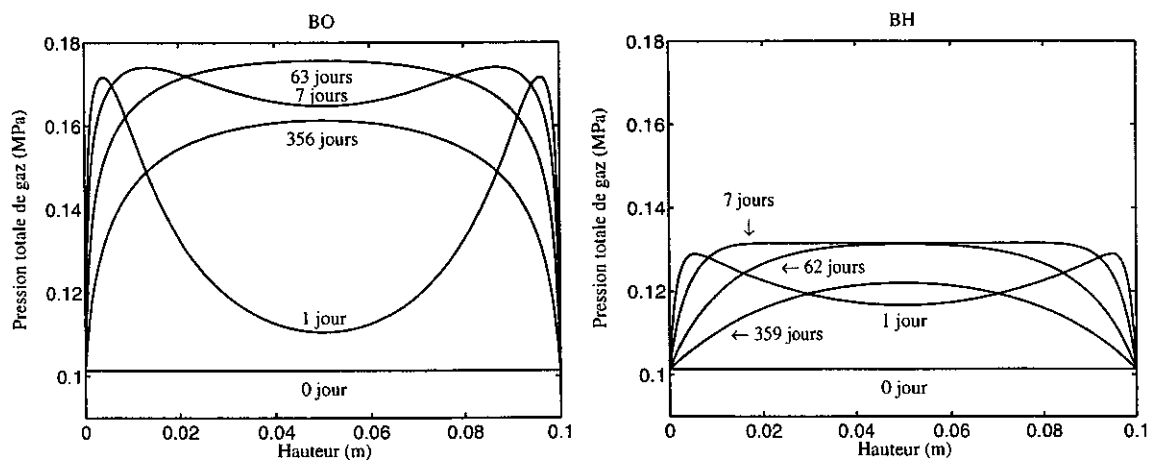


FIG. II.5.8 – Pression totale de gaz dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

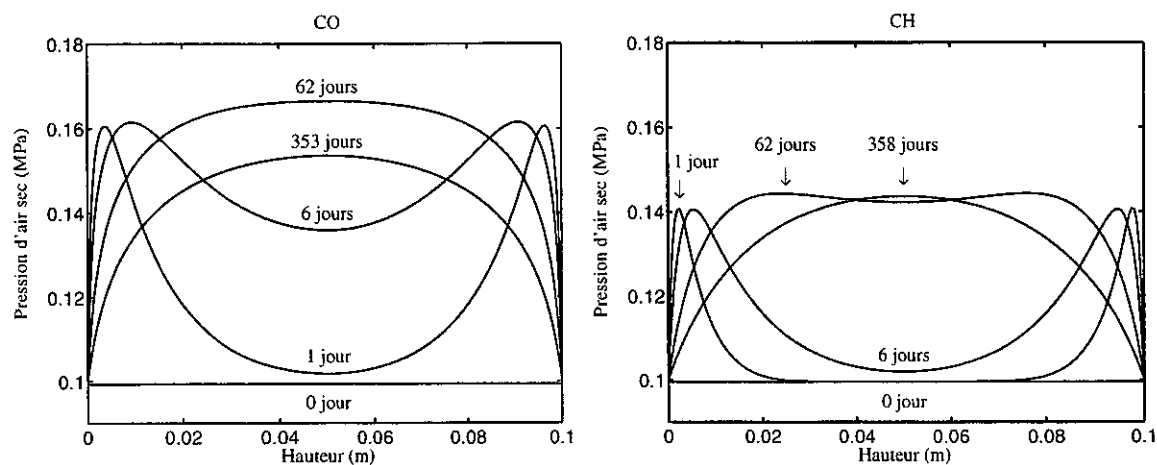


FIG. II.5.9 – Pression d'air sec dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

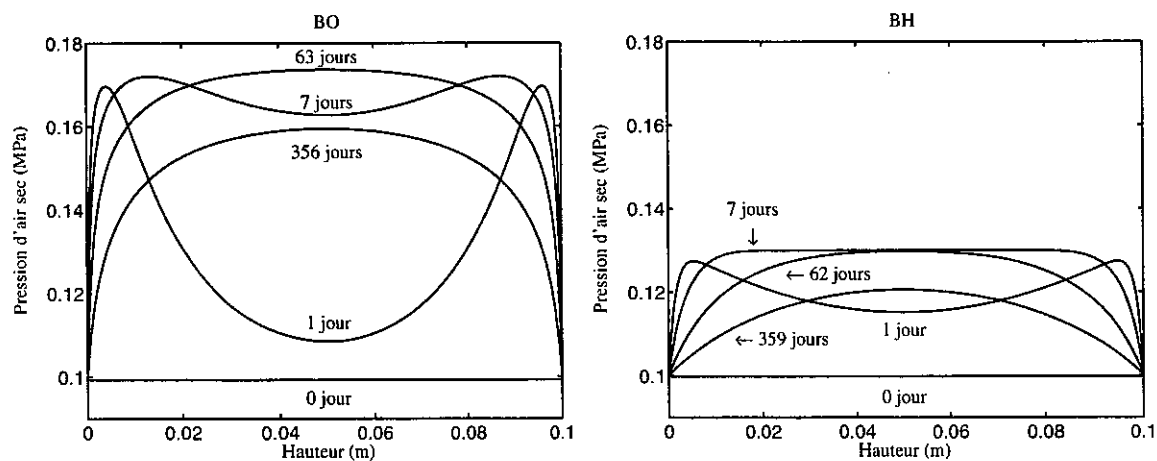


FIG. II.5.10 – Pression d'air sec dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

à la pression de vapeur d'eau, n'est astreinte à aucune limite physique. Le rôle de l'air sec dans la surpression de gaz se vérifie numériquement à partir des profils en pression partielle d'air sec donnés sur les figures II.5.9 et II.5.10.

Le rôle de l'évaporation comme origine de la surpression de gaz peut être mis en valeur à partir de l'équation de conservation de la masse de gaz (air sec + vapeur d'eau) sous forme molaire. Additionnant les équations de conservation de la masse de vapeur d'eau et d'air sec (II.3.7) sous formes molaires et prenant en compte les relations (II.2.3) et (II.3.9), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi(1 - S_w)c_g) = -\text{div} (\phi(1 - S_w)c_g \mathbf{v}_g^c) + \frac{\mu_{l \rightarrow g}^w}{M_v}, \quad (\text{II.5.3})$$

où $\mathbf{v}_g^c$ est la vitesse molaire moyenne du mélange gazeux et c_g la concentration molaire en gaz (proportionnelle à la pression totale de gaz).

Comme $\mathbf{v}_g^c$ est négligeable du fait de l'absence de transfert darcéen du gaz, l'augmentation de la concentration molaire en gaz (et donc de la pression de gaz p_g) est une conséquence de l'évaporation de l'eau dans le matériau. Cependant, il s'agit d'une conséquence indirecte puisque la surpression de gaz est créée par une augmentation de la pression d'air sec.

II.5.2.4 Mode de transport de l'humidité pendant le séchage

Au cours du séchage des matériaux d'étude, l'eau peut soit s'évaporer dans le matériau et le quitter par diffusion gazeuse, soit se déplacer par transport darcéen sous forme liquide jusqu'au bord où elle s'évapore ensuite au contact de l'atmosphère environnante. Afin de se rendre compte de l'importance du transfert diffusif de la vapeur d'eau dans les matériaux d'étude, les profils en fraction molaire de vapeur d'eau (à l'origine du mouvement par diffusion gazeuse) sont représentés sur les figures II.5.11 pour les pâtes de ciment et II.5.12 pour les bétons. Ces résultats mettent en évidence une uniformisation de la fraction molaire de vapeur d'eau au bout de seulement une dizaine de jours. Cette uniformisation résulte du brassage du mélange gazeux et de l'augmentation de la pression de gaz possible dans la modélisation complète. La fraction molaire de vapeur d'eau ($C_v = p_v/p_g$) peut alors être rapidement uniforme dans les matériaux sans pour autant que la pression partielle de vapeur ne le soit. L'uniformisation des fractions molaires réduit alors significativement le transport d'humidité sous forme de vapeur d'eau. Dès lors, seul le transport d'humidité sous forme liquide contribue à la perte de poids des matériaux. L'effet de la diffusion sur l'apparition de la surpression de gaz s'observe sur les figures II.5.11 et II.5.12 puisque le temps nécessaire à l'uniformisation des fractions molaires correspond au temps nécessaire à la surpression de gaz pour atteindre le centre des matériaux.

L'importance du transport d'humidité sous formes de liquide et de vapeur peut être mis en évidence à partir du rapport entre le flux massique liquide d'humidité et le flux massique total d'humidité :

$$\frac{\mathbf{w}_w}{\mathbf{w}_w + \mathbf{w}_v} = \frac{\phi_w \rho_w \mathbf{v}_w}{\phi_w \rho_w \mathbf{v}_w + \phi_v \rho_v \mathbf{v}_v} \quad (\text{II.5.4})$$

Ce rapport prédit à partir de l'analyse complète est représenté sur les figures II.5.13 et II.5.14 pour les matériaux CO et BO en fonction de la hauteur et à différents temps. Ces figures

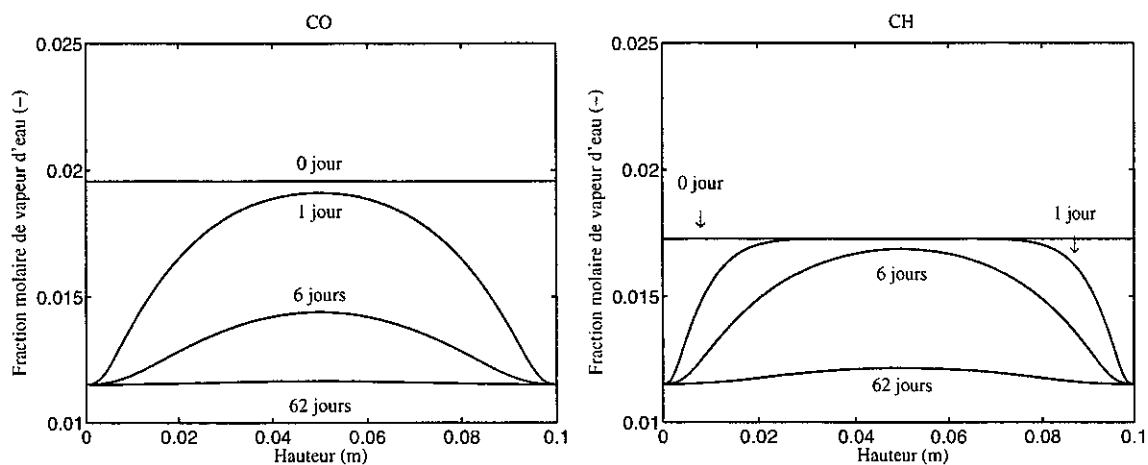


FIG. II.5.11 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

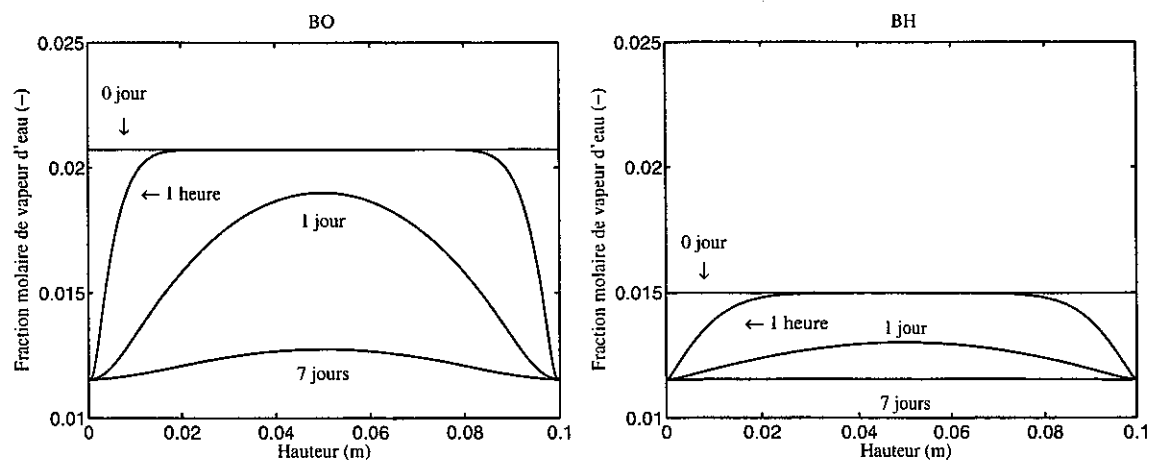


FIG. II.5.12 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

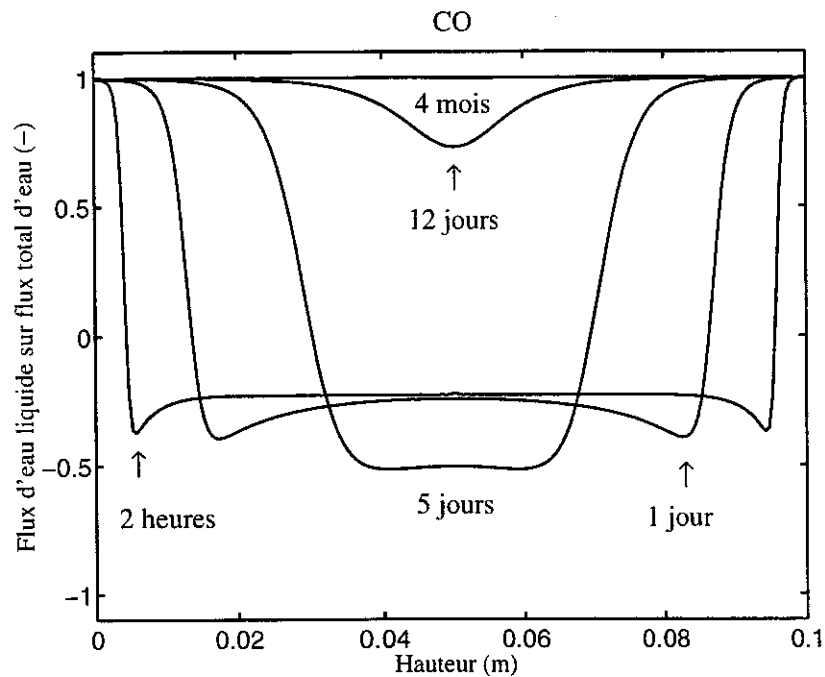


FIG. II.5.13 – Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour CO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

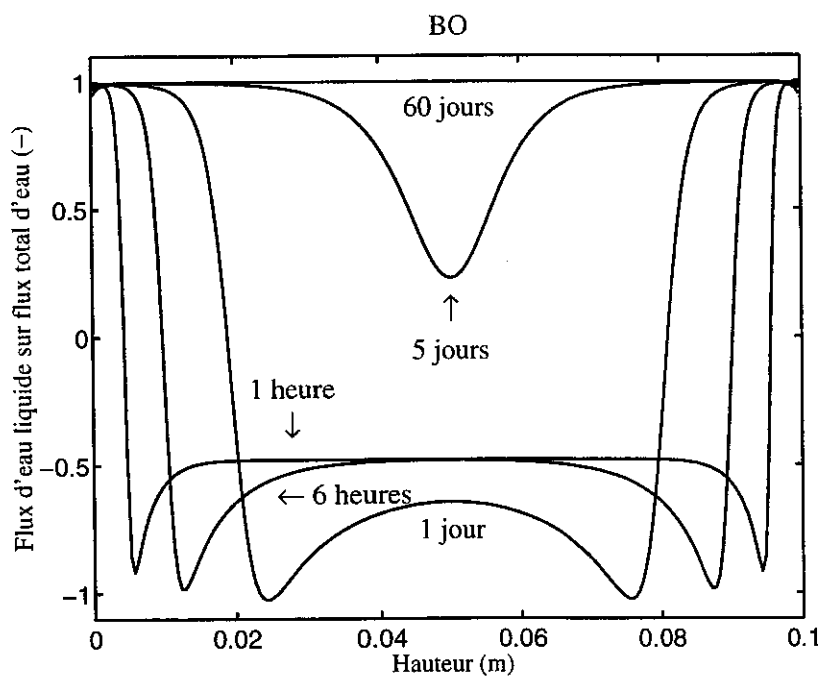


FIG. II.5.14 – Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour BO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

montrent que, pendant toute la durée du séchage, ce rapport demeure proche de un aux extrémités des éprouvettes. Ce résultat indique que la perte de masse au cours du séchage s'effectue principalement par le transport final de l'humidité aux bords de l'échantillon sous une forme liquide puis par son évaporation successive au contact de l'atmosphère environnante. De plus, après une dizaine de jours de séchage, le transport de l'humidité a lieu pour sa plus grande part sous forme liquide dans la totalité des échantillons. L'effet de la surpression de gaz progressant à l'intérieur de l'échantillon s'observe aussi sur ces figures à travers la valeur négative du rapport des flux (*i.e.* expression (II.5.4)). La surpression (voir figures II.5.7 et II.5.8) provoque en effet un léger reflux de l'eau liquide dans les zones encore non affectées par une variation de la saturation en eau liquide aux premiers jours de séchage ($\text{grad } p_w = \text{grad } p_g - \text{grad } p_c(S_w)$)¹.

Après avoir analysé le processus de séchage à partir de la modélisation complète, il convient d'expliquer pourquoi la modélisation à pression de gaz constante échoue dans la restitution des pertes de masse expérimentales.

II.5.3 Rôle du transfert darcéen du gaz

La modélisation complète a permis une reproduction des cinétiques de perte de masse expérimentales là où la modélisation supposant une pression de gaz constante et un transport de la vapeur d'eau purement diffusif échouait. Ces deux modélisations ne différaient principalement que par l'hypothèse d'une pression de gaz constante, c'est cette hypothèse qu'il convient de remettre en cause. Son effet sur la cinétique de séchage peut être souligné à partir de la modélisation complète en utilisant une viscosité dynamique du gaz arbitraire tendant vers zéro, tout en gardant la valeur de la perméabilité identifiée dans la section II.5.2.1. La réduction de la viscosité du gaz implique en particulier une augmentation du nombre de Péclet relatif à l'air sec Pe^a défini par II.3.45 (et donc de son transport convectif), favorisant ainsi la disparition de la surpression de gaz. Les cinétiques de séchage ainsi obtenues sont représentées sur les figures II.5.15 et II.5.16 aux côtés de la perte de masse prédite par la modélisation à pression de gaz constante et des résultats expérimentaux. Ces figures montrent que l'équation de diffusion à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58) est bien un cas limite de la modélisation complète. Par conséquent, l'hypothèse d'un transport convectif nul de la vapeur d'eau en dépit d'un mouvement darcéen significatif de l'air sec est bien vérifiée. Les figures II.5.15 et II.5.16 montrent aussi qu'une pression du mélange gazeux constante et égale à la pression atmosphérique nécessite une valeur de la viscosité du gaz 1000 à 10000 fois plus faible que sa valeur réelle. En dépit de la différence de valeurs entre les perméabilités intrinsèques mesurées avec un gaz et un liquide, les écarts constatés sur les figures II.5.15 et II.5.16 indiquent que la pression du gaz ne peut être considérée constante au cours du séchage des matériaux faiblement perméables étudiés ici.

1. Ce reflux d'eau liquide peut provoquer une valeur inférieure à -1 du rapport (II.5.4) comme c'est le cas sur la figure II.5.13. Cette configuration correspond alors à un flux massique d'eau liquide qui reflue à l'intérieur de l'échantillon valant plus de la moitié du flux massique de vapeur d'eau en mouvement dans le sens opposé. Les reflux massiques constatés restent toutefois faibles en valeur absolue, ce que ne peuvent indiquer les courbes de la figure II.5.13.

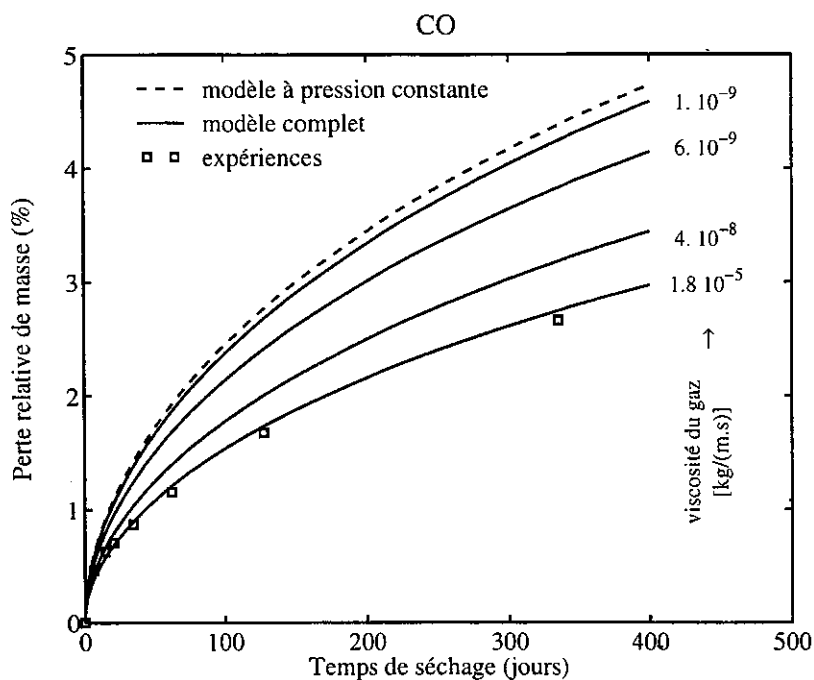


FIG. II.5.15 – Cinétique de séchage de CO par le modèle à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (i.e. section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).

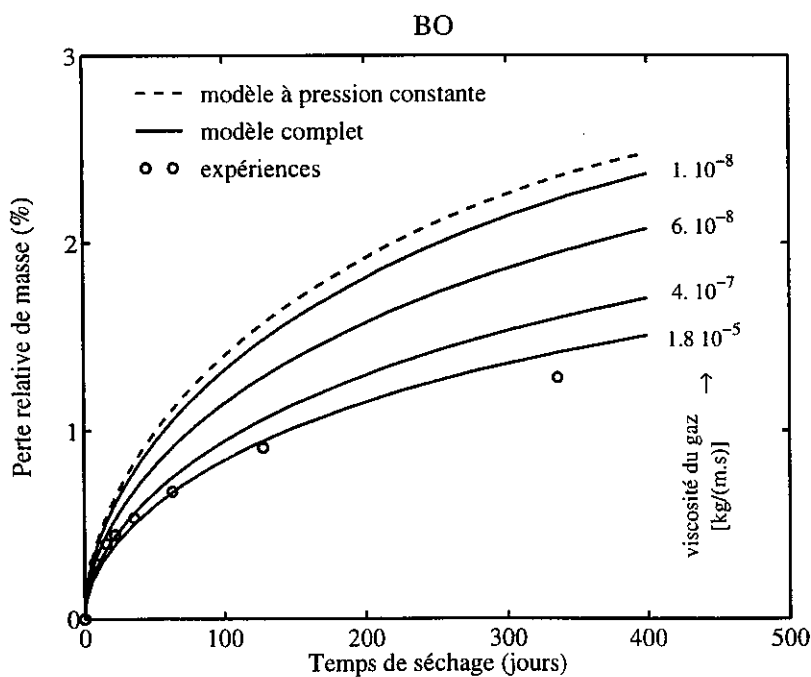


FIG. II.5.16 – Cinétique de séchage de BO par le modèle à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (i.e. section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).

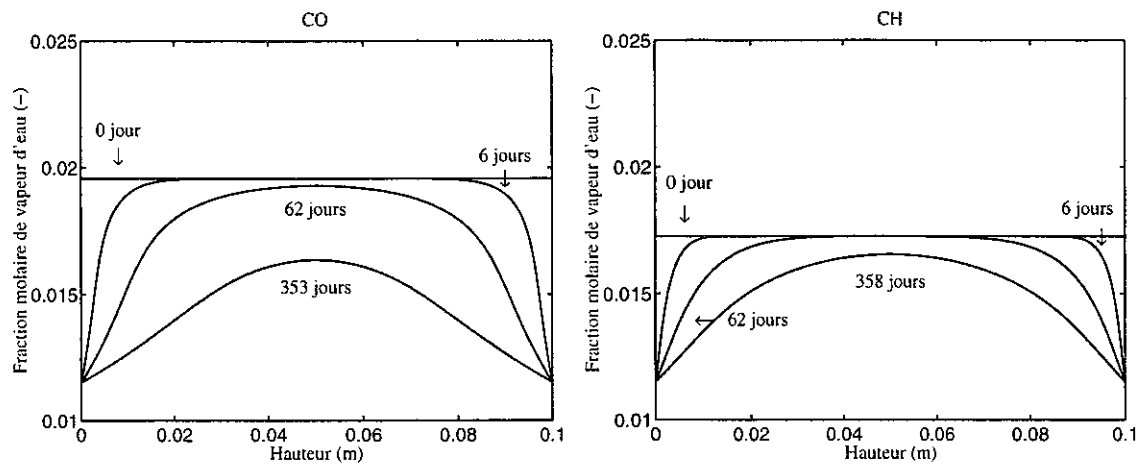


FIG. II.5.17 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).

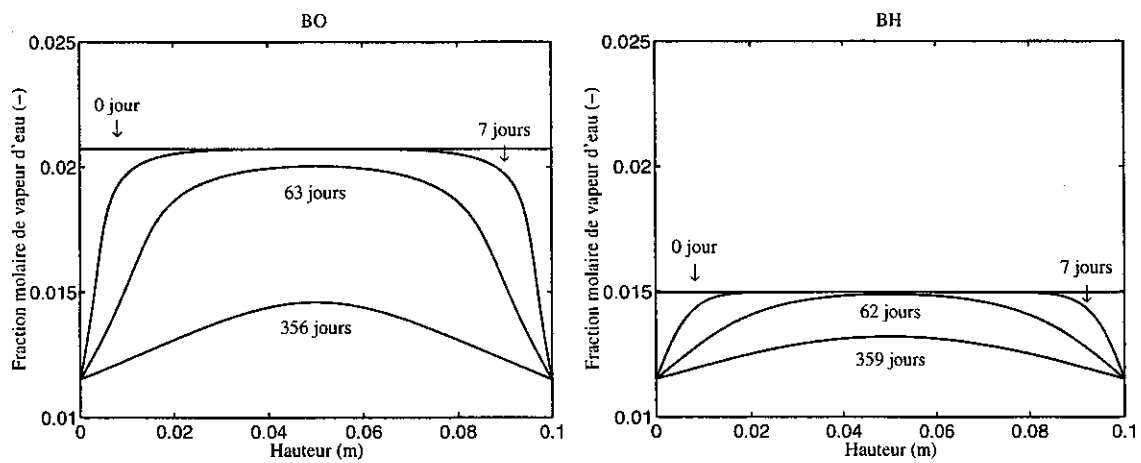


FIG. II.5.18 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).

Le rôle de la pression de gaz sur la cinétique de séchage peut maintenant être expliqué. Dans la modélisation à pression de gaz non constante, il a été montré que la surpression de gaz stoppait le transport diffusif d'humidité en permettant une uniformisation rapide de la fraction molaire de vapeur d'eau. Cette uniformisation rapide n'est pas possible dans la modélisation à pression de gaz constante où le moteur de la diffusion est le gradient de pression partielle de vapeur d'eau. Cette dernière ne peut en effet pas être uniforme avant la fin du séchage de part sa relation supposée (II.3.51) avec la saturation en eau. En outre, compte tenu de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (II.3.16), la modélisation à pression de gaz constante suppose implicitement un transport simultané d'humidité par diffusion de la vapeur d'eau et par transport darcéen de l'eau liquide. Ce couplage n'est pas forcé dans la modélisation à pression de gaz non constante, permettant ainsi une annulation du mode de transport de l'humidité le plus rapide (*i.e.* la diffusion de la vapeur). De fait, la modélisation complète permet de rendre compte d'un séchage plus lent et donc plus conforme à l'expérience.

L'importance du transport diffusif de la vapeur d'eau dans la modélisation à pression de gaz constante est illustrée sur les figures II.5.17 et II.5.18 pour les pâtes de ciment et les bétons. Ces figures représentent les fractions molaires de vapeur d'eau ($C_v = p_v/p_{atm}$) obtenues à partir des équations (II.3.57) et (II.3.58) en fonction de la hauteur et à différents instants du séchage. Les valeurs de la perméabilité utilisées pour ces courbes sont celles identifiées à partir du modèle complet et résumées dans le tableau II.5.1. Les figures II.5.17 et II.5.18 font alors ressortir une non-uniformisation de ces fractions molaires dans des temps courts au contraire des figures II.5.11 et II.5.12.

II.5.4 Modélisation simplifiée à partir du seul mouvement de l'eau liquide. Méthode d'identification de la perméabilité à l'eau

L'absence de transfert d'humidité significatif sous forme de vapeur constatée dans la modélisation à pression de gaz non constante conduit à se poser la question de la pertinence d'une modélisation basée uniquement sur le transport d'humidité sous forme liquide. L'analyse complète a en effet révélé que la perte de masse des matériaux résulte essentiellement du transport de l'eau sous forme liquide et de son évaporation consécutive au bord. Suivant ces considérations, l'équation de conservation de la masse d'eau liquide de (II.3.7) est réécrite sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) = -\text{div } \mathbf{w}_w \quad (\text{II.5.5})$$

où le flux massique d'eau sous forme liquide $\mathbf{w}_w$ reste donné par l'équation (II.3.37) qui fait intervenir la pression d'eau liquide (*i.e.* $p_w = p_g - p_c(S_w)$). Une hypothèse raisonnable consiste alors à négliger le gradient de pression de gaz devant le gradient de pression capillaire. Le séchage peut alors être décrit par une équation de diffusion non-linéaire, de même forme que celle introduite par (II.3.57) dans la modélisation à pression de gaz constante :

$$\frac{\partial S_w}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k D_w(S_w) \frac{\partial S_w}{\partial x} \right) = 0, \quad (\text{II.5.6})$$

mais avec un coefficient de diffusion, $k D_w$, ne prenant en compte que le transfert d'humidité sous forme liquide et donné par :

$$k D_w(S_w) = -\frac{k}{\eta_w \phi} p'_c(S_w) k_{rl}(S_w) \quad (\text{II.5.7})$$

Pour tout $t > 0$, les conditions aux limites s'écrivent :

$$S_w(0, t) = S_w^b, \quad S_w(L, t) = S_w^b \quad (\text{II.5.8})$$

où L est la longueur de l'éprouvette cylindrique. Enfin, pour tout $x \in [0, L]$, la condition initiale est :

$$S_w(x, 0) = S_w^i \quad (\text{II.5.9})$$

Les cinétiques de perte de masse obtenues à partir de cette modélisation (*i.e.* équations (II.5.6) à (II.5.9)) et des valeurs des perméabilités données dans le tableau II.5.1 sont représentées sur la figure II.5.19 avec les résultats expérimentaux. La même qualité de restitution des valeurs expérimentales que celle obtenue à partir de la modélisation complète (voir figure II.5.3) est retrouvée, confirmant ainsi les résultats de l'analyse effectuée dans la section II.5.2.

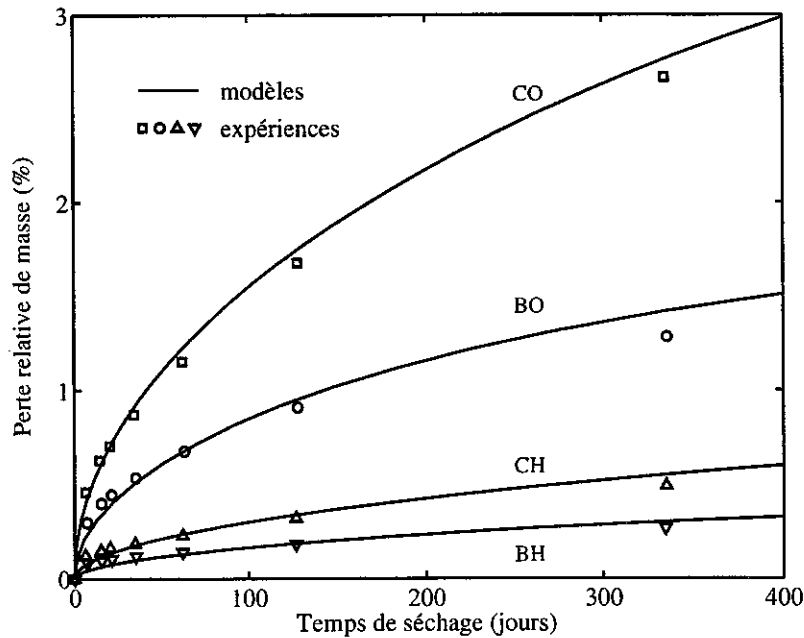


FIG. II.5.19 – Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation du seul mouvement d'eau liquide (*i.e.* équations (II.5.6) et (II.5.7)) pour les valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.

La perméabilité à l'eau des matériaux cimentaires faiblement perméables, bien que difficilement accessible par une mesure directe à partir d'un perméamètre, constitue un indicateur important de leur durabilité. Les résultats de cette section autorisent donc son estimation à partir d'une méthode indirecte basée sur la restitution des cinétiques de séchage à partir des équations (II.5.6-II.5.9) [BBMC99]. Dans le but de proposer une méthode directement utilisable par l'ingénieur, une estimation de la perméabilité peut être réalisée en tenant compte du fait que, pour des temps petits, la cinétique de séchage est en racine carrée du temps. En effet, la fonction $D_w(S_w)$ étant connue, une étude adimensionnelle de la solution S_w du système (II.5.6-II.5.9) montre que cette dernière s'écrit sous la forme :

$$S_w(x, t, L, k, S_w^b, S_w^i) = u\left(\frac{x}{\sqrt{kt}}, \frac{L}{\sqrt{kt}}, S_w^b, S_w^i\right) \quad (\text{II.5.10})$$

Donc, pour des temps petits devant le rapport L^2/k , la saturation en eau liquide peut être considérée comme une fonction auto-similaire de la variable $y = x/2\sqrt{kt}$. Admettant l'hypothèse $\sqrt{kt} \ll L$, il vient

$$S_w(x, t, L, k, S_w^b, S_w^i) = u(y, S_w^b, S_w^i) \quad (\text{II.5.11})$$

L'expression (II.5.11) conduit à une expression en racine carrée du temps de la perte en eau ΔM_w du matériau sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta M_w(t) &= - \int_0^t \pi R^2 \left[w_w \right]_0^L dt \\ &= - \pi R^2 \phi \rho_w k \int_0^t \left[D_w(S_w) \frac{\partial S_w}{\partial x} \right]_0^L dt \end{aligned} \quad (\text{II.5.12})$$

où R est le rayon de l'éprouvette cylindrique. La symétrie du problème puis la propriété (II.5.11) permettent de réécrire (II.5.12) sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta M_w(t) &= -2\pi R^2 \phi \rho_w k D_w(S_w^b) \int_0^t \frac{\partial S_w}{\partial x}(x=0, s) ds \\ &= -2\pi R^2 \phi \rho_w D_w(S_w^b) u'(0) \sqrt{kt} \end{aligned} \quad (\text{II.5.13})$$

La valeur de $u'(0)$ n'est pas estimable directement car la fonction u est solution d'un problème de diffusion non-linéaire. Elle est cependant indépendante de la perméabilité k puisque, selon les équations (II.5.6), (II.5.7), (II.5.8) et (II.5.11), u est solution de l'équation différentielle suivante :

$$2yu'(y) + D'_w(u)u'(y)^2 + D_w(u)u''(y) = 0 \quad (\text{II.5.14})$$

avec les conditions aux limites suivantes $u(0) = S_w^b$ et $\lim_{y \rightarrow +\infty} u(y) = S_w^i$.

La valeur de $u'(0)$ peut par exemple être estimée à partir d'une résolution numérique du problème (II.5.6-II.5.9) pour une valeur de perméabilité arbitraire et un temps petit. Pour chacun des matériaux d'étude, il est ainsi possible d'identifier un coefficient α_n tel que, d'après (II.5.13) :

$$\Delta M_w(t) = -\alpha_n \sqrt{kt} \quad (\text{II.5.15})$$

Parallèlement, une régression linéaire des pertes de masse expérimentales en fonction de la racine carrée du temps fournit, sur une durée de séchage courte, une expression de la forme :

$$\Delta M_w(t) = \alpha_e \sqrt{t} \quad (\text{II.5.16})$$

La comparaison des équations (II.5.15) et (II.5.16) conduit à une estimation de la perméabilité k sous la forme :

$$k = \frac{\alpha_e^2}{\alpha_n^2} \quad (\text{II.5.17})$$

La validité de la méthode proposée est maintenant testée pour les matériaux BO, BH, CO et CH. D'une part, les valeurs du coefficient α_e de (II.5.16), obtenues à partir d'une régression linéaire sur les cinétiques expérimentales de séchage pendant le premier mois, sont données dans le tableau II.5.3. D'autre part, le coefficient α_n de (II.5.15) est déduit d'un calcul numérique réalisé pour une perméabilité arbitraire de 10^{-20} m^2 et un temps de 1 jour. Les valeurs de α_n obtenues numériquement et les estimations de la perméabilité k qui en découlent par la relation (II.5.17) sont regroupées dans le tableau II.5.3.

TAB. II.5.3 – *Perméabilités intrinsèques calculées à partir de l'équation (II.5.16).*

matériau	BO	BH	CO	CH
$\alpha_e \text{ (kg/jours}^{1/2}\text{)}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$15.8 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_n \text{ (kg/(m.jours}^{1/2}\text{))}$	$17 \cdot 10^8$	$7.4 \cdot 10^8$	$50.6 \cdot 10^8$	$54.9 \cdot 10^8$
perméabilité k par (II.5.16) (m^2)	$3.2 \cdot 10^{-21}$	$9.5 \cdot 10^{-22}$	$9.8 \cdot 10^{-22}$	$4.2 \cdot 10^{-23}$
perméabilité du tableau II.5.1 (m^2)	$3 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-23}$

Les valeurs ainsi calculées sont très proches de celles données dans le tableau II.5.1 et obtenues par restitution des cinétiques de séchage par le modèle complet. La démarche proposée fournit ainsi une méthode d'estimation simple de la perméabilité à l'eau des matériaux cimentaires faiblement perméables.

Chapitre II.6

Rappel de la démarche et perspectives

Cette partie a commencé par rappeler les différentes expressions de la loi de Fick issues de la théorie cinétique des gaz. Il a été souligné que les expressions des vitesses de diffusion étaient fonction du choix de la vitesse de référence retenue pour décrire la vitesse du mélange. Pour les mélanges gazeux à pression non constante, ces expressions font intervenir le gradient de la fraction massique ou molaire d'un des deux constituants du mélange. Toujours à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz, cette étude préliminaire a permis de calculer le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Son ordre de grandeur est de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que pour comparaison, l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion pour les liquides est de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et de 10^{-14} à $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les solides. La diffusion gazeuse au sein d'un milieu poreux, même si ce dernier est peu perméable, peut donc jouer un rôle prépondérant sur la cinétique des transferts hydriques.

Le troisième chapitre a introduit une modélisation continue des transferts isothermes d'humidité en milieu poreux. Dans cette modélisation, le mouvement de chacun des constituants gazeux est la superposition d'un mouvement de convection, relatif au mouvement darcéen global du gaz, et d'un mouvement diffusif, relatif à la diffusion gazeuse. Une étude thermodynamique a montré que la loi de Darcy devait être appliquée à la vitesse molaire moyenne du mélange gazeux. Cette modélisation a ensuite pu être simplifiée, à l'aide des nombres de Péclét associés à la vapeur d'eau et à l'air sec, pour faire apparaître un modèle ne considérant pas de transport convectif de type darcéen de ces constituants gazeux. Une autre simplification reposant sur l'hypothèse couramment rencontrée d'une pression de la phase gazeuse constante et uniforme dans le milieu poreux, et égale à la pression atmosphérique, a été introduite. Cette démarche suppose implicitement un mouvement convectif darcéen du gaz suffisamment important pour que toute variation de la pression du gaz soit dissipée quasi-instantanément à l'échelle du temps de séchage par des mouvements importants de l'air sec. En outre, du fait de la faible proportion de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à 20°C , le transport convectif de la vapeur d'eau est négligé devant le transport diffusif.

Le quatrième chapitre a présenté les matériaux cimentaires d'étude ainsi que les expériences de séchage analysées à partir des différentes modélisations. Les transferts d'humidité au cours de ces séchages sont générés par la différence d'humidité relative interne et externe au matériau entraînant ainsi une diffusion en phase gazeuse. Parallèlement, la condition aux limites

d'équilibre thermodynamique impose une saturation en eau liquide plus faible aux bords de l'échantillon. Les effets capillaires mettent alors la phase liquide en mouvement. Les pertes de poids des éprouvettes au cours de l'expérience sont mesurées par des pesées à différents instants. Le séchage est terminé quand l'humidité relative et la pression de gaz internes à l'éprouvette se sont égalisées avec leur valeur externe respective. Notons que la durée du séchage isotherme peut être très grande pour les matériaux à base cimentaire (plus d'un an pour les éprouvettes considérées dans cette étude). L'ensemble des propriétés des matériaux ainsi que leurs paramètres de transfert ont pu être précisés, excepté la perméabilité à l'eau liquide pour laquelle aucune estimation fiable n'est disponible. Ce chapitre a aussi décrit la mise en œuvre numérique des modélisations par la méthode des volumes finis.

Le cinquième chapitre a alors analysé les expériences de séchage en les confrontant aux différentes modélisations. Cette étude a montré que la modélisation à pression de gaz constante ne permettait pas la restitution des cinétiques de séchage expérimentales. L'hypothèse d'une pression de gaz constante implique en effet que le transport diffusif de la vapeur d'eau soit actif du début à la fin du séchage, conduisant à une surévaluation des pertes en eau des matériaux. Au contraire, la modélisation sans hypothèse *a priori* sur les transferts a permis une identification de la perméabilité intrinsèque des matériaux poreux testés par restitution de l'historique des pertes de masse des éprouvettes au cours de leur séchage. L'analyse de ces résultats a montré l'absence de transport convectif significatif pour les constituants gazeux de part la faible perméabilité des matériaux. De plus, le transport diffusif d'humidité sous forme gazeuse contribue peu aux cinétiques de séchage, du fait de la présence d'une surpression de gaz. Au contraire, le mouvement darcéen de l'eau liquide, et son évaporation consécutive au bord des matériaux, sont apparus comme les moteurs principaux du séchage des matériaux d'étude.

Ces résultats ont été confirmés par une modélisation ne reposant que sur ces deux phénomènes et prenant la forme d'une équation de diffusion non-linéaire. Cette dernière modélisation autorise une méthode simple d'identification de l'indicateur de durabilité que constitue la perméabilité à l'eau. Cette méthode, testée sur les matériaux de cette étude, repose sur des expériences de séchage, faciles à réaliser, et mettant en jeu des gradients de pression de liquide élevés. Pour des matériaux peu perméables, la mesure de leur perméabilité à l'eau apparaît plus accessible par ce type d'expérience qu'à partir d'une expérience directe qui nécessiterait des pressions d'entrée de l'eau liquide trop élevées par rapport à celles envisageables pour les perméamètres à eau traditionnels. La méthode ici proposée semble donc bien adaptée à la mesure de la perméabilité intrinsèque à l'eau des matériaux à base cimentaire faiblement perméables. En outre, les mouvements d'eau liquide induits par des variations d'humidité relative présentent l'avantage de correspondre aux situations qui peuvent se produire sur des structures en béton exposées aux conditions climatiques extérieures.

En conclusion de cette partie, les phénomènes limitants du séchage des milieux poreux apparaissent de natures différentes selon la valeur de leur perméabilité intrinsèque. Le séchage des matériaux poreux fortement perméables comme le linge ou des roches très perméables semble davantage limité par le transfert thermique lié à l'importance de la chaleur nécessaire

à l'évaporation. Ensuite, pour une gamme de matériaux à perméabilité moyenne (des bétons de qualité moyenne ou des sols), le temps caractéristique des transferts thermiques est équivalent voir petit devant le temps caractéristique associé au transport de l'humidité sous forme liquide et gazeuse (diffusif et éventuellement convectif à haute température). Enfin, pour les matériaux faiblement perméables comme ceux étudiés ici, le transport de l'humidité en phase liquide apparaît comme le frein principal au séchage.

Dans ce dernier cas, la modélisation donnée par les équations (II.5.6) et (II.5.7) peut servir de base à l'étude du transfert couplé d'humidité et des ions chlorures en milieu poreux partiellement saturé. Cette modélisation fournit le terme de transport convectif des chlorures au sein de la phase liquide du milieu poreux. Le terme de transport diffusif pourra quant à lui être modélisé par une expression similaire à celles utilisées dans la première partie de ce document avec une éventuelle prise en compte des effets de dispersion des chlorures dans le réseau poreux. La diminution rapide du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau avec la baisse de teneur en eau au cours du séchage doit être considérée dans ce modèle ainsi que la fixation des chlorures étudiée dans le chapitre I.5. Enfin, les effets des ions chlorures sur le transport d'humidité peuvent se manifester par la variation de viscosité de la solution et l'influence de ces ions sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. Ce dernier effet interviendrait principalement sur les conditions aux limites de la modélisation.

Une application plus lointaine des résultats de ce travail concerne la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires partiellement saturés. La carbonatation regroupe l'ensemble des réactions chimiques entre le dioxyde de carbone issu de l'air et les composés du béton durci provenant de la réaction d'hydratation du ciment. Ces réactions s'accompagnent d'une diminution du PH de la solution interstitielle qui augmente les risques de corrosion des armatures métalliques. Une première approche de ce problème consiste à étudier seulement la dissolution de la portlandite. Les constituants à considérer en solution sont alors l'eau, les formes dissoutes du dioxyde de carbone et l'ion calcium. Les modes de transport de ces espèces en phase liquide peuvent être diffusif et convectif, ce dernier mode de transport pouvant émaner de la formation d'eau résultant de la réaction entre la portlandite et l'acide carbonique. La modélisation de la réaction de dissolution de la portlandite est réalisable à partir des résultats de la première partie. En ce qui concerne la phase gazeuse, une étude du transport diffusif dans un mélange ternaire constitué de vapeur d'eau, air sec et dioxyde de carbone semble inévitable dans un premier temps. Enfin, l'équilibre entre le gaz carbonique et sa forme en solution, l'acide carbonique, peut être traité à partir de la loi de Henry.

Conclusion

Ce travail a mis en évidence plusieurs résultats détaillés dans les conclusions de chaque partie. Seuls les points principaux révélés dans ce mémoire sont rappelés ici :

Une modélisation simplifiée d'un problème de diffusion et de dissolution conduit à la construction de solutions analytiques à partir d'une étude des invariants. Ces solutions analytiques fournissent des outils puissants de validation de codes de calcul numérique modélisant la dissolution instantanée et non instantanée d'un minéral appartenant à la phase solide d'un milieu poreux saturé. Une étude des effets d'une cinétique de dissolution du premier ordre sur le processus de dégradation du matériau a été menée et débouche sur une méthode d'estimation du temps caractéristique de dissolution. L'ensemble des chapitres de cette première partie souligne la capacité de la méthode des volumes finis à bien s'appliquer aux lois de conservation même en présence de non-linéarités et de dégénérescences. En particulier, la méthode des volumes finis s'est montrée parfaitement adaptée à modéliser la progression d'un front raide de dissolution dans un milieu poreux. Les développements numériques réalisés fournissent donc un outil adapté à la prédiction de la vitesse de dégradation chimique des matériaux cimentaires utilisés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie.

La seconde partie montre, par une analyse détaillée de l'origine des transferts d'humidité en milieux poreux, le rôle prépondérant du mouvement d'eau liquide dans le séchage des matériaux cimentaires faiblement perméables. L'absence de transfert diffusif de la vapeur d'eau est expliquée par l'existence d'une surpression de gaz qui annule rapidement les effets de la diffusion en phase gazeuse. Ces conclusions n'ont pu être obtenues qu'à partir d'une modélisation précise où les lois de transferts sont écrites en conformité avec les résultats de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz. En particulier, la formulation de la loi de Fick de diffusion des gaz au sein du matériau poreux est déterminante dans l'importance des phénomènes mis en évidence. Au terme de l'analyse des transferts d'humidité, une nouvelle méthode permettant d'accéder à la perméabilité intrinsèque des matériaux faiblement perméables, donc difficilement accessible par une mesure directe, a pu être proposée.

Les résultats précédents permettent d'envisager les prolongements suivants pour les modèles décrits dans ce mémoire :

Le modèle de lixiviation des matériaux cimentaires étudié en première partie pourrait être

couplé avec une modélisation mécanique afin de prendre en considération les effets de la dégradation chimique sur la perte de résistance mécanique du matériau. La précipitation éventuelle de l'ettringite au cours de la lixiviation des matériaux à base de ciment peut aussi être modélisée à partir des résultats de cette première partie. Ce phénomène pourrait accélérer la dégradation chimique des ouvrages en béton de stockage des déchets radioactifs, en engendrant par gonflement, la fissuration du matériau.

Le modèle de séchage étudié peut servir de base à la prise en compte du transport convectif et diffusif des chlorures en phase liquide. Ce nouveau modèle autoriserait alors une étude des effets des ions chlorures sur la corrosion des armatures métalliques des structures du Génie civil. Il permettrait ainsi de prédire la durabilité des nombreux ouvrages soumis à la présence de sel et non entièrement saturés par leur solution interstitielle. La carbonatation des matériaux cimentaires favorise aussi la corrosion des armatures métalliques. Sa modélisation peut être menée à partir des résultats de la première partie pour ce qui concerne les phénomènes de dissolution, et des résultats de la seconde partie pour ce qui concerne les transferts hydriques.

Les développements réalisés dans ce travail ont parfois montré les limites de l'approche continue utilisée pour décrire les matériaux cimentaires. Il est par exemple difficile de rendre compte à l'échelle macroscopique de la complexité des phases solide et liquide des matériaux cimentaires et des interactions qui peuvent exister entre ces deux phases. La solution interstitielle des matériaux cimentaires est complexe et regroupe une importante variété d'espèces chimiques pouvant même générer des effets électriques. De fait, la description du transport diffusif d'un constituant au sein de cette solution par la première loi de Fick peut sembler dépasser le domaine d'application de cette loi. La limite des modèles continus utilisés est aussi apparue au cours de l'étude des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires faiblement perméables. L'existence de deux valeurs de la perméabilité intrinsèque du matériau selon le fluide utilisé pour la mesure conduit ainsi à s'interroger sur la validité de la loi de Darcy pour ces matériaux faiblement perméables. Cependant, quels que soient les doutes qui puissent exister sur les lois introduites dans la modélisation, cette dernière doit être menée le plus rigoureusement possible en s'appuyant sur des données expérimentales fiables et des résultats théoriques avérés. La qualité du modèle ne peut alors être jugée qu'après son application et sa confrontation à des résultats expérimentaux. La modélisation fournit alors pour le moins une grille d'analyse de l'expérience et autorise une caractérisation du matériau là où ce n'était pas toujours possible avant. Elle aide aussi à analyser et comprendre les phénomènes physiques de l'expérience et permet d'identifier les lois qui ne peuvent être appliquées au matériau d'étude. Il convient alors de formuler des nouvelles lois mieux adaptées au matériau et de recommencer l'analyse. Ce n'est qu'au terme de ce processus qu'il est possible d'aboutir à une meilleure connaissance du comportement des matériaux et à la conception d'outils capables d'assister l'ingénieur.

Annexes

Annexe A

Processus de transport dans les solutions d'électrolyte

Dans le cas de la diffusion des gaz, la théorie cinétique des gaz fournit une expression du coefficient de diffusion binaire d'un constituant gazeux dans le mélange. Dans le cas des solutions d'électrolyte, une estimation du coefficient de diffusion du soluté peut être obtenue à partir de l'étude des propriétés électrochimiques de ces solutions. Cette annexe rappelle donc quelques éléments de cette théorie à partir de l'ouvrage de Koryta et Dvořák [KD87].

A.1 Migration : transport de matière due à un transfert de charge

Les solutions d'électrolyte contiennent des particules chargées : des ions. Lorsque les ions présents en solution ne sont pas répartis uniformément dans la solution, il y a création d'un potentiel électrique ψ dans la solution. Ce potentiel électrique génère alors un courant électrique $\mathbf{j}$ relié au potentiel électrique au moyen d'une conductivité $\mathcal{K}$ par la relation suivante :

$$\mathbf{j} = -\mathcal{K} \text{grad } \psi \quad (\text{A.1})$$

Le transfert de charge électrique est accompagné par un transport de matière dit de migration. Soit une électrolyte comportant n ions notés avec les indices i et de nombre de charge z_i . Le nombre de charge z_i peut être négatif ou positif, par exemple $z_{Ca^{2+}} = 2$ et $z_{Cl^-} = -1$. De plus, l'eau est supposée rester sous une forme non dissociée, de sorte que les molécules d'eau ne sont pas assujéties à la force électrique liée au potentiel ψ . Pour chacune des particules i chargées en solution, le flux de migration de masse associé au courant électrique $\mathbf{j}$ est donné par :

$$\mathbf{J}_{i,\text{mig}} = -u_i z_i F c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.2})$$

avec u_i la **mobilité** de la particule i , F la constante de Faraday et c_i la concentration molaire du constituant i en solution. La force motrice associée au flux de migration de masse du constituant i est :

$$\mathbf{F}_{i,\text{mig}} = -z_i F \text{grad } \psi \quad (\text{A.3})$$

Donc,

$$\mathbf{J}_{i,\text{mig}} = u_i c_i \mathbf{F}_{i,\text{mig}} \quad (\text{A.4})$$

Le coefficient $u_i c_i$ s'interprète ainsi comme le coefficient phénoménologique de proportionnalité entre flux et force issu de la thermodynamique.

La relation entre le flux de charge et de matière est donnée par la **loi de Faraday** :

$$\mathbf{j} = \sum_i z_i F \mathbf{J}_{i,\text{mig}} \quad (\text{A.5})$$

Il est alors possible d'associer un courant électrique $\mathbf{j}_i$ au mouvement de migration de chaque particule chargée i sous la forme :

$$\mathbf{j}_i = z_i F \mathbf{J}_{i,\text{mig}} = -u_i z_i^2 F^2 c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.6})$$

Koryta et Dvořák [KD87] définissent aussi une **mobilité électrolytique** U_i par :

$$U_i = |z_i| F u_i \quad (\text{A.7})$$

Alors le courant électrique associé à la particule i se réécrit :

$$\mathbf{j}_i = -U_i |z_i| F c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.8})$$

De plus, injectant l'expression (A.6) ou (A.8) de $\mathbf{j}_i$ dans l'expression (A.5) du courant électrique, la conductivité introduite par l'équation (A.1) satisfait les égalités suivantes :

$$\mathcal{K} = \sum_i u_i z_i^2 F^2 c_i = \sum_i U_i |z_i| F c_i \quad (\text{A.9})$$

A.2 Diffusion

La diffusion d'un constituant en solution est décrite à partir de la **première loi de Fick** qui donne l'expression du flux molaire de diffusion $\mathbf{J}_{i,\text{dif}}$ en fonction du gradient de concentration molaire :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -D_i \text{grad } c_i \quad (\text{A.10})$$

Cette loi est basée sur les résultats expérimentaux de Fick et permet une bonne description de la diffusion dans les liquides. Par définition, la vitesse de diffusion d'un constituant est relative au mouvement global du fluide. La plupart des expériences de diffusion étant réalisées sans mouvement global de la solution, la relation (A.10) peut alors être utilisée pour exprimer la vitesse totale du constituant i . Le coefficient D_i est le coefficient de diffusion du $i^{\text{ème}}$ constituant et peut être considéré indépendant de la composition du fluide dans le cas

des solutions diluées.

Par ailleurs, la force motrice de la diffusion est l'opposée du gradient du potentiel chimique molaire μ_i du $i^{\text{ème}}$ constituant (voir par exemple [dGM84]). Les relations phénoménologiques de la thermodynamique montrent alors que le flux de diffusion est proportionnel au gradient du potentiel chimique. Utilisant le même coefficient de proportionnalité que celui intervenant dans (A.4), il vient :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -u_i c_i \text{grad } \mu_i \quad (\text{A.11})$$

Dans le cas d'une solution diluée, le gradient du potentiel chimique molaire vérifie :

$$\text{grad } \mu_i = \frac{RT}{c_i} \text{grad } c_i \quad (\text{A.12})$$

Ainsi, les équations (A.11) et (A.12) fournissent une nouvelle expression du flux molaire de diffusion en fonction du gradient de la concentration pour une solution diluée :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -RT u_i \text{grad } c_i \quad (\text{A.13})$$

La comparaison des expressions (A.10) et (A.13) du flux de diffusion conduit à l'expression du coefficient de diffusion du constituant i en fonction de sa mobilité dans le cas d'une solution diluée :

$$D_i = RT u_i \quad (\text{A.14})$$

Lorsque le coefficient de diffusion est exprimé en fonction de la mobilité électrolytique introduite par (A.7), l'équation (A.14) devient **l'équation de Nernst-Einstein** :

$$\frac{D_i}{U_i} = \frac{RT}{|z_i|F} \quad (\text{A.15})$$

A.3 Conductivité des solutions d'électrolyte

Soit une solution d'électrolyte comportant n constituants ioniques notés avec un indice i , de nombre de charge z_i et de concentration molaire c_i . L'eau étant toujours supposée rester sous une forme non dissociée, l'hypothèse d'électroneutralité de la solution entraîne :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (\text{A.16})$$

L'expression (A.9) de la conductivité de la solution conduit à introduire une **conductivité ionique** sous la forme :

$$\lambda_i = z_i^2 F^2 u_i = |z_i| F U_i \quad (\text{A.17})$$

Cette conductivité ionique présente l'avantage d'être constante pour une solution diluée. Soit maintenant le cas le plus usuel d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant

ν_+ cations B^{z_++} et ν_- anions $A^{|z_-| -}$. Les coefficients ν_i et les nombres de charge z_i satisfont donc :

$$\nu_+ z_+ = -\nu_- z_- = \nu_- |z_-| \quad (\text{A.18})$$

La concentration en ion B^{z_++} est :

$$c_+ = \nu_+ c \quad (\text{A.19})$$

De même la concentration en ion $A^{|z_-| -}$ est :

$$c_- = \nu_- c \quad (\text{A.20})$$

Ces définitions sont cohérentes avec la définition de la masse molaire M de l'électrolyte puisque $\rho = Mc = \rho_- + \rho_+ = M_- c_- + M_+ c_+ = M_- \nu_- c + M_+ \nu_+ c = (M_- \nu_- + M_+ \nu_+) c$. Introduisant les équations (A.19) et (A.20) dans l'expression (A.9) de la conductivité, il vient :

$$\mathcal{K} = (U_+ z_+ \nu_+ + U_- |z_-| \nu_-) F c, \quad (\text{A.21})$$

soit, utilisant (A.18),

$$\mathcal{K} = (U_+ + U_-) z_+ \nu_+ F c. \quad (\text{A.22})$$

La **conductivité molaire** Λ de l'électrolyte fort est introduite par :

$$\Lambda = (U_+ + U_-) z_+ \nu_+ F, \quad (\text{A.23})$$

de sorte que :

$$\mathcal{K} = \Lambda c. \quad (\text{A.24})$$

Certains auteurs introduisent aussi une **conductivité molaire équivalente** Λ^* par :

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{z_+ \nu_+} = \frac{\Lambda}{|z_-| \nu_-} = (U_+ + U_-) F, \quad (\text{A.25})$$

et une **conductivité ionique équivalente** pour chaque ion. Dans le cas des cations et avec (A.17), cette conductivité ionique équivalente est reliée à leur mobilité électrolytique par :

$$\lambda_+^* = \frac{\lambda_+}{z_+} = U_+ F \quad (\text{A.26})$$

De même pour les anions :

$$\lambda_-^* = \frac{\lambda_-}{|z_-|} = U_- F \quad (\text{A.27})$$

Les relations (A.25) à (A.27) entraînent :

$$\Lambda^* = \lambda_+^* + \lambda_-^* \quad (\text{A.28})$$

Les valeurs des conductivités ioniques équivalentes à dilution de la plupart des ions sont disponibles dans des tables (voir [RPP87] page 620 pour une température de 25° C et [RS59] pages 463 et 465 ou [KD87] page 100 pour une gamme de température allant de 0 à 100°

C). Notons qu'en pratique, c'est la conductivité à dilution d'une électrolyte (Λ^*) qui est mesurée et dont il est déduit celle d'un ion particulier (par exemple λ_+^*) à partir de (A.28) et de la conductivité ionique de l'autre ion (λ_-^*). Les conductivités ioniques équivalentes permettent d'évaluer le coefficient de diffusion D_i de la loi de Fick (A.10) à dilution. Cette évaluation se fait à partir de l'équation de Nernst-Einstein (A.15) réexprimée en fonction de la conductivité ionique λ_i ou de la conductivité ionique équivalente λ_i^* . Cette nouvelle équation, encore appelée relation de Nernst-Einstein dans [MGD95] page 29, fournit une estimation du coefficient de diffusion sous la forme :

$$D_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \lambda_i = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^* \quad (\text{A.29})$$

Appliquons cette formule aux ions chlorures et sodium à 25° C. Les valeurs des conductivités ioniques équivalentes des ions chlorures et sodium sont, d'après [RS59] page 463 :

$$\lambda_{Na^+}^* = 50,10 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol} \quad \lambda_{Cl^-} = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol}$$

Les coefficients de diffusion de ces deux ions sont donc, avec $R = 8,3143 \text{ J}/(\text{K.mol})$, $T = 298 \text{ K}$ et $F = 96487 \text{ C/mol}$:

$$D_{Na^+} = \frac{8,3143 \times 298}{96487^2} 50,10 \cdot 10^{-4} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.30})$$

$$D_{Cl^-} = \frac{8,3143 \times 298}{96487^2} 76,35 \cdot 10^{-4} = 2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.31})$$

Les coefficients de diffusion de chacun des ions présents en solution de chlorure de sodium sont donc connus. Or, dans le cas de cette solution, les concentrations molaires en ions chlorures et sodium sont égales et identiques à la concentration molaire en chlorure de sodium. Il semble alors possible de faire apparaître une unique loi de diffusion pour le chlorure de sodium faisant intervenir un unique coefficient de diffusion du chlorure de sodium. Ce dernier coefficient sera bien entendu une fonction des coefficients de diffusion de chacun des ions : D_{Na^+} et D_{Cl^-} . Cette unique loi de diffusion requiert une étude du transfert des ions sous les effets couplés de la diffusion moléculaire et de la migration électrique.

A.4 Diffusion et migration dans les électrolytes

Soit à nouveau une solution d'électrolyte comportant n constituants ioniques notés avec un indice i , de nombre de charge z_i et de concentration c_i . Chacun de ces constituants est soumis à une force électrique engendrant un flux de migration et à une force liée à la différence de concentrations dans la solution, et à l'origine d'un flux de diffusion. Pour une solution diluée, le flux de matière du $i^{\text{ème}}$ constituant ionique est la somme de ces deux contributions et s'écrit à partir des équations (A.2) et (A.13) sous la forme :

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{i,\text{mig}} + \mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -u_i (RT \text{ grad } c_i + z_i F c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.32})$$

Cette équation est généralement dénommée **équation de Nernst-Planck**. Elle décrit le transport de matière sous l'influence de la diffusion et d'un champ électrique pour une solution diluée. Elle peut être étendue au cas d'une solution non diluée à partir de l'expression (A.11) du flux de diffusion en fonction du potentiel chimique du constituant i . Il vient alors :

$$\mathbf{J}_i = -u_i c_i (\text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.33})$$

Certains auteurs introduisent un potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi$ permettant d'exprimer le flux de matière du $i^{\text{ème}}$ constituant ionique comme une fonction d'un unique gradient. Revenons au cas d'une solution diluée, et exprimons le courant électrique qui circule dans la solution à partir de la loi de Faraday (A.5). Dans le cas de la diffusion couplée avec la migration, cette loi se réécrit :

$$\mathbf{j} = - \sum_i u_i z_i F (RT \text{ grad } c_i + z_i F c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.34})$$

Utilisant la relation (A.14) ($D_i = RT u_i$), (A.34) se réécrit sous la forme :

$$\mathbf{j} = - \sum_i D_i (z_i F \text{ grad } c_i + \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.35})$$

Cette expression est utilisée dans la section suivante pour identifier le coefficient de diffusion de l'électrolyte lorsque cette dernière n'est soumise à aucune force électrique extérieure.

A.5 Calcul d'un coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte en l'absence de champ électrique extérieur

Soit une solution possédant initialement une répartition non uniforme de ses concentrations en constituants ioniques et soumise à aucune force électrique extérieure. La différence d'états de la solution engendre alors un mouvement de diffusion de ses constituants ioniques. Ce mouvement de diffusion entraîne à son tour, la création d'un potentiel électrique qui peut être qualifié de diffusion car il intervient en conséquence du mouvement purement diffusif des particules ioniques. Si ψ_{dif} est ce potentiel électrique de diffusion, son expression peut être déterminée à partir de l'équation (A.35) puisque, en l'absence de force électrique extérieure, le courant électrique circulant dans la solution est nulle :

$$0 = - \sum_i D_i (z_i F \text{ grad } c_i + \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.36})$$

Cette expression relie le gradient du potentiel électrique créé par la diffusion aux gradients des concentrations des ions présents en solution. En particulier, dans le cas le plus usuel d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant ν_+ cations B^{z_+} et ν_- anions A^{z_-} , l'équation (A.36) se réécrit, avec les notations de la partie A.3,

$$0 = -D_+ (z_+ F \text{ grad } c_+ + \frac{z_+^2 F^2}{RT} c_+ \text{ grad } \psi_{dif}) - D_- (z_- F \text{ grad } c_- + \frac{z_-^2 F^2}{RT} c_- \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.37})$$

Utilisant les relations (A.18) à (A.20), (A.37) devient :

$$0 = -D_+ \nu_+ z_+ F (\text{grad } c + \frac{z_+ F}{RT} c \text{ grad } \psi_{dif}) - D_- \nu_- z_- F (\text{grad } c + \frac{z_- F}{RT} c \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.38})$$

Le gradient du potentiel électrique de diffusion s'exprime alors en fonction du gradient de concentration de l'électrolyte sous la forme :

$$\text{grad } \psi_{dif} = -\frac{RT(D_+ - D_-)}{Fc(z_+ D_+ - z_- D_-)} \text{grad } c \quad (\text{A.39})$$

Le flux total de matière de l'électrolyte $\mathbf{J}$ est maintenant calculé à partir du flux de l'un ou l'autre des constituants ioniques par

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\nu_+} \mathbf{J}_+ = \frac{1}{\nu_-} \mathbf{J}_- \quad (\text{A.40})$$

Ce flux total de l'électrolyte s'exprime en fonction d'un unique gradient de concentration de cette électrolyte à partir des équations (A.32) (écrite pour $\psi = \psi_{dif}$) et (A.40), et à l'aide des relations (A.14), (A.18) et (A.39) :

$$\mathbf{J} = -\frac{(\nu_+ + \nu_-)D_+ D_-}{\nu_- D_+ + \nu_+ D_-} \text{grad } c \quad (\text{A.41})$$

Cette expression autorise la définition d'un coefficient de diffusion "effectif" à dilution de l'électrolyte D^* en fonction des coefficients de diffusion des anion et cation sous la forme :

$$D^* = \frac{(\nu_+ + \nu_-)D_+ D_-}{\nu_- D_+ + \nu_+ D_-} \quad (\text{A.42})$$

Ce coefficient de diffusion est aussi exprimable en fonction des mobilités électrolytiques des ions à partir de l'équation de Nernst-Einstein (A.15). Cette nouvelle forme conduit à l'**équation de Nernst-Hartley** ([KD87] page 127) donnée par

$$D^* = \frac{RT}{F} \frac{(\nu_+ + \nu_-)U_+ U_-}{z_+ \nu_+ (U_+ + U_-)} \quad (\text{A.43})$$

Une troisième expression du coefficient de diffusion de l'électrolyte est possible en fonction des conductivités ioniques. Introduisant la relation (A.17) dans l'expression (A.43) du coefficient de diffusion de l'électrolyte, il vient :

$$D^* = \frac{RT}{F^2} \frac{1/z_+ - 1/z_-}{\nu_+/\lambda_- + \nu_-/\lambda_+} \quad (\text{A.44})$$

Enfin, une expression en fonction des conductivités ioniques équivalentes introduites par (A.26) et (A.27) conduit à l'**équation de Nernst-Haskell** ([RPP87] page 620) :

$$D^* = \frac{RT}{F^2} \frac{1/z_+ + 1/|z_-|}{1/\lambda_+^* + 1/\lambda_-^*} \quad (\text{A.45})$$

L'expression (A.42) peut être appliquée à une solution à base de chlorure de sodium pour en déduire un coefficient de diffusion du chlorure de sodium en solution sous la forme :

$$D_{NaCl}^* = 2 \frac{D_{Na^+} \times D_{Cl^-}}{D_{Na^+} + D_{Cl^-}}$$

Les valeurs (A.30,A.31) des coefficients de diffusion de chaque ion à dilution fournissent la valeur du coefficient de diffusion du chlorure de sodium à dilution et à 25° C :

$$D_{NaCl}^* = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.46})$$

La valeur obtenue est conforme à celles données dans de nombreuses références comme par exemples [RS59] page 573, [SD91] page 470, [SR97] page 13 et [Mau99] page 2. En fait, la diffusion entraîne le mouvement des anions et cations de l'électrolyte. Les différentes espèces ioniques possèdent leur propre coefficient de diffusion, et par conséquent ne diffusent pas à la même vitesse. Il apparaît alors localement dans la solution des séparations de charge et donc un champ électrique qui ralentit les ions le plus rapides et accélère les ions les plus lents. Finalement, comme la diffusion de l'électrolyte s'effectue en présence d'aucun courant électrique, elle peut être décrite par une loi de diffusion classique de Fick, avec son coefficient de diffusion donné par (A.46).

Cussler ([Cus97] page 148) présente l'expression (A.42) sous la forme d'une moyenne harmonique des coefficients de diffusion de chaque ion :

$$D^* = \frac{\nu_+ + \nu_-}{\nu_-/D_- + \nu_+/D_+}$$

Par rapport à une moyenne classique des coefficients de diffusion, la moyenne harmonique donne plus d'importance à la plus petite valeur du coefficient de diffusion ionique. Par conséquent, la diffusion de l'électrolyte est dominée par l'espèce ionique la plus lente.

A.6 Cas d'une solution non diluée

La théorie de la conductivité des solutions d'électrolyte ne peut pas être utilisée dans le cas des solutions non diluées pour évaluer leur coefficient de diffusion. En particulier, l'expression de Nernst-Hartley (A.43) ne peut pas servir à calculer le coefficient de diffusion de l'électrolyte à partir des mobilités électrolytiques de chaque ion pour une certaine valeur de la concentration. Ce résultat se constate à partir de la différence de comportement de la conductivité d'un ion et de son coefficient de diffusion en fonction de la concentration en soluté (voir par exemple [MGD95] page 30). De fait, les validités de l'équation (A.29) et de l'équation de Nernst-Einstein (A.15) sont remises en cause dans le cas des solutions non diluées. Robinson et Stokes ([RS59] pages 285 et 290) et Koryta et Dvořák ([KD87] page 127) expliquent ce désaccord par la différence des phénomènes de transport mis en jeux pendant la diffusion et la conduction électrique. Dans le cas de la diffusion, les anions et cations se déplacent dans la même direction, alors que, dans le cas de la conduction électrique, le courant électrique entraîne les anions et cations dans des directions opposées.

Certains auteurs ont alors tenté d'exprimer le coefficient de diffusion de l'électrolyte en fonction de son coefficient de diffusion à dilution et de son coefficient d'activité. Dans le cas d'une solution non diluée, le flux de matière de l'espèce ionique i est donné par l'équation (A.33) sous la forme :

$$\mathbf{J}_i = -u_i c_i (\text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.47})$$

Soit à nouveau le cas d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant ν_+ cations B^{z_+} et ν_- anions A^{z_-} . La même démarche que celle suivie dans la partie A.5 permet d'obtenir l'expression du potentiel électrique de diffusion en l'absence de courant électrique à partir de l'expression (A.5) du courant électrique circulant dans l'électrolyte. L'expression du potentiel électrique peut alors être injectée dans (A.47) pour fournir celle du flux total de matière de l'électrolyte $\mathbf{J}$ sous la forme

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\nu_+} \mathbf{J}_+ = -\frac{U_+ U_-}{F \nu_+ z_+ (U_+ + U_-)} c (\nu_+ \text{grad } \mu_+ + \nu_- \text{grad } \mu_-) \quad (\text{A.48})$$

avec μ_+ et μ_- les potentiels chimiques molaires des anions et cations. Ces potentiels font alors apparaître le potentiel chimique de l'électrolyte $\mu_c = \nu_+ \text{grad } \mu_+ + \nu_- \text{grad } \mu_-$ (voir Robinson et Stokes [RS59] page 27). De plus l'équation de Nernst-Hartley (A.43) permet de faire intervenir le coefficient de diffusion de l'électrolyte à dilution D^* dans l'équation (A.48). Finalement, en notant $\nu = \nu_+ + \nu_-$, cette équation devient :

$$\mathbf{J} = -\frac{D^*}{RT\nu} c \text{grad } \mu_c \quad (\text{A.49})$$

Utilisant l'expression du potentiel chimique de l'électrolyte en fonction du coefficient d'activité ionique molaire moyen $y_{\pm}$ introduit par Robinson et Stokes (voir [RS59]) page 28), le coefficient de diffusion effectif D , de la loi de Fick $\mathbf{J} = -D \text{grad } c$ appliquée au cas d'une électrolyte non diluée, s'écrit sous la forme (voir Robinson et Stokes [RS59] page 287) :

$$\frac{D}{D^*} = \left(1 + \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial \ln c}\right) \quad (\text{A.50})$$

Lorsque le coefficient d'activité moyen $y_{\pm}$ de la solution est connu, l'expression (A.50) permet le calcul du coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte pour des faibles concentrations (jusqu'à environ 0,5 mol/l dans le cas d'une solution de NaCl à 25° C). Pour des plus fortes concentrations en soluté, l'expression (A.50) ne rend pas bien compte de l'évolution du coefficient de diffusion avec la concentration. Ce désaccord semble attribuable à l'existence d'un flux convectif de soluté consécutif à son propre mouvement diffusif (voir [RS59] page 322, [Cra95] page 209 et [Cus97] pages 50 et 356). L'expression proposée par Gordon dans [RPP87] page 621 permet une estimation du coefficient de diffusion sur une plus large gamme de concentration sous la forme :

$$\frac{D}{D^*} = \frac{\eta_0}{\eta_l} \frac{1}{c_w \bar{v}_w} \left(1 + \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial \ln m}\right) \quad (\text{A.51})$$

où η_0 est la viscosité dynamique du solvant pur, η_l la viscosité dynamique de la solution, c_w la concentration molaire en solvant en solution, $\bar{v}_w$ le volume molaire partiel du solvant en

solution et m la molalité de la solution.

En conclusion de cette annexe, l'équation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion d'une particule sphérique à son rayon et à la viscosité de la solution est rappelée.

A.7 Equation de Stokes-Einstein

L'expression du coefficient de diffusion donnée dans cette section concerne les particules non chargées et en particulier les molécules neutres. Le mouvement de ces particules de soluté est assimilé au mouvement de particules sphériques de rayon r dans un milieu visqueux de viscosité η . La vitesse $\mathbf{v}$ d'une particule de soluté est alors donnée par la **loi de Stokes** (voir par exemple [BSL60] page 59) sous la forme :

$$\mathbf{v} = \frac{1}{6\pi\eta r} \mathbf{f} \quad (\text{A.52})$$

avec $\mathbf{f}$ la force agissant sur la particule et $6\pi\eta r$ un coefficient de friction pour une particule sphérique. Dans le cas de la diffusion, la force agissant sur les particules de soluté dérive du potentiel chimique molaire : $\mathbf{f} = -\text{grad } \mu/\mathcal{N}$, avec $\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro. Pour une solution diluée satisfaisant (A.12), cette force peut être introduite dans (A.52) pour donner :

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{6\pi\eta r} \frac{RT}{\mathcal{N}c} \text{grad } c$$

soit, avec $k = R/\mathcal{N}$,

$$c\mathbf{v} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \text{grad } c \quad (\text{A.53})$$

Lorsqu'elle est comparée avec l'expression de la première loi de Fick (A.10), l'équation (A.53) fournit une estimation du coefficient de diffusion sous la forme :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (\text{A.54})$$

L'hypothèse de particules non chargées permet d'éviter le cas d'une force motrice dérivant d'un potentiel électrochimique ce qui empêcherait par la suite l'identification d'un coefficient de diffusion avec la première loi de Fick. L'équation (A.54) constitue **l'équation de Stokes-Einstein** fréquemment présentée dans la littérature (voir [RS59] page 43, [BSL60] page 513, [GED73], [KD87] page 132, [RPP87] page 598 et [Cus97] page 115), et qui peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion ou le rayon de particules non chargées.

Concentration molaire en soluté	Coefficient de diffusion	Coefficient de diffusion relatif
c_c	D_{NaCl}	D_{NaCl}/D_{NaCl}^*
(mol/l)	$10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	(-)
0,000	1,610	1,000000
0,001	1,585	0,984472
0,002	1,576	0,978882
0,003	1,570	0,975155
0,005	1,560	0,968944
0,007	1,555	0,965839
0,010	1,545	0,959627
0,050	1,507	0,936025
0,100	1,483	0,921118
0,200	1,475	0,916149
0,300	1,475	0,916149
0,500	1,474	0,915528
0,700	1,475	0,916149
1,000	1,484	0,921739
1,500	1,495	0,928571
2,000	1,516	0,941615
3,000	1,565	0,972050
4,000	1,594	0,990062
5,000	1,590	0,987578

TAB. A.1 – Coefficient de diffusion d'une solution à base de chlorure de sodium à 25° C d'après [RS59].

Annexe B

Diffusion dans un mélange ternaire gazeux

Le cas d'un mélange idéal de trois constituants gazeux ne présente pas d'intérêt dans l'étude du séchage qui ne considère que deux constituants gazeux : la vapeur d'eau et l'air sec. Cependant, en vue d'une modélisation de la carbonatation d'un milieu poreux non saturé, il est nécessaire de faire intervenir un troisième constituant gazeux : le dioxyde de carbone. Le mélange gazeux est alors un mélange ternaire pour lequel les lois de diffusion diffèrent de celles introduites dans le cas binaire. Les notations introduites dans le chapitre II.2 sont utilisées dans cette annexe.

B.1 Equations de diffusion : loi de Fick généralisée

Dans le cas d'un mélange ternaire, la diffusion est couplée entre les trois constituants gazeux comme le souligne Smith [Smi97]. En effet, dans le cas d'un mélange binaire la diffusion relative s'opère à partir d'une seule force motrice et il n'y a qu'un seul flux indépendant. Au contraire, dans le cas d'un mélange ternaire, deux forces motrices indépendantes sont présentes pour deux flux de diffusion indépendants. Avec le choix d'une vitesse molaire moyenne comme vitesse de référence du mélange, ce couplage s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1^c &= c_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c) = -D_{11}^F c_g \text{grad } C_1 - D_{12}^F c_g \text{grad } C_2 \\ \mathbf{J}_2^c &= c_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c) = -D_{21}^F c_g \text{grad } C_1 - D_{22}^F c_g \text{grad } C_2 \\ \mathbf{J}_3^c &= c_3(\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_g^c) = -\mathbf{J}_1^c - \mathbf{J}_2^c \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

soit encore,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_1^c \\ \mathbf{J}_2^c \end{bmatrix} = -c_g \underbrace{\begin{bmatrix} D_{11}^F & D_{12}^F \\ D_{21}^F & D_{22}^F \end{bmatrix}}_{\mathbf{D}^F} \begin{bmatrix} \text{grad } C_1 \\ \text{grad } C_2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Ces expressions constituent l'équivalent des lois de Fick pour un mélange ternaire. Les coefficients D_{ij}^F de ce système sont des coefficients de diffusion (m^2/s) mais diffèrent des coefficients

de diffusion d'un système binaire. Ils ne sont *a priori* pas symétriques, et peuvent même être négatifs. Enfin, alors que le coefficient de diffusion d'un mélange binaire est indépendant de la composition du système, les coefficients D_{ij}^F dépendent de la composition du mélange. Ces coefficients sont donc des fonctions des fractions molaires C_i pour $i = 1, 2$ et 3 en plus des variables de température et de pression totale. Il est toutefois possible d'obtenir une expression de ces coefficients en fonction des coefficients de diffusion binaire à partir des équations de Maxwell-Stefan.

B.2 Equations de Maxwell-Stefan

Les équations de **Maxwell-Stefan** constituent la forme la plus pratique pour décrire la diffusion dans les systèmes à plusieurs constituants. Ces équations sont démontrées dans [TK93] à partir de la conservation de la quantité de mouvement lors de collisions élastiques dans un mélange idéal à deux constituants. Ces expressions se généralisent alors aux mélanges à plusieurs constituants sous la forme [RPP87] page 596 ou [TK93] page 19 :

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{C_i C_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)}{D_{ij}} \quad (\text{B.3})$$

où d_i représente la force motrice pour la diffusion du constituant i dans le mélange.

Les D_{ij} sont les coefficients de diffusion binaire donnés par (II.2.51) et sont donc positifs et symétriques. Ils dépendent de la température et de la pression totale mais sont indépendants de la composition du système. Expriment dans (B.3) les vitesses $\mathbf{v}_i$ de chaque constituant en fonction de sa vitesse molaire $\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_i$, il vient alors

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(C_i \mathbf{w}_j^c - C_j \mathbf{w}_i^c)}{c_g D_{ij}} \quad (\text{B.4})$$

Cette dernière équation peut être réexprimée en fonction des flux de diffusion molaires par rapport à $\mathbf{v}_g^c$ à l'aide de $\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_i^c$:

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_i \mathbf{J}_j^c - C_j \mathbf{J}_i^c}{c_g D_{ij}} \quad (\text{B.5})$$

Montrons maintenant comment il est possible d'exprimer les coefficients de diffusion de la loi de Fick généralisée (B.2) pour un mélange ternaire (les D_{ij}^F) à partir des coefficients de diffusion de l'équation de Maxwell-Stefan (les D_{mn}).

Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits à température et pression constantes, les forces motrices de diffusion s'écrivent [TK93] sous la forme :

$$d_i = \text{grad } C_i \quad (\text{B.6})$$

Utilisant les relations (II.2.27) et (B.5) et (B.6) écrites pour $i = 1$ et 2 , il vient :

$$c_g \begin{bmatrix} \text{grad } C_1 \\ \text{grad } C_2 \end{bmatrix} = - \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{D_{13}} + C_2 \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) & -C_1 \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) \\ -C_2 \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) & \frac{1}{D_{23}} + C_1 \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) \end{bmatrix}}_{\mathbf{B}} \begin{bmatrix} \mathbf{J}_1^c \\ \mathbf{J}_2^c \end{bmatrix} \quad (\text{B.7})$$

L'expression de la matrice $\mathbf{D}^F$ s'obtient alors par inversion de $\mathbf{B}$: $D^F = B^{-1}$. Le calcul du déterminant de la matrice $\mathbf{B}$ donne :

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{C_1}{D_{13}} \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) + \frac{C_2}{D_{23}} \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) + \frac{1}{D_{13}D_{23}} \\ &= \frac{C_1}{D_{13}D_{21}} + \frac{C_2}{D_{23}D_{12}} + \frac{C_3}{D_{13}D_{23}} \end{aligned}$$

La symétrie des coefficients D_{ij} permet d'écrire :

$$\Delta = \frac{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}}{D_{12} D_{13} D_{23}} > 0 \quad (\text{B.8})$$

Finalement, les expressions suivantes peuvent être obtenues :

$$D_{11}^F = + \frac{B_{22}}{\Delta} = \frac{D_{13}(C_1 D_{23} + (1 - C_1) D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.9})$$

$$D_{22}^F = + \frac{B_{11}}{\Delta} = \frac{D_{23}(C_2 D_{13} + (1 - C_2) D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.10})$$

$$D_{12}^F = - \frac{B_{12}}{\Delta} = \frac{C_1 D_{23} (D_{13} - D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.11})$$

$$D_{21}^F = - \frac{B_{21}}{\Delta} = \frac{C_2 D_{13} (D_{23} - D_{21})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.12})$$

Ces expressions sont celles données par Taylor et Krishna dans [TK93] page 80. En fait, les coefficients D_{ij}^F sont liés entre eux par une relation car ils s'expriment à partir des trois coefficients de diffusion binaire D_{12} , D_{13} et D_{23} . Plus généralement, pour un système à n constituants, il existe $(n - 1)^2$ coefficients de diffusion dans la loi de Fick généralisée. L'utilisation des relations d'Onsager permet de réduire ce nombre à $\frac{1}{2}n(n - 1)$ coefficients ([dGM84] page 246 ou [HCB54] page 715). En particulier, dans le cas d'un mélange ternaire, il y a trois coefficients de diffusion réellement indépendants. De Groot et Mazur [dGM84] donnent les relations liant ces coefficients de diffusion page 264. Dans le cas d'un mélange ternaire ils obtiennent la relation suivante¹ :

$$C_2(1 - C_2)D_{12}^F - C_1(1 - C_1)D_{21}^F = C_1C_2(D_{11}^F - D_{22}^F),$$

1. étant donné les expressions choisies par de Groot et Mazur [dGM84] page 261 pour les flux de diffusion, les relations suivantes existent entre leurs coefficients de diffusion D_{ij}^G et les nôtres D_{ij}^F : $D_{ii}^G = D_{ii}^F$ et pour i différent de j : $M_j D_{ij}^G = M_i D_{ij}^F$

satisfaite par les coefficients de diffusion définis par (B.9-B.12). Il peut aussi être déduit des relations (B.9-B.12) ou des relations de Maxwell-Stefan une expression plus simple du coefficient de diffusion de Fick quand un constituant est fortement majoritaire. Si par exemple $C_3 \rightarrow 1$ alors pour $i = 1$ et 2 , $C_i \rightarrow 0$, $D_{ii}^F \rightarrow D_{i3}$ et pour $i \neq j$ $D_{ij}^F \rightarrow 0$. A partir des mêmes relations, il est aussi possible de montrer que lorsque tous les coefficients de diffusion binaire sont proches: $D_{ij} \rightarrow D$ pour tout $i \neq j$ alors $D_{ii}^F \rightarrow D$ et pour $i \neq j$ $D_{ij}^F \rightarrow 0$.

B.3 Un exemple : mélange air sec, vapeur d'eau et gaz carbonique

Dans le cas de la carbonatation d'un milieu poreux non saturé, il faut étudier le mélange idéal de gaz parfaits, eau sous forme de vapeur (v), dioxyde de carbone (c) et air sec (a). Les valeurs des coefficients de diffusion binaire de chacun des couples de gaz possibles: $a - v$, $a - c$ et $v - c$ doivent alors être calculées. Fixons la température à 20° C. Les données utilisées pour la vapeur d'eau et l'air sec sont les mêmes que celles présentées dans le cas d'un mélange binaire. Pour le dioxyde de carbone, les valeurs de l'énergie et de la longueur caractéristique sont issues du tableau page 733 de [RPP87]. L'ensemble des paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de diffusion binaire est récapitulé dans le tableau B.1. Les étapes intermédiaires du calcul sont présentées dans le tableau B.2.

TAB. B.1 – Paramètres nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion binaire.

	air sec	vapeur d'eau	dioxyde de carbone
masse molaire (g/mol)	$M_a = 28.96$	$M_v = 18.01$	$M_c = 44.01$
longueur caractéristique (Å)	$\sigma_a = 3.711$	$\sigma_v = 2.649$	$\sigma_c = 3.941$
énergie caractéristique (J)	$\epsilon_a = 78.6 \text{ k}$	$\epsilon_v = 356 \text{ k}$	$\epsilon_c = 195.2 \text{ k}$

Les résultats du tableau B.2 s'appliquent alors au cas d'un milieu poreux non saturé en calculant la matrice $\mathbf{D}^F$ reliant les flux aux gradients des fractions molaires à l'aide des expressions (B.9-B.12). La prise en compte du milieu poreux se fait par l'intermédiaire d'un coefficient devant cette matrice prenant en compte les effets de la réduction d'espace offert au gaz et de tortuosité.

TAB. B.2 – Calcul des coefficients de diffusion binaire à 20° C.

		$a - v$	$a - c$	$v - c$
$2M_iM_j/(M_i + M_j)$	(-)	$M_{av} = 22.21$	$M_{ac} = 34.93$	$M_{vc} = 25.56$
$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$	(Å)	$\sigma_{av} = 3.180$	$\sigma_{ac} = 3.826$	$\sigma_{vc} = 3.295$
$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\epsilon_j}$	(J)	$\epsilon_{av} = 167.28 \text{ k}$	$\epsilon_{ac} = 123.87 \text{ k}$	$\epsilon_{vc} = 263.61 \text{ k}$
T_{ij}^*	(-)	$T_{av}^* = 1.75$	$T_{ac}^* = 2.37$	$T_{vc}^* = 1.11$
intégrale de collision	(-)	$\Omega_D^{av} = 1.128$	$\Omega_D^{ac} = 1.018$	$\Omega_D^{vc} = 1.369$
coefficient de diffusion ^a (cm ² /s)		$D_{av} = 0.248/p_g$	$D_{ac} = 0.152/p_g$	$D_{vc} = 0.178/p_g$

^a pour une pression totale de gaz p_g donnée en bar.

Annexe C

Evaluation de la diminution de température au cours du séchage

Une approche simplifiée menée dans [CEL98] fournit une surestimation de la diminution de température au cours du séchage de la forme :

$$\theta_{max} = \frac{\tau_{\theta}}{\tau_d} \frac{L m_{l\infty}}{r C} \left(1 - \frac{\tau_{\theta}}{\tau_d}\right)^{-1} \quad (C.1)$$

où τ_{θ} et τ_d sont respectivement les temps caractéristiques des transferts de chaleur et d'humidité, L est la chaleur latente de vaporisation de l'eau et $m_{l\infty}$ est la variation asymptotique de la teneur en eau massique. Enfin, r et C désignent respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique de l'ensemble du matériau. Dans [CEL98], les auteurs donnent aussi une évaluation du temps caractéristique de transfert thermique par :

$$\tau_{\theta} = \frac{r C x^2}{\lambda} \quad (C.2)$$

avec λ la conductivité thermique effective du matériau et x la distance locale de transfert considérée.

Dans le cas d'un unique transport d'eau sous forme liquide couplé avec son évaporation au bord du matériau, le temps caractéristique de transferts d'humidité peut être déduit des équations (II.5.6) et (II.5.6) sous la forme :

$$\tau_d = \frac{\phi \eta_l x^2}{k k_{rl}(s_l) p'_c(s_l)} \quad (C.3)$$

Les équations (C.2) et (C.3) conduisent à une majoration du rapport des temps caractéristiques τ_{θ}/τ_d indépendamment de la variable locale d'espace x :

$$\frac{\tau_{\theta}}{\tau_d} \leq - \frac{r C}{\lambda} \frac{k p'_c(s_l)}{\phi \eta_l} \quad (C.4)$$

Dans le cas de la pâte de ciment CO, la majoration suivante est obtenue,

$$\frac{\tau_{\theta}}{\tau_d} \leq 7.4 \cdot 10^{-4} \quad (C.5)$$

à partir des valeurs

$$\begin{aligned}
 \phi &= 0.3 \\
 rC &= 0.7 \times 1700 \times 1000 + 0.3 \times 1000 \times 4180 \\
 &= 2444 \text{ kJ.m}^{-3}/\text{K} \\
 \lambda &= 1 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}/\text{K} \\
 k &= 10^{-21} \text{ m}^2 \\
 -p'_c(s_l) &\leq 3.10^8 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Finalement, l'équation (C.1) utilisée avec $m_{l\infty} < \phi\rho_l$ et $L = 2450 \text{ kJ/kg}$ à 20° C fournit une surestimation de la diminution de la température de la pâte de ciment CO au cours de son séchage :

$$\theta_{max} \leq 0.23 \text{ K} \quad (\text{C.6})$$

Cette faible décroissance assure que l'hypothèse d'isothermie utilisée dans la présente analyse est bien satisfaite (voir aussi [Heu99]). L'égalité (C.3) et donc l'estimation (C.6) peuvent s'avérer fausses au départ du séchage où le transport diffusif de la vapeur d'eau participe au transport d'humidité (voir [BBS97]). Cependant, il a été montré que le transport diffusif de la vapeur d'eau ne contribuait pas de façon significative à la perte de poids des éprouvettes. De plus, la quantité $Lm_{l\infty}$ prise en compte dans (C.1) surestime très largement les effets de la chaleur latente sur la baisse de température au départ du séchage.

De façon plus générale, le caractère bien distinct des temps de transferts de la chaleur et de l'humidité dans les milieux poreux peu perméables indique que le rôle majeur d'une variation de température sur le processus de séchage doit porter sur la variation consécutive de la pression de vapeur saturante.

Annexe D

Données utiles à la modélisation du séchage

TAB. D.1 – *Données physiques du modèle de séchage isotherme.*

masse volumique de l'eau	$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$
constante des gaz parfaits	$R = 8.3147 \text{ J/(K.mol)}$
masse molaire de l'eau	$M_v = 0.018 \text{ kg/mol}$
masse molaire de l'air sec	$M_a = 0.02896 \text{ kg/mol}$
température	$T = 293 \text{ K}$
pression atmosphérique	$p_{atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
viscosité dynamique du gaz	$\eta_g = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m.s)}$
viscosité dynamique de l'eau	$\eta_w = 1.002 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m.s)}$
pression de vapeur saturante de l'eau	$p_{vs} = 2333 \text{ Pa}$

Bibliographie

- [AA98] F. ADENOT et A. ASPART. « Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment ». Dans *Science des matériaux et Propriétés des bétons*, 1^{ères} Rencontres Internationales, pages 141–149, 1998.
- [AAM97] F. ADENOT, A. ASPART, et C. MAZOIN. « Modélisation de la dégradation des bétons. Action 1997 sur l'influence de la solution agressive », Note technique CEA SESD/97.61, 1997.
- [Ack88] P. ACKER. « Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique. », Rapport de recherche LPC N° 152, juillet 1988.
- [Ada75] R.A. ADAMS. *Sobolev spaces*. Academic Press, 1975.
- [Ade92] F. ADENOT. « Durabilité du béton: Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment ». Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [Ade94] F. ADENOT. « Modélisation de la dégradation chimique d'une pâte de ciment: estimation dans le temps ». Dans *journées des sciences de l'ingénieur du réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées*, volume 2, pages 39–48, 1994.
- [AG91] G. AMIEZ et P.A. GREMAUD. « On a numerical approach to Stefan-like problems ». *Numerische Mathematik*, 59:71–89, 1991.
- [AL93] J.-L. AURIAULT et J. LEWANDOWSKA. « Macroscopic modelling of pollutant transport in porous media ». *Arch. Mech.*, 45(1):51–64, 1993.
- [AMD88] S. AZIZI, C. MOYNE, et A. DEGIOVANNI. « Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides - I Expérimentation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 31(11):2305–2317, 1988.
- [AP86] J.-L. AURIAULT et E. Sanchez PALENCIA. « Remarques sur la loi de Darcy pour les écoulements biphasiques en milieu poreux ». *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, Numéro spécial:141–156, 1986.
- [APP93] A.E. ADENEKAN, T. PATZEK, et K. PRUESS. « Modeling of Multiphase Transport of Multicomponent Organic Contaminants and Heat in the Subsurface: Numerical Model Formulation ». *Water Res. Res.*, 29(11):3727–3740, 1993.

- [Aro75] D.G. ARONSON. *The porous medium equation*. Lecture notes in mathematics 1224, A. Fasano et N. Primicerio éditeurs, Springer-Verlag, 1975.
- [Atk90] P.W. ATKINS. *Physical Chemistry*. 4^{ème} édition, Oxford University Press, 1990.
- [BAMAB98] A. BOUDDOUR, J.-L. AURIAULT, M. MHAMDI-ALAOUI, et J.-F. BLOCH. « Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 41(15):2263–2277, 1998.
- [Bar87] G.I. BARENBLATT. *Dimensional Analysis*. Gordon and Breach, New York, 1987.
- [Baž70] Z.P. BAŽANT. « Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems ». *Matériaux et Constructions*, 3(13):3–36, 1970.
- [BB91] J. BEAR et J.M. BUCHLIN. *Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media*. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [BB94] V. BAROGHEL-BOUNY. « Caractérisation des pâtes de ciment. Méthodes, analyse, interprétation ». Thèse de doctorat, ENPC, 1994.
- [BBCR96] V. BAROGHEL-BOUNY, T. CHAUSSADENT, et A. RAHARINAIVO. « Transferts combinés de l'eau et des ions chlorures. Analyse physique et expérimentation sur le béton jeune ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 206:75–83, 1996.
- [BBMC99] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, et O. COUSSY. « Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials, assessment of water permeability ». Dans *International Conference on ion and mass transport in cement-based materials*, Canada, 1999.
- [BBMLC99] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, T. LASSABATÈRE, et O. COUSSY. « Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials ». *Cement and Concrete Research*, 29:1225–1238, 1999.
- [BBRCC97] V. BAROGHEL-BOUNY, P. ROUGEAU, T. CHAUSSADENT, et G. CROQUETTE. « Etude expérimentale de la pénétration des ions chlorures dans deux bétons B30 et B80 ». Dans *journées techniques AFPC-AFREM durabilité des bétons*, 1997.
- [BBS97] P. BAGGIO, C. BONACINA, et B.A. SCHREFLER. « Some Considerations on Modeling Heat and Mass Transfer in Porous Media ». *Transport in Porous Media*, 28:233–251, 1997.
- [BC64] R.H. BROOKS et A.T. COREY. « Hydraulic properties of porous media », Hydrology paper 3, volume I, Colorado State University, 1964.

- [Bén81] J.C. BÉNET. « *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase* ». Thèse de doctorat, Université des sciences et techniques du Languedoc, 1981.
- [Ber88] U.R. BERNER. « Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals ». *Radiochimica Acta*, 44/45:387–393, 1988.
- [BGG72] L.D. BAVER, W.H. GARDNER, et W.R. GARDNER. *Soil Physics*. 4^{ème} édition, John Wiley and Sons, 1972.
- [Big94] J.P. BIGAS. « *La diffusion des ions chlore dans les mortiers* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1994.
- [BK91] Z.P. BAŽANT et J-K. KIM. « Consequences of diffusion theory for shrinkage of concrete ». *Matériaux et Constructions*, 24:323–226, 1991.
- [BK95] J.W. BARRETT et P. KNABNER. « Analysis and Finite Element Approximation of Transport of Reactive Solutes in Porous Media ». Dans A. Bourgeat *et al.*, éditeurs, *Mathematical Modelling of Flow through Porous Media*, volume 2, pages 75–99, 1995.
- [BK98] J.W. BARRETT et P. KNABNER. « An Improved Error Bound for a Lagrange Galerkin Method for Contaminant Transport with Non-Lipschitzian Adsorption Kinetics ». *SIAM J. on Num. Ana.*, 35(5):1862–1882, 1998.
- [BLO96] J.P. BIGAS, F. LAMBERT, et J.P. OLLIVIER. « Modélisation globale des interactions physico-chimiques régies par des isothermes non linéaires entre ions chlore et mortier de ciment Portland ». *Materials and Structures*, 29:277–285, 1996.
- [BN72] Z.P. BAŽANT et L.N. NAJJAR. « Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete ». *Matériaux et Constructions*, 5(25):3–20, 1972.
- [Bou94] B. BOURDETTE. « *Durabilité du mortier; prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1994.
- [BQP91] P. BONNEAU, M. QUINTARD, et J-R. PUIGGALI. « Séchage d'un matériau hétérogène hygroscopique : expérience et simulations ». *CRAS Paris, Série II*, 313:873–879, 1991.
- [Bre93] H. BREZIS. *Analyse fonctionnelle, Théorie et applications*. Masson, Collection Mathématiques appliquées pour la maîtrise, 1993.
- [BRO90] M. BUIL, E. REVERTEGAT, et J. OLIVER. « Modelling cement attack by pure water ». Dans *second International Symposium on Stabilisation/Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, 1990.

- [BRO92] M. BUIL, E. REVERTEGAT, et J. OLIVER. « A Model of the Attack of Pure water or Undersaturated Lime Solutions on Cement ». Dans T.M. GILLIAM et C.C. WILES, éditeurs, *Stabilisation and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, volume 2, pages 227–241, 1992.
- [Bru68] G. BRUHAT. *Cours de Physique, Thermodynamique*. 6^{ème} édition revue et augmentée par A. Kastler, Masson, 1968.
- [BSL60] R.B. BIRD, W.E. STEWART, et E.N. LIGHTFOOT. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, 1960.
- [Car96] C. CARDE. « *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1996.
- [Car98] S. CARÉ. « *Essais de diffusion des chlorures, Comparaison régime transitoire - régime permanent* », Rapport LCPC, 1998.
- [CBZ90] M.A. CELIA, E.T. BOULOUTAS, et R.L. ZARBA. « A general mass conservative numerical solution for the unsaturated flow equation ». *Water Res. Res.*, 26(7):1483–1496, 1990.
- [CEL98] O. COUSSY, R. EYMARD, et T. LASSABATÈRE. « Constitutive Modeling of Unsaturated Drying Deformable Materials ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(6):658–667, 1998.
- [Cha97] T. CHAUSSADENT. « *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé* », Rapport LCPC, 1997.
- [CJ59] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER. *Conduction of heat in solids*. Seconde édition, Oxford at the Clarendon Press, 1959.
- [CJP96] F. COUTURE, W. JOMAA, et J-R. PUIGGALI. « Relative permeability relations : a key factor for a drying model ». *Transport in Porous Media*, 23:303–335, 1996.
- [CK91] S. CHATTERJI et M. KAWAMURA. « A critical reappraisal of ion diffusion through cement based materials. Part 1: sample preparation, measurement technique and interpretation of results ». *Cement and Concrete Research*, 22(4):525–530, 1991.
- [Cou91] O. COUSSY. *Mécanique des milieux poreux*. Editions Technip, 1991.
- [Cou95] O. COUSSY. *Mechanics of Porous Continua*. Wiley, 1995.
- [Cra83] P. CRAUSSE. « *Etude fondamentale des transferts couplés de chaleur et d'humidité en milieu poreux non saturé* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1983.
- [Cra95] J. CRANK. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, 1995.

- [Cus97] E.L. CUSSLER. *Diffusion, Mass transfer in fluid systems*. Seconde édition, Cambridge University Press, 1997.
- [Daï86] J.-F. DAÏAN. « *Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux. Etude expérimentale du mortier de ciment* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [Daï87] J.-F. DAÏAN. « Diffusion de vapeur d'eau en milieu poreux. Influence d'une phase capillaire dispersée ». Dans *journées de Physique, l'eau dans les matériaux*, pages 71–76, 1987.
- [Daï88] J.-F. DAÏAN. « Condensation and isothermal water transfer in cement mortar. Part I. Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition ». *Transport in Porous Media*, 3:563–589, 1988.
- [Daï97] J.-F. DAÏAN. « *Transferts de masse et de chaleur - Transferts en milieux poreux* », Cours de DEA Mécanique des Fluides et Transferts, Université Joseph Fourier I.N.P Grenoble 1, 1997.
- [Dan97] S. DANESE. « *Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons: fissure modèle sur pâte de ciment* », Projet de fin d'étude de l'ENSAIS, Strasbourg, 1997.
- [DC98] P. DANGLA et O. COUSSY. « Non linear poroelasticity for unsaturated porous materials: an energy approach ». Dans J.-F. Thimus *et al.*, éditeurs, *Poromechanics, A tribute to M.A. Biot*, pages 59–64, 1998.
- [dGM84] S.R. de GROOT et P. MAZUR. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [Did84] R. DIDIER. *Chimie Générale*. Technique et Documentation, Lavoisier, 1984.
- [DL88] R. DAUTRAY et J.-L. LIONS. *Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et les techniques*. Volume 8: *Evolution: semi-groupe, variationnel*. Masson, 1988.
- [DL98] L. DORMIEUX et E. LEMARCHAND. « *Modélisation macroscopique du transport diffusif: apport des méthodes de changement d'échelle d'espace* », 1998.
- [DM87] A. DEGIOVANNI et C. MOYNE. « Conductivité thermique de matériaux poreux humides: évaluation théorique et possibilité de mesure ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30(11):2225–2245, 1987.
- [DR91] A.H. DEMOND et P.V. ROBERTS. « Effect of Interfacial Forces on Two-Phase Capillary Pressure-Saturation Relationships ». *Water Res. Res.*, 27(3):423–437, 1991.

- [Duf92] T. DUFORESTEL. « *Bases métrologiques et modèles pour la simulation du comportement hygrothermique des composants et ouvrages du bâtiment* ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992.
- [Dul92] F.A.L. DULLIEN. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Seconde édition, Academic Press, 1992.
- [dVK66] D.A. de VRIES et A.J. KRUGER. « On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air ». Dans CNRS, éditeur, *phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux ou colloïdaux*, pages 61–72, 1966.
- [EGH93] R. EYMARD, T. GALLOUËT, et R. HERBIN. « *Méthodes de volumes finis pour les équations hyperboliques non-linéaires* », Cours des Université Paris XIII et Université de Savoie, 1993.
- [EGH⁺98a] R. EYMARD, T. GALLOUËT, R. HERBIN, D. HILHORST, et M. MAINGUY. « Instantaneous and noninstantaneous dissolution: approximation by the finite volume method ». Dans 30^{ème} *Congrès d'Analyse Numérique*, volume 3, 1998.
- [EGH98b] R. EYMARD, M. GUTNIC, et D. HILHORST. « The finite volume method for an elliptic-parabolic equation ». *Acta Math. Univ. Comenianae*, 67(1):181–195, 1998.
- [EGH00] R. EYMARD, T. GALLOUËT, et R. HERBIN. *The Finite Volume Method*. A paraître dans *Handbook of Numerical Analysis*, P.G. Ciarlet and J.L. Lions éditeurs, 2000.
- [EGHS98] R. EYMARD, T. GALLOUËT, D. HILHORST, et Y.N. SLIMANE. « Finite volumes and nonlinear diffusion equations ». *Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 32(6):747–761, 1998.
- [FR92] J.C. FRIEDLY et J. RUBIN. « Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically controlled chemical reactions ». *Water Res. Res.*, 28(6):1935–1953, 1992.
- [Fra98] O. FRANCY. « *Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau* ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1998.
- [FXH94] D.G. FREDLUND, A. XING, et S. HUANG. « Predicting the permeability function for unsaturated soils using the soil-water characteristic curve ». *Can. Geotech. J.*, 31:533–546, 1994.
- [Gar90] E.J. GARBOCZI. « Permeability, Diffusivity and Microstructural parameters: a critical review ». *Cement and Concrete Research*, 20(4):591–601, 1990.
- [GED73] K.K. GHAI, H. ERTL, et F.A.L. DULLIEN. « Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part I ». *AIChE Journal*, 19(5):881–900, 1973.

- [Gér96] B. GÉRARD. « Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs ». Thèse de doctorat, ENS Cachan, 1996.
- [GMT96] G. GAGNEUX et M. MADAUNE-TORT. *Analyse mathématique de modèles non linéaires de l'ingénierie pétrolière*. Springer, 1996.
- [Gos99] J. GOSSE. « Propriétés de transport des gaz à pression modérée, viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion », volume K425, pages 1-18. Techniques de l'ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, 1999.
- [Gut98] M. GUTNIC. « Sur des problèmes d'évolution non linéaires intervenant en milieu poreux ». Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1998.
- [Hau67] D.A. HAUSMANN. « Steel corrosion in concrete: how does it occur? ». *Materials Protection*, 4(11):19-22, 1967.
- [HCB54] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTIS, et R. BYRON BIRD. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons, 1954.
- [Heu99] F.H. HEUKAMP. « Modélisation du séchage non isotherme des matériaux peu perméables à base de ciment », Mémoire de DEA de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [HG93] S.M. HASSANIZADEH et W.G. GRAY. « Thermodynamic Basis of Capillary Pressure in Porous Media ». *Water Res. Res.*, 29(10):3389-3405, 1993.
- [HGFS97] P. HÄUPL, J. GRUNEWALD, H. FECHNER, et H. STOPP. « Coupled heat air and moisture transfer in building structures ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 40(7):1633-1642, 1997.
- [HHL95] M. HAUS, U. HORNUNG, et H. LANGE. « A model of multicomponent diffusion in a reactive acid soil ». Dans *Conference on Mathematical Modelling of Flow through Porous Media*, pages 231-247, Saint-Etienne, France 1995.
- [Hor90] U. HORNUNG. « Free and moving boundary problems arising in porous media flow and transport ». Dans *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Pitman Research Notes in Mathematics 185, volume 1, 1990.
- [Hue94] P. HUERRE. « Mécanique des milieux continus, Tome IV, mécanique des fluides », Cours de l'école Polytechnique, 1994.
- [Hum89] P. HUMBERT. « Un code général de calculs par éléments finis ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 160:112-116, 1989.
- [KD87] J. KORYTA et J. DVOŘÁK. *Principles of Electrochemistry*. John Wiley and Sons, 1987.

- [KPF92] B. KARI, B. PERRIN, et J. C. FOURES. « Modélisation macroscopique des transferts de chaleur et d'humidité dans des matériaux du bâtiment. Les données nécessaires ». *Materials and Structures*, 25:482–489, 1992.
- [KvD90] P. KNABNER et C.J. van DUIJN. « Solute Transport through Porous Media with Slow Adsorption ». Dans *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Pitman Research Notes in Mathematics 185, volume 1, pages 375–388, 1990.
- [Las94] T. LASSABATÈRE. « Couplages hydromécaniques en milieu poreux non saturé avec changement de phase - application au retrait de dessiccation ». Thèse de doctorat, ENPC, 1994.
- [LCJR62] E.N. LIGHTFOOT, E.L. CUSSLER, J.R., et R.L. RETTIG. « Applicability of the Stefan-Maxwell Equations to Multicomponent Diffusion in Liquids ». *AIChE Journal*, 8(5):708–710, 1962.
- [Lic96] P.C. LICHTNER. « Continuum Formulation of Multicomponent-Multiphase Reactive Transport », volume 34, pages 1–79. Reviews in Mineralogy: Reactive Transport in Porous Media, 1996.
- [LvGN89] L. LUCKNER, M.Th. van GENUCHTEN, et D.R. NIELSEN. « A consistent set of parametric models for the two-phase-flow of immiscible fluids in the subsurface ». *Water Res. Res.*, 25(10):2187–2193, 1989.
- [Mai98] E. MAISSE. « Analyse et simulations numériques de phénomènes de diffusion-dissolution, précipitation en milieux poreux, appliqués au stockage de déchets ». Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1998.
- [Mal99] L. MALINSKY. « Etude du comportement irréversible des matériaux poreux partiellement saturés, application au stockage des déchets radioactifs ». Thèse de doctorat, ENPC, en préparation, 1999.
- [Mau99] A. MAUREL. « Pressions osmotiques. Coefficients de diffusion », volume K690, pages 1–6. Techniques de l'ingénieur, Constantes thermodynamiques, 1999.
- [MBD88] C. MOYNE, J.C. BATSALE, et A. DEGIOVANNI. « Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides - II Théorie ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 31(11):2319–2330, 1988.
- [MC99] M. MAINGUY et O. COUSSY. « Propagating fronts during calcium leaching and chloride penetration ». *Journal of Engineering Mechanics*, submitted in 1999.
- [MCE99] M. MAINGUY, O. COUSSY, et R. EYMARD. « Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Application au séchage des matériaux à base de ciment », Rapport Etudes et recherches des LPC, 1999.

- [MCF90] B. MADÉ, A. CLÉMENT, et B. FRITZ. « Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS ». *CRAS Paris, série II*, 310:31–36, 1990.
- [ME99] M. MAINGUY et R. EYMARD. « Finite volumes for dissolution-diffusion equations ». Dans *13th ASCE Engineering Mechanics Conference*, Johns Hopkins University, USA, 1999.
- [MGD95] J. MARCHAND, B. GÉRARD, et A. DELAGRAVE. « *Ion Transport Mechanisms in Cement-Based Materials* », Report GCS-95-07, Université Laval, Quebec, 1995.
- [Mil59] R.J. MILLINGTON. « Gas diffusion in porous media ». *Science*, 130:100–102, 1959.
- [MM92] A.S. MAYER et C.T. MILLER. « Simulating Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Heterogeneous Porous Media ». Dans *Computational Methods in Water Resources IX, Computational Mechanics Publications*, pages 247–254, 1992.
- [MM94] P.S. MANGAT et B.T. MOLLOY. « Prediction of long term chloride concentration in concrete ». *Materials and Structures*, 27:338–346, 1994.
- [MMPS95] E. MAISSE, P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution/precipitation in a reactive porous medium: modelling and numerical simulations ». Dans *International Conference on Porous Media*, Saint-Etienne, France, 1995.
- [MN95] K.A. MACDONALD et D.O. NORTHWOOD. « Experimental measurements of chloride ion diffusion rates using a two-compartment diffusion cell: effects of material and test variables ». *Cement and Concrete Research*, 25(7):1407–1416, 1995.
- [Moy87] C. MOYNE. « *Transferts couplés chaleur-masse lors du séchage: prise en compte du mouvement de la phase gazeuse* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987.
- [MPS94] P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: mathematical modelling ». Dans J.M. CROLET, éditeur, *journées numériques de Besançon*, 1994.
- [MPS96] P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: Mathematical modelling and numerical simulations ». *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 66:377–389, 1996.
- [MT97] L. MERCURY et Y. TARDY. « Pression négative et propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire ». *CRAS Paris, série II a*, 324:863–873, 1997.

- [MTTA99] M. MAINGUY, C. TOGNAZZI, J.M. TORRENTI, et F. ADENOT. « Modelling of leaching in pure cement paste and mortar ». *Cement and Concrete Research*, accepted for publication in 1999.
- [NB96] J.J. NITAO et J. BEAR. « Potentials and their role in transport in porous media ». *Water Res. Res.*, 32(2):225–250, 1996.
- [NDDA91] S. Ben NASRALLAH, O. DAMAK, H. Ben DHIA, et G. ARNAUD. « Transfert de soluté au cours du séchage convectif ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 34(4,5):911–917, 1991.
- [Ned95] J.C. NEDELEC. Cours d'électromagnétisme du DEA d'analyse numérique de l'université Paris VI, 1995.
- [Nic92] P. NICOLAS. « *Modélisation mathématique et numérique des transferts d'humidité en milieu poreux* ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1992.
- [Oll90] J.P. OLLIVIER. « Microfissuration et Perméabilité des B.H.P. ». Dans *séminaire durabilité des bétons à hautes performances*, ENS Cachan, 1990.
- [PBC98] B. PERRIN, V. Baroghel BOUNY, et L. CHEMLOUL. « Méthodes de détermination de la diffusivité hydrique de pâtes de ciments durcies ». *Materials and Structures*, 31:235–241, 1998.
- [PD90] P. PERRÉ et A. DEGIOVANNI. « Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchages du bois à basse et haute température ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 33(11):2463–2478, 1990.
- [Per92] P. PERRÉ. « *Transferts couplés en milieux poreux non-saturés, possibilités et limitations de la formulation macroscopique* ». Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.
- [Phi58] J.R. PHILIP. « *Physics of water movement in porous solids* », Special Report No. 40, 1958.
- [PLK87] J.C. PARKER, R. J. LENHARD, et T. KUPPUSAMY. « A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media ». *Water Res. Res.*, 23(4):618–624, 1987.
- [PMS95] J. POUSIN, P. MOSZKOWICZ, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution: modelling of the leaching of lime and lead in a porous medium ». Dans *third International Conference Moving Boundaries, Computation Mechanics Publications*, 1995.
- [Pot94] V. POT. « *Etude microscopique du transport et du changement de phase en milieu poreux, par la méthode des gaz sur réseau* ». Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1994.

- [PST81] C.L. PAGE, N.R. SHORT, et A. El TARRAS. « Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes ». *Cement and Concrete Research*, 11(3):395–406, 1981.
- [PT82] C.L. PAGE et K.W.J. TREADAWAY. « Aspect of the electrochemistry of steel in concrete ». *Nature*, 297(5):109–115, 1982.
- [PTVF92] W.H PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, et B.P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C*. Seconde édition, Cambridge University Press, 1992.
- [PV57] J.R. PHILIP et D.A. de VRIES. « Moisture Movement in Porous Materials under Temperature Gradients ». *Transactions, American Geophysical Union*, 38(2):222–232, 1957.
- [PW88] O.A. PLUMB et S. WHITAKER. « Dispersion in Heterogeneous Porous Media. I Local Volume Averaging and Large-Scale Averaging ». *Water Res. Res.*, 24(7):913–926, 1988.
- [QS92] D. QUENARD et H. SALLEE. « Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials : a network simulation ». *Materials and Structures*, 25:515–522, 1992.
- [RAB⁺97] G. RADILLA, A. AIGUEPERSE, H. BERTIN, P. Le THIEZ, et M. QUINTARD. « Dispersion active en milieu poreux: expériences de laboratoire et interprétation ». *CRAS Paris, série II b*, 324:143–150, 1997.
- [RAC⁺98] A. RAHARINAIVO, G. ARLIGUIE, T. CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, V. POLLET, et G. TACHÉ. *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [Rao97] A. RAOOF. « Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée, 1997.
- [RPM⁺97] C. RICHET, M. PIN, J. MAURY, J.P. LALLE, C. FOCKEDEY, F. ADENOT, et A. ASPART. Note technique CEA-ANDRA SESD/97.37, 1997.
- [RPP87] R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ, et B.E. POLING. *The Properties of Gases and Liquids*. 4^{ème} édition, McGraw-Hill International Editions, 1987.
- [RS59] R.A. ROBINSON et R.H. STOKES. *Electrolyte Solutions. The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*. Seconde édition, Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [Sak83] K. SAKATA. « A study on moisture diffusion in drying and drying shrinkage of concrete ». *Cement and Concrete Research*, 13(2):216–224, 1983.

- [Sal84] J. SALIBA. « *Propriétés de transfert hydrique du mortier de ciment : modélisation à l'échelle microscopique ; étude à l'échelle macroscopique des effets dynamiques des hétérogénéités* ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1984.
- [SD91] C.D. SHACKELFORD et D.E. DANIEL. « Diffusion in Saturated Soil. I. Background ». *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3):467-484, 1991.
- [SJ97] B.M SAVAGE et D.J. JANSSEN. « Soil Physics Principles Validated for Use in Predicting Unsaturated Moisture Movement in Portland Cement Concrete ». *ACI Materials Journal*, 94(1):63-70, 1997.
- [Smi97] P.J. SMITH. « *Chemical and Fuels Engineering 666, Multicomponent Mass transfer* », Course of University of Utah, 1997.
- [SR97] C.D. SHACKELFORD et R.K. ROWE. « *Contaminant Transport Modeling* », Report of the ISSMGE Technical Committee TC5 on Environmental Geotechnics, 1997.
- [SS89] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Modeling the Transport of Volatile Organics in Variably Saturated Media ». *Water Res. Res.*, 25(1):81-92, 1989.
- [SS93a] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds: 1. Model Development and Verification ». *Water Res. Res.*, 29(6):1697-1708, 1993.
- [SS93b] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds. 2. Model Applications ». *Water Res. Res.*, 29(6):1709-1718, 1993.
- [SS94] J. SIMUNEK et D.L. SUAREZ. « Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry ». *Water Res. Res.*, 30(4):1115-1113, 1994.
- [Sun96] N.Z. SUN. *Mathematical Modeling of Groundwater Pollution*. Springer, 1996.
- [SYP92] G. SERGI, S.W. YU, et C.L. PAGE. « Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment ». *Magazine of Concrete Research*, 44(158):63-69, 1992.
- [TDOP99] J.M. TORRENTI, O. DIDRY, J.P. OLLIVIER, et F. PLAS. *La dégradation des bétons, couplages fissuration dégradation chimique*. Hermes, 1999.
- [TE81] C.C TRAVIS et E.L. ETNIER. « A survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil ». *Journal of Environmental Quality*, 10(1):8-17, 1981.
- [TK93] R. TAYLOR et R. KRISHNA. *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 1993.

- [TMA99] C. TOGNAZZI, M. MAINGUY, et F. ADENOT. « Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires ». Dans *des matériaux à l'ouvrage, Congrès Universitaire de Génie Civil*, Poitiers, France, 1999.
- [TMAT98] J.M. TORRENTI, M. MAINGUY, F. ADENOT, et C. TOGNAZZI. « Modelling of leaching in concrete ». Dans *EURO-C 1998: computational modelling of concrete structures*, Badgastein, Autriche, 1998.
- [Tog98] C. TOGNAZZI. « *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires: caractérisation et modélisation* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1998.
- [TS82] D.L. TURCOTTE et G. SCHUBERT. *Geodynamics. Applications of continuum physics to geological problems*. John Wiley and Sons, 1982.
- [vDGD97] C.J. van DUIJN, R.E. GRUNDY, et C.N. DAWSON. « Large time profiles in reactive solute transport ». *Transport in Porous Media*, 27:57–84, 1997.
- [vDK92] C.J. van DUIJN et P. KNABNER. « Travelling Waves in the Transport of Reactive Solutes through Porous Media: Adsorption and Ion Exchange - Part 1 ». *Transport in Porous Media*, 8:167–194, 1992.
- [vDKvdZ93] C.J. van DUIJN, P. KNABNER, et S. van der ZEE. « Travelling waves during the Transport of reactive solute in porous media: combination of Langmuir and Freundlich isotherms ». *Adv. Water Resources*, 16:97–105, 1993.
- [vG80] M. Th. van GENUCHTEN. « A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils ». *Soil Science Society of America Journal*, 44:892–898, 1980.
- [WB93] C.Y. WANG et C. BECKERMANN. « A two-phase mixture model of liquide-gas flow and heat transfer in capillary porous media. I Formulation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36(11):2747–2758, 1993.
- [WC96] C.Y. WANG et P. CHENG. « A multiphase mixture model for mutiphase, multicomponent transport in capillary porous media - I. Model development ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39(17):3607–3618, 1996.
- [Whi86] S. WHITAKER. « Flow in Porous Media II: The Governing Equations for Immiscible, Two-Phase Flow ». *Transport in Porous Media*, 1:105–125, 1986.
- [XBJ94] Y. XI, Z.P. BAŽANT, et H.M. JENNINGS. « Moisture Diffusion in Cementitious Materials, Adsorption Isotherms ». *Advanced Cement Based Materials*, 1:248–257, 1994.
- [XBMJ94] Y. XI, Z.P. BAŽANT, L. MOLINA, et H.M. JENNINGS. « Moisture Diffusion in Cementitious Materials, Moisture Capacity and Diffusivity ». *Advanced Cement Based Materials*, 1:258–266, 1994.

- [XZA95] D. XIN, D.G. ZOLLINGER, et G.D. ALLENT. « An approach to determine diffusivity in hardening concrete based on measured humidity profiles ». *Advanced Cement Based Materials*, 2:138–144, 1995.
- [YRLC98] D.Q. YANG, H. RAHARDJO, E.C. LEONG, et V. CHOA. « Coupled model for heat, moisture, air flow, and deformation problems in unsaturated soils ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(12):1331–1338, 1998.
- [Zar94] C. ZARCONE. « Etude du couplage visqueux en milieu poreux : mesure des perméabilités relatives croisées ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1994.
- [Zie77] O.C. ZIENKIEWICZ. *The finite element method*. 3^{ème} édition, McGraw-Hill Book Company Limited, 1977.
- [ZRG98] Y. ZHOU, R.K.N.D. RAJAPAKSE, et J. GRAHAM. « Coupled heat-moisture-air transfer in deformable unsaturated media ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(10):1090–1099, 1998.

Table des figures

I.1.1	Représentation d'un site de stockage d'après Adenot [Ade92].	13
I.2.1	Diffusion et dissolution dans un milieu poreux.	18
I.2.2	Dissolution instantanée.	20
I.2.3	Zones dégradée et non dégradée dans le cas de la dissolution instantanée.	27
I.2.4	Conservation de la masse à la position du front de dissolution.	29
I.2.5	Valeurs de σ en fonction de ε d'après l'équation (I.2.51).	30
I.2.6	Position du front de dissolution en fonction de la variable τ dans le cas de la dissolution non instantanée.	34
I.2.7	Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	40
I.2.8	Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	40
I.2.9	Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	41
I.2.10	Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	41
I.2.11	Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en phase solide pour différentes valeurs de ε	43
I.2.12	Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en soluté pour différentes valeurs de ε	43
I.2.13	Comparaison numérique-analytique pour $\eta = 5, 10, 20, 50, 200$ et 10000 sur la concentration en phase solide pour $\varepsilon = 0.1$	44
I.2.14	Comparaison numérique-analytique $\eta = 5, 10, 50$ et 1000 sur la concentration en soluté pour $\varepsilon = 0.1$	44
I.2.15	Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en phase solide à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ε	46
I.2.16	Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en soluté à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ε	46
I.2.17	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en phase solide.	48

I.2.18	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en soluté.	48
I.2.19	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en phase solide.	49
I.2.20	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en soluté.	49
I.2.21	Effets d'une cinétique de dissolution sur la quantité de masse perdue par le milieu pour $\varepsilon = 0.1$	51
I.2.22	Effets d'une cinétique de dissolution sur l'invariant associé à la quantité de masse perdue par le milieu pour différentes valeurs de ε	52
I.2.23	Evolution de y_0 défini par (I.2.110) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε	54
I.2.24	Evolution de y_l défini par (I.2.114) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε	55
I.3.1	Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.38 immergée dans une eau déionisée d'après [Ade92].	59
I.3.2	Evolution du rapport des concentrations en phases solides s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium liquide d'après [Ber88].	60
I.3.3	Coupe d'une éprouvette cylindrique en pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4 après 3 mois de lixiviation, d'après [Ade92].	61
I.3.4	Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	61
I.3.5	Evolution de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	62
I.3.6	Evolution du coefficient de diffusion effectif du calcium en fonction de la porosité ϕ pour différentes pâtes de ciment d'après Tognazzi [Tog98].	63
I.3.7	Maillage 1D avec condition aux limites de Dirichlet et Neumann.	65
I.3.8	Concentrations en calcium en solution et en phase solide prédites numériquement après 6 mois de lixiviation.	65
I.3.9	Comparaison entre les quantités de calcium lixivié expérimentales [Ade92] et prédites numériquement.	66
I.3.10	Effets d'une variation de $\pm 10\%$ des données du modèle de lixiviation sur l'épaisseur dégradée à 6 mois et la quantité de calcium lixivié à 85 jours.	68
I.3.11	Echantillon en pâte de ciment avec fissure modèle.	69
I.3.12	Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide en lixiviation accélérée d'une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	70
I.3.13	Conditions aux limites dans le cas d'une diffusion libre du calcium dans la fissure (modélisation M1).	71
I.3.14	Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M1.	72

I.3.15	Conditions aux limites dans le cas d'une concentration en calcium nulle dans la fissure (modélisation M2).	73
I.3.16	Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M2.	74
I.3.17	Epaisseurs dégradées expérimentales et numériques en bordure d'éprouvette et en fond de fissure dans le cas de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment.	75
I.5.1	Front de pénétration des chlorures dans un matériau initialement sans chlorure.	114
I.5.2	Cellule de diffusion d'après Franczy [Fra98].	119
I.5.3	Isotherme de fixation du chlorure du mortier M1-N d'après Franczy [Fra98].	120
I.5.4	Comparaison entre les profils en chlorure expérimentaux et numériques. .	121
II.1.1	Représentation du séchage des matériaux cimentaires.	128
II.3.1	Porosité en fonction de la taille du V.E.R.	148
II.3.2	Représentation macroscopique d'un milieu poreux.	149
II.4.1	Valeurs expérimentales de la pression capillaire-saturation pour les matériaux BO, BH, CO et CH.	171
II.4.2	Relation pression capillaire-saturation pour BO et BH.	173
II.4.3	Relation pression capillaire-saturation pour CO et CH.	173
II.4.4	Expérience de séchage isotherme.	175
II.4.5	Conditions aux limites et initiales.	177
II.4.6	Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour BO et BH. . . .	178
II.4.7	Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour CO et CH. . . .	178
II.4.8	Facteur de tortuosité pour un milieux poreux saturé.	180
II.4.9	Facteur de résistance à la diffusion pour un milieux poreux saturé.	180
II.4.10	Discretisation spatiale 1D par volumes finis.	183
II.5.1	Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de CO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)).	191
II.5.2	Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de BO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)).	191
II.5.3	Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) et pour des valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.	193
II.5.4	Variation relative de masse volumique dans les pâtes de ciment.	194
II.5.5	Variation relative de masse volumique dans les bétons.	194
II.5.6	Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude avec celles prédites par le modèle sans transfert darcéen du gaz (<i>i.e.</i> section II.3.4).	196

II.5.7	Pression totale de gaz dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	197
II.5.8	Pression totale de gaz dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	197
II.5.9	Pression d'air sec dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	198
II.5.10	Pression d'air sec dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	198
II.5.11	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	200
II.5.12	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	200
II.5.13	Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour CO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	201
II.5.14	Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour BO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	201
II.5.15	Cinétique de séchage de CO par le modèle à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).	203
II.5.16	Cinétique de séchage de BO par le modèle à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).	203
II.5.17	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).	204
II.5.18	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).	204
II.5.19	Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation du seul mouvement d'eau liquide (<i>i.e.</i> équations (II.5.6) et (II.5.7)) pour les valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.	206

Liste des tableaux

I.3.1	Epaisseurs dégradées expérimentales et prédites numériquement.	67
II.2.1	Notations massiques et molaires.	132
II.2.2	Récapitulatif des vitesses de référence.	136
II.4.1	Rapport E/C des matériaux utilisés.	170
II.4.2	Porosité et masse volumique des matériaux utilisés.	171
II.4.3	Paramètres de la relation pression capillaire-saturation (II.4.3).	172
II.4.4	Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences.	176
II.5.1	Perméabilités identifiées par comparaison des pertes de masse expérimentales et numériques de la modélisation complète.	192
II.5.2	Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment par la méthode de Katz-Thompson.	193
II.5.3	Perméabilités intrinsèques calculées à partir de l'équation (II.5.16).	208
A.1	Coefficient de diffusion d'une solution à base de chlorure de sodium à 25° C d'après [RS59].	227
B.1	Paramètres nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion binaire. . .	232
B.2	Calcul des coefficients de diffusion binaire à 20° C.	233
D.1	Données physiques du modèle de séchage isotherme.	237

Table des matières

Sommaire	1
Résumé	3
Notations	5
Introduction	9
I Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés	11
I.1 Durabilité du béton à long terme	13
I.2 Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.2.1 Un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.2.1.1 Loi de dissolution instantanée	19
I.2.1.2 Loi de dissolution non instantanée	20
I.2.2 Etude des invariants du problème unidimensionnel	21
I.2.3 Cas d'un temps grand devant le temps de dissolution	26
I.2.4 Cas d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide	31
I.2.4.1 Effet de bord	31
I.2.4.2 Propagation d'un front	34
I.2.5 Comparaison numérique-analytique pour une dissolution instantanée . .	39
I.2.6 Comparaison numérique-analytique pour un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide	45
I.2.6.1 Etude de l'effet de bord	45
I.2.6.2 Etude de la propagation du front	47
I.2.7 Influence de la cinétique sur les flux sortant	50
I.2.8 Caractérisation du temps de dissolution	53
I.2.9 Conclusion	55
I.3 Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires	57
I.3.1 Modélisation de la lixiviation	58

1.3.1.1	Dissolution instantanée	59
1.3.1.2	Caractérisation de l'équilibre entre phases solide et liquide . . .	60
1.3.1.3	Porosité	62
1.3.1.4	Coefficient de diffusion	63
1.3.2	Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment	64
1.3.3	Modélisation de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment	68
1.3.3.1	Modélisation M1 avec diffusion libre du calcium dans la fissure	69
1.3.3.2	Modélisation M2 avec concentration en calcium nulle dans la fissure	72
1.3.4	Conclusion	75
1.4	Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis	77
1.4.1	Introduction	77
1.4.2	Unicité de la solution faible	79
1.4.3	Schémas de volumes finis	83
1.4.3.1	Discretisation en espace de volumes finis	83
1.4.3.2	Un schéma explicite de volumes finis	84
1.4.3.3	Un schéma implicite de volumes finis	85
1.4.4	Estimations <i>a priori</i>	88
1.4.4.1	Estimations L^∞ pour $u_{\mathcal{T},k}$ et L^2 pour $v_{\mathcal{T},k}$	88
1.4.4.2	Estimation des translations en espace de la solution approchée ($u_{\mathcal{T},k}$)	89
1.4.4.3	Estimation des translations en temps de la solution approchée ($u_{\mathcal{T},k}$)	91
1.4.5	Convergence du schéma	94
1.4.6	Preuve du théorème de densité 1.4.5.2	99
1.4.6.1	Recouvrement de Ω par des ouverts	100
1.4.6.2	Partition de l'unité	101
1.4.6.3	Prolongement et régularisation de $u^{0,0}$	101
1.4.6.4	Prolongement et régularisation de $u^{T,0}$	102
1.4.6.5	Transport de $u^{0,m}$ sur Q et prolongement à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$	103
1.4.6.6	Régularisation sur $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$	103
1.4.6.7	Retour sur ω_m en conservant la nullité de la dérivée normale . .	104
1.4.6.8	Cas de $u^{T,m}$	105
1.4.6.9	Conclusion	105
1.5	Diffusion et sorption des ions chlorures	107
1.5.1	Mesure d'un coefficient de diffusion	108
1.5.1.1	Méthodes en régime permanent	108
1.5.1.2	Méthodes en régime transitoire	110
1.5.1.3	Méthodes accélérées sous champ électrique	111
1.5.2	Modélisation de la diffusion des ions chlorures avec fixation instantanée .	111
1.5.2.1	Fixation des ions chlorures	112
1.5.2.2	Existence d'un front de pénétration des chlorures	113
1.5.3	Résolution numérique par volumes finis	116

I.5.4	Exemple d'application	119
I.5.5	Conclusion	122
I.6	Bilan et perspectives des travaux	123
II	Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés	125
II.1	Séchage et durabilité du béton	127
II.2	Diffusion des gaz	131
II.2.1	Vitesse de référence d'un mélange	131
II.2.2	Vitesse de diffusion par rapport à une vitesse de référence	134
II.2.3	Cas d'un mélange binaire	136
II.2.3.1	Loi de Fick	136
II.2.3.2	Comparaison des vitesses de référence molaire et massique moyennes	140
II.2.3.3	Cas d'un mélange à pression constante	140
II.2.3.4	Expression du coefficient de diffusion binaire	142
II.2.3.5	Comparaison des vitesses des deux constituants	144
II.3	Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux	147
II.3.1	Milieu poreux	147
II.3.2	Bibliographie sur les modèles de transfert hydrique	150
II.3.3	Modélisation avec prise en compte de la pression de gaz	153
II.3.3.1	Introduction	153
II.3.3.2	Conservation de la masse	154
II.3.3.3	Equilibre liquide-vapeur de l'eau	155
II.3.3.4	Identification des lois de transport	157
II.3.3.5	Pression capillaire	161
II.3.3.6	Résumé du modèle	162
II.3.4	Modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz	163
II.3.5	Modélisation à pression de gaz constante	164
II.4	Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations	169
II.4.1	Propriétés des matériaux d'étude	169
II.4.2	Expérience de séchage isotherme	174
II.4.2.1	Les conditions initiales	175
II.4.2.2	Les conditions aux limites	176
II.4.3	Paramètres de transfert de masse	177
II.4.3.1	Perméabilités relatives à l'eau et au gaz	177
II.4.3.2	Facteur de résistance à la diffusion	179
II.4.4	Méthode de résolution numérique	181

II.4.4.1	Introduction	181
II.4.4.2	Cas de la modélisation complète	182
II.4.4.3	Cas de l'équation de diffusion à pression constante	187
II.5	Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage	189
II.5.1	Tentative de restitution des pertes de masse à partir du modèle à pression de gaz constante	190
II.5.2	Analyse du séchage à pression de gaz non constante	192
II.5.2.1	Identification de la perméabilité intrinsèque	192
II.5.2.2	Absence de transfert darcéen du gaz	195
II.5.2.3	Existence d'une surpression de gaz	196
II.5.2.4	Mode de transport de l'humidité pendant le séchage	199
II.5.3	Rôle du transfert darcéen du gaz	202
II.5.4	Modélisation simplifiée à partir du seul mouvement de l'eau liquide. Méthode d'identification de la perméabilité à l'eau	205
II.6	Rappel de la démarche et perspectives	209
	Conclusion	213
	Annexes	215
A	Processus de transport dans les solutions d'électrolyte	217
A.1	Migration : transport de matière due à un transfert de charge	217
A.2	Diffusion	218
A.3	Conductivité des solutions d'électrolyte	219
A.4	Diffusion et migration dans les électrolytes	221
A.5	Calcul d'un coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte en l'absence de champ électrique extérieur	222
A.6	Cas d'une solution non diluée	224
A.7	Equation de Stokes-Einstein	226
B	Diffusion dans un mélange ternaire gazeux	229
B.1	Equations de diffusion : loi de Fick généralisée	229
B.2	Equations de Maxwell-Stefan	230
B.3	Un exemple : mélange air sec, vapeur d'eau et gaz carbonique	232
C	Evaluation de la diminution de température au cours du séchage	235
D	Données utiles à la modélisation du séchage	237
	Bibliographie	239

Table des figures	253
Liste des tableaux	257
Table des matières	259

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

Spécialité: Structures et Matériaux

Présentée par

Marc MAINGUY

pour obtenir le titre de Docteur
de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

**MODELES DE DIFFUSION
NON-LINEAIRES EN MILIEUX POREUX.
APPLICATIONS A LA DISSOLUTION ET AU SECHAGE
DES MATERIAUX CIMENTAIRES.**

Soutenue le 23 septembre 1999 devant le jury composé de Messieurs :

Jacky	MAZARS	<i>Président</i>
Jean-François	DAÏAN	<i>Rapporteur</i>
Thierry	GALLOUËT	<i>Rapporteur</i>
Paul	ACKER	<i>Examineur</i>
Luc	DORMIEUX	<i>Examineur</i>
Thierry	DUFORESTEL	<i>Examineur</i>
Olivier	COUSSY	<i>Directeur de thèse</i>



**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

Spécialité: **Structures et Matériaux**

Présentée par

Marc MAINGUY

pour obtenir le titre de Docteur
de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées



**MODELES DE DIFFUSION
NON-LINEAIRES EN MILIEUX POREUX.
APPLICATIONS A LA DISSOLUTION ET AU SECHAGE
DES MATERIAUX CIMENTAIRES.**

Soutenue le 23 septembre 1999 devant le jury composé de Messieurs:

Jacky	MAZARS	<i>Président</i>
Jean-François	DAÏAN	<i>Rapporteur</i>
Thierry	GALLOUËT	<i>Rapporteur</i>
Paul	ACKER	<i>Examineur</i>
Luc	DORMIEUX	<i>Examineur</i>
Thierry	DUFORESTEL	<i>Examineur</i>
Olivier	COUSSY	<i>Directeur de thèse</i>

A mes parents,

*Ce qu'il m'aura fallu de temps pour tout comprendre
Je vois souvent mon ignorance en d'autres yeux
Je reconnais ma nuit je reconnais ma cendre
Ce qu'à la fin j'ai su comment le faire entendre
Comment ce que je sais le dire de mon mieux*

Aragon, Le roman inachevé.

Remerciements

En premier lieu, je voudrais témoigner ma gratitude à Mr. Mazars, professeur et directeur adjoint à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, qui a bien voulu assurer la fonction de président du jury. C'est un grand honneur que m'ont fait Mr. Daïan, maître de conférence à l'université de Grenoble, et Mr. Gallouët, professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Dormieux, professeur à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et directeur adjoint du CERCSO, pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ma recherche. Enfin, je suis reconnaissant à Mr. Acker, directeur de projets chez Lafarge, et Mr. Duforestel, ingénieur de recherche à Electricité de France, pour l'attrait qu'ils ont exprimé à propos de mon travail.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées au sein du service Modélisation pour l'Ingénieur. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Robert Eymard, directeur de la recherche à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, qui a accepté d'être directeur de thèse au début de ce travail. Ses encouragements constants depuis mon DEA jusqu'à la soutenance et ses nombreux conseils (en particulier numériques et mathématiques) ont été pour moi une aide précieuse. Après le départ de Robert Eymard du LCPC, c'est Olivier Coussy, directeur de recherche au LCPC et responsable du service Modélisation pour l'Ingénieur, qui a accepté de diriger mon travail de thèse. Je le remercie très sincèrement de la disponibilité dont il a fait preuve et de l'enthousiasme qu'il a su me faire partager pendant ces trois années. Ses qualités scientifiques m'ont permis d'aborder avec plus de clarté et de rigueur les sujets traités dans ce mémoire qui lui doit beaucoup.

Ce travail a bénéficié du soutien constant de la section microstructure et durabilité des bétons du LCPC. Je remercie tout d'abord la responsable de cette équipe, Mme. Baroghel-Bouny, pour l'aide qu'elle m'a apporté par sa connaissance des matériaux cimentaires. Merci aussi à Mme. Caré pour sa grande collaboration à mon travail ainsi qu'aux autres membres de cette section. J'exprime aussi mes remerciements à Mr. Chaussadent, chercheur au service physico-chimie des matériaux, et à Mr. Dangla, responsable de la section modélisation mécanique, pour les agréables et fructueux échanges que nous avons pu avoir sur mes recherches. Enfin, des collaborations extérieures m'ont aussi permis d'enrichir ce travail. Merci ainsi à Mme. Tognazzi et à Mrs. Adenot, Francy et Torrenti avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

J'ai passé ces trois années de thèse au sein de la section des modèles numériques. J'exprime toute ma gratitude à ses membres pour le soutien qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail. Merci à Jean-Jacques, Christiane, Alain, Chongyue, Pierre et surtout à Jacques et Jean-François pour l'ambiance amicale qu'ils mettent au sein de cette section. Je n'oublie pas Amel qui m'a accueilli dans son bureau où nous avons partagé de bons moments de détente.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à ma famille et mes amis qui ont contribué bien plus qu'ils ne le croient à la réussite de ce travail.

Sommaire

Résumé	3
Notations	5
Introduction	9
I Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés	11
I.1 Durabilité du béton à long terme	13
I.2 Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.3 Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires	57
I.4 Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis	77
I.5 Diffusion et sorption des ions chlorures	107
I.6 Bilan et perspectives des travaux	123
II Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés	125
II.1 Séchage et durabilité du béton	127
II.2 Diffusion des gaz	131
II.3 Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux	147
II.4 Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations	169
II.5 Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage	189
II.6 Rappel de la démarche et perspectives	209
Conclusion	213
Annexes	215
A Processus de transport dans les solutions d'électrolyte	217
B Diffusion dans un mélange ternaire gazeux	229
C Evaluation de la diminution de température au cours du séchage	235
D Données utiles à la modélisation du séchage	237
Bibliographie	239
Table des figures	253
Liste des tableaux	257
Table des matières	259

Résumé

La durabilité des structures en béton du Génie civil est conditionnée par la diffusion d'espèces chimiques dans le réseau poreux du matériau cimentaire. C'est en particulier le cas avec le transport des ions chlorures dans les bétons et avec la lixiviation et le séchage des matériaux à base de ciment. Des modélisations de ces phénomènes, basées sur la méthode des volumes finis, sont présentées dans ce travail dans le but de fournir des outils de prédiction de la dégradation des matériaux cimentaires.

La dégradation chimique d'un matériau poreux est d'abord étudiée à partir d'un modèle simplifié de diffusion et de dissolution non instantanée. Des solutions analytiques correspondant à des cas limites sont comparées à celles obtenues par un schéma numérique de volumes finis. La concordance des résultats montre que cette méthode numérique simule parfaitement la progression de fronts de dissolution raides. Le modèle simplifié est ensuite étendu au cas de la lixiviation d'une pâte de ciment, permettant ainsi la restitution de résultats expérimentaux. Le transport des ions chlorurés est modélisé par une équation de diffusion-sorption. Le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich conduit à un front de pénétration des chlorures, observé sur des résultats expérimentaux et une simulation numérique.

Une modélisation des transferts hydriques en milieu poreux non saturé est décrite dans la seconde partie et est appliquée au séchage isotherme de matériaux cimentaires faiblement perméables. La comparaison entre les résultats de cette modélisation et d'expériences de séchage sur bétons et pâtes de ciment permet l'identification du mode de transfert de l'humidité dans ces matériaux. Ce travail débouche sur une méthode de caractérisation de la perméabilité à l'eau des bétons faiblement perméables, paramètre difficilement accessible par les moyens d'investigation classiques.

Mots-clés

diffusion non-linéaire, dissolution, lixiviation, séchage, perméabilité, sorption, milieux poreux, matériaux cimentaires, volumes finis.

Abstract

In Civil Engineering, durability of cement-based materials and concrete structures mainly depends upon the chemical species which diffuse through the porous phase. This is particularly the case with chloride ions penetration in concrete and the leaching and drying processes of cement-based materials. The aim of this work is to introduce some continuous modelling accounting for these phenomena with numerical developments based on the finite volume method to predict the kinetics of cementitious materials degradation.

The chemical degradation of cement-based materials is firstly studied through a rough approach of the combined diffusion and dissolution phenomena leading to analytical solutions. A comparison of these solutions with approximate solutions given by a finite volume scheme shows that this numerical method is well suited for the modelling of sharp dissolution fronts. As case study, a leaching modelling is used to analyse experimental results of leaching tests depicted in the literature. A modelling of chloride diffusion with interactions with the solid phase according to a Freundlich's isotherm of sorption is also presented and compared with experimental results of the literature.

In the second part of this work, a moisture transfer modelling in porous media is described and used to analyse the isothermal drying process of weakly permeable materials. The comparison between this modelling and experimental results on cement pastes and concretes reveals that the gas pressure can not be assumed constant during the drying process, and that the moisture transport in liquid form significantly contributes to the water transport. A useful application of these considerations is the evaluation of water permeability, difficult to assess by direct measurement, with both numerical model and experimental moisture losses observed during the drying test.

Keywords

non-linear diffusion, dissolution, leaching, drying, permeability, sorption, cement-based materials, porous media, finite volumes.

Principales notations de la première partie

Lettres latines

c_A	: concentration molaire en soluté A	(mol/m ³)
dt	: pas de temps	(s)
dx	: pas d'espace	(m)
D_A	: coefficient de diffusion du soluté A dans la solution interstitielle	(m ² /s)
$\mathcal{D}_A$	: coefficient effectif de diffusion du soluté A dans le matériau	(m ² /s)
m_A	: concentration massique ou masse volumique apparente du constituant solide A	(kg/m ³)
m_0	: masse volumique apparente initiale du constituant solide A	(kg/m ³)
P_A	: invariant associé à la quantité de soluté A perdu par unité de surface	(-)
Q_A	: quantité massique ou molaire de soluté A perdu par unité de surface	(kg ou mol/m ²)
$\bar{r}$	: invariant associé à l'équation de diffusion-sorption	(-)
R_A	: quantité de soluté A perdu par unité de surface normalisée par la masse volumique apparente du soluté	(m)
s_A	: concentration molaire en constituant solide A	(mol/m ³)
t	: variable de temps	(s)
t_d	: temps caractéristique de la cinétique de dissolution	(s)
u	: concentration normalisée en constituant A en solution	(-)
v	: concentration normalisée en constituant A en phase solide	(-)
w_A	: masse volumique apparente du constituant A sous formes de soluté et de solide	(kg/m ³)
$\mathbf{w}_A$	: vecteur vitesse massique ou flux du constituant A en solution	kg/(m ² .s)
x	: variable d'espace	(m)
y	: variable de Boltzmann	(-)
z	: invariant d'espace dans le cas de la dissolution non instantanée	(-)
Z	: position du front de dissolution dans le cas non instantané associé à la variable z	(-)

Lettres grecques

γ	: deuxième paramètre de l'isotherme de Freundlich	(-)
δ	: variable de Boltzmann repérant la position du front de pénétration des ions chlorures	(-)
ε	: rapport massique de constituant A sous formes de soluté et de solide	(-)
η	: rapport du temps sur le temps de dissolution	(-)
$\mu_{s \rightarrow l}^A$	: taux d'échange massique ou molaire du constituant A de la phase solide vers la phase liquide	(kg ou mol/(m ³ .s))
ρ_A	: concentration massique ou masse volumique du soluté A	(kg/m ³)
$\bar{\rho}_A$	: concentration massique à l'équilibre du soluté A	(kg/m ³)
ρ_l	: masse volumique des chlorures libres au bord	(kg/m ³)
ρ_0	: premier paramètre de l'isotherme de Freundlich	(kg/m ³)
σ	: variable de Boltzmann repérant la position du front de dissolution dans le cas instantané	(-)
τ	: produit des invariants η et ε	(-)
ϕ	: porosité totale	(m ³ /m ³)

Indices et exposants

b	: ions chlorures liés
Ca	: calcium
Cl	: chlore
f	: ions chlorures libres
s	: phase solide
Si	: silicium
t	: ions chlorures libres et liés

Principales notations de la deuxième partie

Lettres latines

c_i	: concentration molaire en constituant gazeux i	(mol/m ³)
C_i	: fraction molaire de constituant gazeux i	(-)
d_{va}	: produit du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air humide et de la pression de la phase gazeuse	(Pa.m ² /s)
D	: coefficient de diffusion	(m ² /s)
D_{va}	: coefficient diffusion de la vapeur d'eau ou de l'air sec dans l'air humide	(m ² /s)
e_k	: énergie interne massique du fluide k	(J/kg)
E_i	: fraction massique de constituant gazeux i	(-)
f	: facteur de résistance à la diffusion	(-)
g_k	: potentiel massique de Gibbs ou enthalpie libre massique du fluide k	(J/kg)
h_r	: humidité relative	(-)
k	: perméabilité intrinsèque ou absolue du milieu poreux	(m ²)
k_j	: perméabilité ou conductivité du milieu poreux à la phase j	(m ³ .s/kg)
k_{rj}	: perméabilité relative du milieu poreux à la phase j	(-)
m_k	: masse volumique apparente en fluide k	(kg/m ³)
M_i	: masse molaire du constituant i	(kg/mol)
n_i	: nombre de mole de constituant gazeux i	(mol)
p_{atm}	: pression atmosphérique	(Pa)
p_c	: pression capillaire	(Pa)
p_k	: pression du fluide k	(Pa)
P_e^i	: nombre de Péclet relatif au constituant gazeux i	(-)
R	: constante des gaz parfaits	(J/(K.mol))
s_k	: entropie interne massique du fluide k	(J/(kg.K))
S_j	: saturation en phase j	(-)
t	: variable de temps	(s)
T	: température	(K)
T_0	: température de référence	(K)
T^*	: température adimensionnée	(-)
$\mathbf{v}_k$	: vecteur vitesse du fluide k	(m/s)
$\mathbf{w}_k$	: vecteur vitesse massique ou flux du fluide k	kg/(m ² .s)
x	: variable d'espace	(m)

Lettres grecques

ϵ	: énergie caractéristique	(J)
η_j	: viscosité dynamique de la phase j	(kg/(m.s))
μ_i	: potentiel chimique molaire du constituant i	(J/mol)
$\mu_{l \rightarrow g}^w$	: taux d'échange massique d'eau de la phase liquide vers la phase gazeuse	(kg/(m ³ .s))
ρ_k	: masse volumique du fluide k	(kg/m ³)
σ	: longueur caractéristique	(m)
$\sigma_{l/g}$	: tension de surface de l'interface liquide/gaz	(N/m)
τ	: tortuosité	(-)
ϕ	: porosité totale	(m ³ /m ³)
ϕ_j	: teneur volumique en phase j	(m ³ /m ³)
ω	: teneur en eau massique	(kg/kg)
Ω_D	: intégrale de collision	(-)
Φ	: entropie	(J/(m ³ .s))
Δt	: pas de temps	(s)

Indices et exposants

a	: air sec
g	: gaz
l	: liquide
s	: solide
v	: vapeur d'eau
vs	: vapeur saturante
K	: volume de contrôle
n	: discrétisation en temps
w	: eau liquide

Introduction

La durée de vie des matériaux cimentaires dépend fortement des conditions environnementales auxquelles ils sont exposés. Ainsi, les ingénieurs qui conçoivent les ouvrages du Génie civil doivent réaliser au préalable de nombreuses études pour garantir une durée de vie minimale à ces structures tout en respectant certaines contraintes économiques. La modélisation des phénomènes de transfert et des réactions chimiques susceptibles de se produire dans les matériaux cimentaires peut alors assister l'ingénieur dans ces décisions. Elle vise à fournir à ce dernier des outils efficaces qui lui permettent d'adapter au mieux la construction d'un ouvrage aux conditions qui lui seront imposées durant sa vie.

Par ailleurs, les expériences réalisées en laboratoire sont de plus en plus pointues et cherchent à mettre en évidence des phénomènes de plus en plus complexes. Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux cimentaires où des phénomènes d'origines physique, chimique, thermique et mécanique peuvent interférer dans ces essais. De fait, l'analyse directe des résultats de ces expériences n'est pas toujours possible. Le recours à une modélisation numérique permet alors une meilleure compréhension de l'importance et du rôle des différents phénomènes mis en jeu. En outre, lorsqu'un paramètre du modèle est indéterminé, les mesures de l'expérience et sa modélisation peuvent être utilisées pour la caractérisation de ce paramètre.

Ces deux exemples montrent l'importance pour les ingénieurs de disposer de modèles prédictifs validés. Cette validation doit être réalisée aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue numérique. Ce travail de thèse tente de répondre à ces attentes en fournissant des modèles et des méthodes de résolution numérique adaptées. Les matériaux concernés par cette étude sont les milieux poreux constitués d'une phase solide rigide et d'un espace poreux occupé par un ou plusieurs fluides. Les applications présentées relèvent toutes des matériaux cimentaires comme les bétons, mortiers et pâtes de ciment.

Pour ces matériaux cimentaires, la diffusion sous forme gazeuse comme liquide est souvent le processus principal conduisant à leur dégradation. La complexité de ces matériaux fait que cette diffusion est la plupart du temps associée à des phénomènes physiques ou chimiques non-linéaires difficiles à apprécier. La mise en œuvre d'une modélisation de qualité de cette dégradation requiert une bonne connaissance des matériaux, des expériences, des phénomènes physico-chimiques actifs et au final une résolution numérique adaptée. De fait, le développement de modèles fiables ne peut se faire qu'avec la participation des personnes intervenant à ces différents niveaux de connaissance. Ce caractère transversal de la modélisation explique ainsi la diversité des sujets abordés dans ce travail. Le rapport utilise en effet

de nombreux résultats issus par exemple de la chimie, de la théorie cinétique des gaz, de la thermodynamique, des méthodes d'homogénéisation ou encore de l'analyse numérique.

En dépit de la variété des sujets abordés, l'unité de ce travail se trouve dans l'approche utilisée face à chacun des problèmes de diffusion non-linéaires étudiés. La démarche employée repose à chaque fois sur un modèle macroscopique restituant les phénomènes observés à l'échelle microscopique et basé sur des équations de conservation de la masse et des lois de transfert. Les milieux poreux étant constitués de plusieurs phases, les équilibres entre les différentes phases concernées par un problème de durabilité particulier sont aussi analysés. L'ensemble de cette modélisation débouche alors sur un système d'équations aux dérivées partielles le plus souvent non-linéaires. Sa résolution fait alors appel à une méthode numérique parmi les trois grandes familles que constituent les différences finies, éléments finis et les volumes finis. Dans tout ce travail, c'est la méthode des volumes finis qui a été retenue, car bien adaptée aux équations de conservation du fait qu'elle assure une conservation discrète des grandeurs extensives. Enfin, chaque fois qu'il était possible, la modélisation a été confrontée à des résultats expérimentaux de la littérature. Cette confrontation permet soit une validation de l'approche utilisée, soit une estimation de paramètres inconnus de la modélisation et utiles à une caractérisation des matériaux d'étude.

Ce mémoire comporte deux parties, la première étudie des problèmes de diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés par leur solution interstitielle, appliqués à la lixiviation et au transport des chlorures. Ma contribution sur ces sujets réside dans l'analyse dimensionnelle d'un problème de dissolution simplifié et la construction de solutions analytiques. Le développement d'un schéma numérique de volumes finis pour ce problème et sa preuve de convergence constituent aussi une part importante de ce travail de thèse. La pertinence de cette résolution numérique est démontrée à partir des solutions analytiques mises en évidence. Le schéma numérique utilisé a été adapté au cas de la lixiviation des matériaux cimentaires, permettant l'interprétation d'expériences de lixiviation accélérées qui n'avaient pas pu être modélisées précédemment. En ce qui concerne le problème de transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires, la caractéristique de mon travail a été de développer un schéma numérique de volumes finis qui permet une résolution efficace de ce problème en dépit de sa dégénérescence liée à une isotherme de Freundlich.

La seconde partie traite de la diffusion non-linéaire en milieu poreux saturé par une phase liquide et une phase gazeuse, avec une application au séchage des bétons et pâtes de ciment. Un effort particulier a été réalisé pour formuler les lois de transport du modèle de transfert hydrique utilisé en accord avec les résultats de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz. Ce travail précise aussi les hypothèses nécessaires à une modélisation du transfert d'humidité à pression de gaz constante et sans transport darcéen de la vapeur d'eau. L'utilisation de résultats expérimentaux de la littérature permet une comparaison des différentes modélisations et de trancher sur l'importance du mouvement d'eau sous formes liquide et gazeuse dans les matériaux d'étude. Les résultats obtenus conduisent finalement à proposer une nouvelle méthode de caractérisation de la perméabilité intrinsèque des matériaux faiblement perméables à partir de leur cinétique de perte de masse mesurée pendant un séchage.

Première partie

Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés

Chapitre I.1

Durabilité du béton à long terme

L'industrie nucléaire française produit trois types de déchets radioactifs : des déchets de faible et moyenne activité à vie courte (déchets A) et à vie longue (déchets B) et des déchets à haute activité et à période longue (déchets C). La gestion à long terme de ces déchets est assurée par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Les déchets à vie longue (B et C) posent des problèmes de conservation du fait de leur longue période radioactive. L'ANDRA étudie la possibilité d'un stockage réversible ou irréversible de ces déchets dans des sites profonds. Une représentation d'un site de stockage est présentée sur la figure I.1.1. Ce site est constitué de différentes barrières qui participent toutes à la rétention des radionucléides, afin de limiter leur impact radiologique sur la biosphère. Sur la figure I.1.1, ces barrières sont les conteneurs en béton qui assurent une immobilisation des déchets, l'ouvrage en béton et la roche hôte du site (par exemple de l'argile).

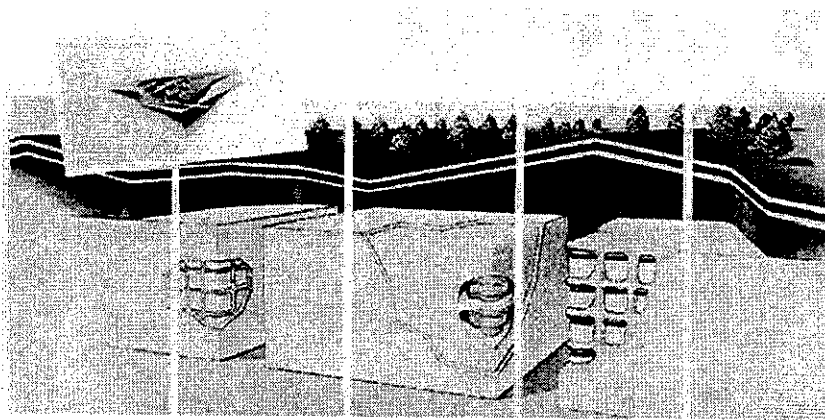


FIG. I.1.1 – Représentation d'un site de stockage d'après Adenot [Ade92].

La longue durée de vie des déchets impose en particulier une durabilité de la barrière ouvragée en béton à des temps grands. Cependant, cette barrière cimentaire est en contact avec les eaux de ruissellement faiblement minéralisées de la roche hôte qui peuvent provoquer la dégradation du béton (on parle alors de lixiviation). Le scénario le plus étudié est le plus néfaste pour le béton et correspond à des eaux déionisées constamment renouvelées

au contact du matériau. Le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) réalise pour l'ANDRA certaines expériences en laboratoire pour caractériser la dégradation des matériaux cimentaires dans ces conditions. Néanmoins, étant donnée la durée de vie des déchets, ces expériences en laboratoire ne suffisent pas à apporter une réponse sur la sûreté des sites de stockage sur une longue période. De fait, de nombreux auteurs se sont intéressés à la modélisation du phénomène de lixiviation (voir par exemple Buil *et al.* [BRO90, BRO92], Adenot *et al.* [Ade92, AA98], Bourdette [Bou94], Gérard [Gér96] et Tognazzi [Tog98]). Une modélisation validée de la dégradation des matériaux cimentaires permet en effet d'évaluer les risques encourus par l'environnement sur de plus longues périodes. Cette première partie apporte en particulier une contribution numérique à ces travaux de recherche en montrant les capacités de la méthode des volumes finis à supporter les fortes non-linéarités liées à la modélisation d'un front de dissolution.

La lixiviation des matériaux cimentaires ne constitue pas le seul risque de dégradation des ouvrages du Génie civil. La durabilité de ces structures est aussi menacée par les ions chlorures qui favorisent la corrosion des armatures métalliques lorsque la concentration de ces ions est importante au voisinage des armatures. Dans le cas des matériaux poreux saturés étudiés dans cette première partie, les ouvrages concernés sont principalement ceux situés en milieu marin. L'épaisseur de matériau affectée significativement par la présence de chlorure devient alors un indicateur important de la durée de vie de l'ouvrage. Les ions chlorures présents en solution dans les matériaux cimentaires interagissent avec la matrice solide du milieu en se fixant à cette dernière. Cette fixation est le plus souvent non-linéaire, empêchant la détermination de l'épaisseur du matériau contaminée à partir de solutions analytiques. La non-linéarité de ce problème est d'autant plus marquée pour les matériaux cimentaires pour lesquels l'isotherme de fixation est le plus souvent une isotherme de Freundlich, dont la pente infinie à l'origine conduit à un front de pénétration des chlorures dans le matériau. Par conséquent, les épaisseurs contaminées par le sel doivent être obtenues à partir d'une modélisation numérique permettant une étude plus fine de la diffusion des ions chlorures dans le matériau. Dans ce but, le dernier chapitre de cette première partie montre comment la méthode des volumes finis peut être utilisée efficacement pour traiter la diffusion des chlorures en milieu poreux saturé dans le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich.

Le plan de cette partie est le suivant :

Comme préalable à l'étude de la lixiviation des matériaux cimentaires, les effets d'une cinétique de dissolution sur la dégradation et la forme du front de dissolution sont plus particulièrement analysés. Cette étude est menée dans le deuxième chapitre sur un problème moins complexe que la lixiviation des matériaux cimentaires qui modélise la dissolution partielle d'un minéral de la phase solide d'un matériau poreux. Cette étape permet une première approche du couplage entre la réaction chimique de dissolution et le transfert de masse par diffusion qui gère la dégradation d'un matériau poreux. Des solutions analytiques dans les cas d'un temps grand devant le temps de dissolution et où la quantité de matière soluble est grande devant la capacité de saturation en minéral de la solution sont alors obtenues à l'aide d'une approche par étude des invariants. Ces solutions analytiques sont alors comparées avec

des solutions approchées obtenues numériquement par la méthode des volumes finis. Cette comparaison met en évidence les qualités de la méthode des volumes finis qui assure un bon positionnement du front de dissolution même dans le cas d'un front raide associé à une dissolution instantanée. La résolution numérique autorise aussi une étude plus approfondie des effets de la cinétique de dissolution sur les quantités de matière évacuées par le matériau et la forme du front de dissolution. Une méthode permettant d'identifier le temps caractéristique d'une cinétique de dissolution du premier ordre à partir d'une épaisseur dégradée est ainsi proposée.

Le troisième chapitre est consacré à la lixiviation des matériaux cimentaires. Une modélisation basée sur le suivi de la masse de calcium dans la phase solide du matériau est décrite avec les données nécessaires à l'étude de la lixiviation d'une pâte de ciment. La mise en œuvre de cette modélisation par la méthode des volumes finis est alors confrontée à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. La résolution numérique permet aussi d'étudier la sensibilité de la modélisation aux données d'entrée du modèle. Finalement, une autre expérience de la littérature de lixiviation d'une éprouvette avec fissure modèle dans un cas accéléré fortement non-linéaire est décrite. Sa modélisation numérique permet d'analyser les conditions expérimentales de l'essai et plus généralement les effets de la fissuration sur la dégradation d'une pâte de ciment. Les résultats de ce chapitre montrent que la méthode des volumes finis est parfaitement adaptée aux fortes non-linéarités rencontrées pour modéliser la lixiviation des matériaux cimentaires.

Le quatrième chapitre détaille le schéma numérique de volumes finis utilisé pour la résolution numérique du problème de diffusion et dissolution simplifié introduit au début de cette partie. En particulier, la convergence de ce schéma numérique vers la solution faible du problème avec cinétique de dissolution d'ordre un est démontrée.

Enfin, le dernier chapitre traite du couplage entre diffusion et fixation des ions chlorures dans les matériaux cimentaires saturés. La modélisation de la diffusion des ions chlorures en solution avec fixation instantanée à la matrice solide est décrite. Un accent particulier est mis sur le cas de l'isotherme de fixation de Freundlich qui engendre l'existence d'une épaisseur finie de matériau touché par le sel. Un schéma numérique de volumes finis permettant la résolution de ce problème est présenté, et ses résultats sont comparés à des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature.

Chapitre I.2

Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution

La modélisation du phénomène de lixiviation est rendue délicate par la complexité des matériaux cimentaires. De fait, l'étude préliminaire d'un problème de diffusion et de dissolution simplifié en milieu poreux constitue une étape vers le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires présenté dans le chapitre suivant. Le modèle simplifié décrit dans ce chapitre permet ainsi une compréhension des principaux phénomènes gouvernant la lixiviation des matériaux à base de ciment. L'intérêt de l'approche simplifiée réside en particulier dans le fait qu'elle autorise la construction de solutions analytiques qui sont utilisées pour valider la mise en œuvre d'un schéma numérique de volumes finis. La méthode de résolution peut alors être aménagée dans le chapitre suivant pour traiter du cas de la lixiviation des matériaux cimentaires. En outre, le modèle simplifié et sa résolution numérique permettent une étude des effets d'une cinétique de dissolution du premier ordre sur le processus de dégradation chimique.

I.2.1 Un modèle simplifié de diffusion et dissolution

Cette section introduit un modèle de dissolution d'un minéral appartenant à la phase solide d'un milieu poreux. Ce minéral est en contact avec une solution à base d'eau saturant la porosité ϕ du matériau poreux. L'hypothèse d'un équilibre initial entre la solution et le solide est par la suite toujours admise. Le processus de dissolution est en général engendré par une condition aux limites agressive comme par exemple une mise en contact du matériau avec une solution déionisée d'eau pure. La différence entre la concentration en soluté de la solution saturant le matériau poreux et la concentration de la solution environnante entraîne la diffusion en phase liquide du soluté et donc un abaissement de sa concentration dans le milieu poreux. L'équilibre entre les phases liquide et solide est alors rompu, provoquant la dissolution du minéral qui peut s'écrire sous la forme générale suivante :



Selon l'équation (I.2.1), la dissolution de a_S moles de minéral S produit a_A moles d'ion A et a_B moles d'ion B en solution. Par exemple, la dissolution de la portlandite s'écrit :



Le couplage entre la diffusion en phase liquide et la dissolution d'une partie de la phase solide est représenté sur la figure I.2.1.

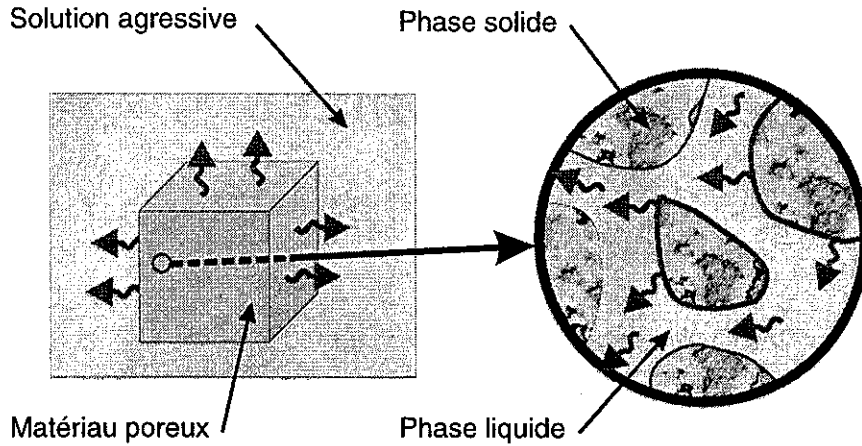


FIG. I.2.1 – Diffusion et dissolution dans un milieu poreux.

Soit m_A la concentration massique (ou masse volumique) en constituant A présent en phase solide sous forme de minéral S et ρ_A la concentration massique en constituant A présent sous forme de soluté dans la phase liquide. Les concentrations ρ_A et m_A sont définies respectivement par rapport au volume poreux et au volume total du matériau. A l'échelle macroscopique, la conservation de la masse du constituant A sous formes de soluté et de solide, dans un volume élémentaire $d\Omega$, s'écrit respectivement :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\phi\rho_A)}{\partial t} = -\text{div}(-D_A\phi\text{grad}\rho_A) + \mu_{s \rightarrow l}^A \\ \frac{\partial m_A}{\partial t} = -\mu_{s \rightarrow l}^A \end{cases} \quad (\text{I.2.3})$$

Dans la première équation de (I.2.3), l'opérateur de divergence s'applique à la vitesse massique $\mathbf{w}_A$ de diffusion du constituant A en phase liquide, et est donnée ici à partir de la forme classique de la loi de Fick par :

$$\mathbf{w}_A = -D_A\phi\text{grad}\rho_A \quad (\text{I.2.4})$$

avec D_A le coefficient de diffusion du constituant A dans la solution interstitielle du matériau poreux. Certains auteurs, comme par exemple Shackelford et Daniel [SD91], qualifient D_A de coefficient de diffusion effectif, alors que d'autres, comme par exemple Bigas [Big94], qualifient $\mathcal{D}_A = \phi D_A$ de coefficient de diffusion effectif. Ce dernier choix étant le plus courant dans le cas des matériaux cimentaires visé par les applications de ce travail, il est adopté dans toute la suite du document. Dans cette première approche simplifiée, le coefficient de

diffusion D_A est supposé indépendant de la concentration en soluté A et les effets de la dissolution sur la porosité du matériau sont ignorés. La porosité ϕ et le coefficient de diffusion D_A sont donc constants dans cette première analyse. De plus, la solution est supposée immobile, de sorte qu'aucun transport convectif du constituant A n'intervient dans l'expression de sa vitesse en phase liquide donnée par l'équation (I.2.4).

Enfin, le terme $\mu_{s \rightarrow l}^A$ apparaissant dans les deux équations de (I.2.3) est le taux d'échange du constituant A de la phase solide vers la phase liquide, tel que $\mu_{s \rightarrow l}^A dt d\Omega$ représente la masse de constituant A qui passe de phase solide en phase liquide dans le volume élémentaire $d\Omega$ entre les instants t et $t + dt$.

Les deux équations de conservation de la masse (I.2.3) doivent être complétées par une équation d'état régissant l'équilibre du constituant A sous ces deux formes. Dans le cadre de cette étude, les cas d'une dissolution instantanée et d'une cinétique de dissolution d'ordre un sont envisagés.

I.2.1.1 Loi de dissolution instantanée

Dans le cas d'une dissolution instantanée et tant que le minéral S est présent en phase solide, la concentration en solution du constituant A est imposée à une valeur $\bar{\rho}_A$ dite concentration d'équilibre. Cette valeur peut être calculée en utilisant la propriété d'électroneutralité de la solution et les constantes d'équilibre de la réaction (I.2.1) et de la réaction d'auto-hydrolyse de l'eau



Par exemple, dans le cas de la dissolution de la portlandite régie par l'équation (I.2.2), l'équation d'électroneutralité et les équations reposant sur les constantes d'équilibre des réactions (I.2.2) et (I.2.5) s'écrivent respectivement, pour des concentrations exprimées en moles par litres :

$$\begin{cases} 2c_{Ca^{2+}} + c_{H_3O^+} = c_{OH^-} \\ (c_{Ca^{2+}})(c_{OH^-})^2 = 10^{-5.2} \\ (c_{H_3O^+})(c_{OH^-}) = 10^{-14} \end{cases} \quad (I.2.6)$$

La combinaison des trois équations de (I.2.6) permet alors le calcul de la concentration d'équilibre du calcium en solution :

$$\bar{\rho}_{Ca^{2+}} = 470 \text{ g/m}^3 \quad (I.2.7)$$

La dissolution instantanée du minéral S peut alors être traduite par la loi suivante :

$$m_A \cdot (\bar{\rho}_A - \rho_A) = 0 \text{ avec } m_A \geq 0 \text{ et } \rho_A \leq \bar{\rho}_A \quad (I.2.8)$$

La concentration en constituant A en solution est représentée en fonction de celle en phase solide sur la figure I.2.2 de gauche selon la loi (I.2.8). Le problème de la dissolution instantanée d'un minéral couplée avec une diffusion en phase liquide se rapporte donc à la résolution des

équations (I.2.3) et (I.2.8). Ce problème peut être posé sous la forme d'une unique équation de diffusion non-linéaire régissant la concentration totale ($w_A = \phi \rho_A + m_A$) du constituant A sous formes de soluté et de solide et définie par rapport au volume total du matériau. L'équation (I.2.8) permet en effet d'exprimer $\phi \rho_A$ comme une unique fonction croissante F de la concentration totale en constituant A (i.e. $\phi \rho_A = F(w_A)$) avec F donnée par :

$$\begin{cases} \text{si } 0 \leq w_A \leq \phi \bar{\rho}_A & \text{alors } F(w_A) = w_A \\ \text{si } \phi \bar{\rho}_A \leq w_A & \text{alors } F(w_A) = \phi \bar{\rho}_A \end{cases} \quad (\text{I.2.9})$$

Cette fonction est représentée sur la figure I.2.2 de droite. Par ailleurs, l'addition des deux équations de conservation de la masse du constituant A sous formes de soluté et de solide (I.2.3) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} = \text{div} (D_A \phi \text{grad } \rho_A) \quad (\text{I.2.10})$$

L'équation (I.2.10) peut finalement être réécrite à partir de la seule variable w_A en utilisant la relation $\phi \rho_A = F(w_A)$:

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} = \text{div} (D_A \text{grad } F(w_A)) \quad (\text{I.2.11})$$

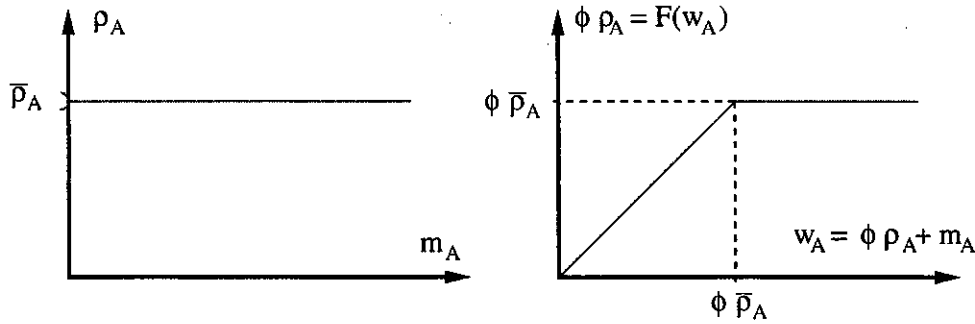


FIG. I.2.2 - *Dissolution instantanée.*

Lorsque w_A devient plus grand que $\phi \bar{\rho}_A$, la fonction $F(w_A)$ est constante et aucune diffusion du constituant A en solution n'est possible. Le problème est alors dit dégénéré et présente une frontière libre qui progresse à vitesse finie dans le matériau. Cette frontière libre est un front de dissolution qui sépare une zone où le minéral S est totalement dissous et la concentration en constituant A en solution est inférieure ou égale à $\bar{\rho}_A$, d'une zone où la concentration de A en solution est égale à $\bar{\rho}_A$ et la phase solide n'est pas altérée.

I.2.1.2 Loi de dissolution non instantanée

La dissolution ne peut cependant pas toujours être supposée instantanée. Par exemple, dans les milieux à fortes porosité et perméabilité, le transport diffusif du constituant A en phase liquide s'effectue rapidement et la dissolution du minéral S peut devenir le phénomène limitant. Il est alors utile de considérer une cinétique de dissolution qui tend vers l'état d'équilibre

caractérisé par (I.2.8). Différentes expressions sont possibles [Atk90], et le choix le plus simple est celui d'une cinétique de dissolution linéaire de la forme :

$$\mu_{s \rightarrow l}^A = \begin{cases} 0 & \text{si } m_A = 0 \\ -\phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \quad (I.2.12)$$



Dans l'équation (I.2.12), t_d est un temps caractérisant la cinétique de dissolution et qui est par la suite qualifié de temps de dissolution. La concentration $\bar{\rho}_A$ intervenant dans la loi de dissolution (I.2.12) est la même concentration d'équilibre du constituant A que celle introduite dans (I.2.8). Cette forme de loi de dissolution est équivalente à celle introduite par Madé *et al.* dans [MCF90]. Notons que la loi de dissolution non instantanée donnée par (I.2.12) ne peut pas être utilisée pour décrire la précipitation du soluté¹. Dans les exemples présentés par la suite, la concentration en constituant A en solution ne dépassera pas la concentration d'équilibre empêchant ainsi toute précipitation du soluté.

Le problème de la dissolution non instantanée d'un minéral couplée à une diffusion en phase liquide se rapporte à la résolution des équations (I.2.3) et (I.2.12).

Les problèmes de diffusion et dissolution possèdent de nombreuses applications dans plusieurs types de milieux poreux. Dans le cas des matériaux cimentaires, Maisse *et al.* [MMPS95, Mai98] étudient la lixiviation des bétons utilisés comme stabilisant et solidifiant des résidus de déchets. Toujours pour le même matériau et dans le cas d'une dissolution instantanée, ce type de problème concerne la durabilité du béton des centres de stockage souterrains destinés à recevoir des déchets radioactifs à longue durée de vie (voir Adenot [Ade92], Tognazzi [Tog98]). Dans le cas des sols, un problème d'environnement consiste à examiner la dissolution lente d'un polluant hydrocarbure sous forme de phase liquide non aqueuse (NAPL) dans l'eau des nappes aquifères (voir par exemple Mayer et Miller [MM92] et Radilla *et al.* [RAB⁺97]). Dans les couches plus élevées des sols, il est aussi intéressant d'analyser un problème d'écologie lié à l'acidification des sols suite à une dissolution non instantanée de la gibbsite (voir Hauhs *et al.* [HHL95]).

I.2.2 Etude des invariants du problème unidimensionnel

Cette section particularise le problème de diffusion et dissolution précédent en se restreignant au cas du milieu unidimensionnel semi-infini $[0, +\infty[$. Ce cas permet dans un premier temps d'étudier les invariants du problème, puis dans un second temps, d'exhiber des solutions

1. Lorsque la valeur de la concentration en soluté conduisant à une précipitation de ce dernier sous forme solide est la même que la concentration d'équilibre associée à la dissolution, une loi de dissolution-précipitation peut être donnée sous la forme :

$$\mu_{s \rightarrow l}^A = - \begin{cases} \max \left(\phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d}, 0 \right) & \text{si } m_A = 0 \\ \phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \quad (I.2.13)$$

Cette cinétique de dissolution-précipitation est équivalente à celle proposée par Friedly et Rubin dans [FR92].

analytiques particulières à des cas limites. Dans un cas unidimensionnel, les équations (I.2.3) et (I.2.12) permettent la formulation suivante du problème de diffusion et dissolution non instantanée :

Trouver ρ_A et m_A , pour tout $x > 0$ et pour tout $t > 0$ telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial m_A}{\partial t} = D_A \phi \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} \\ \frac{\partial m_A}{\partial t} = \begin{cases} 0 & \text{si } m_A = 0 \\ \phi \frac{\rho_A - \bar{\rho}_A}{t_d} & \text{si } m_A > 0 \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{I.2.14})$$

Le système d'équations (I.2.14) doit être complété par une condition aux limites sur ρ_A et des conditions initiales sur les concentrations en constituant A sous formes de soluté et de solide. La condition aux limites retenue dans cette étude est une condition de type Dirichlet homogène au bord $x = 0$:

$$\rho_A = 0 \text{ pour } x = 0 \text{ et pour tout } t > 0. \quad (\text{I.2.15})$$

Cette condition aux limites traduit le contact permanent du milieu poreux avec une solution agressive déionisée. Les conditions initiales donnent les valeurs des concentrations en constituant A en solution et en phase solide au départ du problème. Le matériau étant supposé non dégradé à l'instant $t = 0$, la condition initiale correspond à un équilibre du constituant A sous ces deux phases. Cet équilibre est caractérisé par la valeur initiale de la concentration en constituant A en phase solide m_0 et la concentration d'équilibre en solution $\bar{\rho}_A$. Les concentrations initiales sont supposées constantes, c'est à dire indépendantes de la coordonnée d'espace x , et données par :

$$\text{A } t = 0 \text{ et pour tout } x \geq 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} m_A = m_0 \\ \rho_A = \bar{\rho}_A \end{array} \right. \quad (\text{I.2.16})$$

En résumé, les solutions ρ_A et m_A du problème de diffusion et dissolution non instantanée représenté par les équations (I.2.14), (I.2.15) et (I.2.16) sont recherchées. Ce problème est non-linéaire du fait de la présence des deux zones $m_A = 0$ et $m_A > 0$.

Les invariants d'un système d'équations peuvent être obtenus à partir d'une analyse dimensionnelle ou de l'étude des propriétés d'invariance de ce système d'équations par transformations affines [Bar87, Hue94]. L'analyse dimensionnelle est basée sur l'étude relative des dimensions des grandeurs physiques et repose principalement sur le théorème de Vaschy-Buckingham qui permet le calcul des paramètres adimensionnels. Dans le cadre de cette étude, la deuxième méthode qui consiste à étudier les transformations linéaires des différentes grandeurs laissant le problème (I.2.14-I.2.16) invariant est retenue. Pour ce problème, les trois types de grandeurs suivantes peuvent être distingués :

- les variables indépendantes : $x \geq 0$ et $t \geq 0$,
- les paramètres ou données : $\bar{\rho}_A > 0$, $m_0 > 0$, $\phi > 0$, $D_A > 0$ et $t_d > 0$,

– les variables dépendantes ou fonctions de champs : ρ_A et m_A à valeurs positives.

Les fonctions ρ_A et m_A sont donc des fonctions de la forme :

$$\begin{cases} \rho_A = \rho_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) \\ m_A = m_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) \end{cases} \quad (\text{I.2.17})$$

La démarche consiste à chercher sous quelles conditions le système (I.2.14-I.2.16) reste invariant au cours de la transformation affine suivante portant sur toutes les grandeurs :

$$\begin{array}{lll} \rho_A = E_A \rho_A' & m_0 = M_0 m_0' & \phi = \Phi \phi' \\ m_A = M_A m_A' & x = X x' & D_A = D D_A' \\ \bar{\rho}_A = \bar{E}_A \bar{\rho}_A' & t = T t' & t_d = T_d t_d' \end{array}$$

Les grandeurs notées avec un prime sont les nouvelles grandeurs après transformation affine et les facteurs multiplicatifs $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d sont des inconnus qu'il faut déterminer pour que ρ_A' et m_A' soient solutions du problème (I.2.14-I.2.16) en remplaçant toutes les grandeurs u par u' . Au départ, aucune restriction n'est imposée sur les constantes $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d , de sorte qu'elles appartiennent toutes à l'ensemble des réels.

La notation $\rho_A = E_A \rho_A'$ signifie plus précisément

$$\rho_A(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = E_A \rho_A'(x', t', \bar{\rho}_A', m_0', \phi', D_A', t_d')$$

Cette égalité implique en particulier :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{E_A}{T} \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'}, \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial x} = \frac{E_A}{X} \frac{\partial \rho_A'}{\partial x'}, \quad \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} = \frac{E_A}{X^2} \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2}$$

Le système (I.2.14-I.2.16) devient alors par la transformation affine :

pour tout $T t' > 0$ et pour tout $X x' > 0$ où $M_A m_A' = 0$,

$$\frac{\Phi E_A}{T} \phi' \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi D E_A}{X^2} D_A' \phi' \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2} \quad (\text{I.2.18})$$

pour tout $T t' > 0$ et pour tout $X x' > 0$ où $M_A m_A' > 0$,

$$\begin{cases} \frac{\Phi E_A}{T} \phi' \frac{\partial \rho_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi D E_A}{X^2} D_A' \phi' \frac{\partial^2 \rho_A'}{\partial x'^2} - \frac{M_A}{T} \frac{\partial m_A'}{\partial t'} \\ \frac{M_A}{T} \frac{\partial m_A'}{\partial t'} = \frac{\Phi}{T_d} \frac{E_A \rho_A' - \bar{E}_A \bar{\rho}_A'}{t_d'} \end{cases} \quad (\text{I.2.19})$$

$$\text{pour tout } X x' \geq 0, \quad \begin{cases} E_A \rho_A'(x', 0) = \bar{E}_A \bar{\rho}_A' \\ M_A m_A'(x', 0) = M_0 m_0' \end{cases} \quad (\text{I.2.20})$$

$$\text{pour tout } T t' > 0, \quad E_A \rho_A'(0, t') = 0. \quad (\text{I.2.21})$$

La première équation de (I.2.19) est invariante par la transformation affine si et seulement si :

$$\frac{DT}{X^2} = 1, \quad \frac{M_A}{\Phi E_A} = 1, \quad T > 0, \quad X > 0, \quad M_A > 0.$$

Ces conditions permettent aussi d'obtenir l'invariance de l'équation (I.2.18). En tenant compte de $M_A/(\Phi E_A) = 1$, $T > 0$, $X > 0$ et $M_A > 0$, la deuxième équation de (I.2.19) se réécrit :

$$\text{pour tout } t' > 0 \text{ et pour tout } x' > 0 \text{ où } m_A' > 0, \quad \frac{\partial m_A'}{\partial t'} = \frac{T}{T_d} \frac{\rho_A' - \bar{\rho}_A' \bar{E}_A / E_A}{t_d'} \quad (\text{I.2.22})$$

Les deux conditions supplémentaires suivantes assurent alors l'invariance de cette dernière équation :

$$\frac{T}{T_d} = 1, \quad \frac{\bar{E}_A}{E_A} = 1.$$

Compte tenu des résultats précédents, la condition aux limites (I.2.21) et la première des conditions initiales de (I.2.20) sont invariantes. Le dernier résultat est obtenu à partir de la condition initiale (I.2.20) sur m_A' restante. Son invariance implique :

$$\frac{M_A}{M_0} = 1.$$

En résumé, les constantes $E_A, M_A, \bar{E}_A, M_0, X, T, \Phi, D$ et T_d vérifient :

$$\frac{DT}{X^2} = 1, \quad \frac{M_A}{\Phi E_A} = 1, \quad \frac{T}{T_d} = 1, \quad \frac{\bar{E}_A}{E_A} = 1, \quad \frac{M_A}{M_0} = 1.$$

avec, $E_A \neq 0$, $M_A > 0$, $\bar{E}_A \neq 0$, $M_0 > 0$, $X > 0$, $T > 0$, $\Phi \neq 0$, $D > 0$, et $T_d > 0$. En conclusion, le système (I.2.14-I.2.16) est invariant dans le groupe des transformations affines à quatre paramètres $M_A > 0$, $D > 0$, $T > 0$ et $\Phi \neq 0$ telles que

$$\begin{cases} \rho_A = (M_A/\Phi) \rho_A' & m_0 = M_A m_0' & \phi = \Phi \phi' \\ m_A = M_A m_A' & x = \sqrt{DT} x' & D_A = D D_A' \\ \bar{\rho}_A = (M_A/\Phi) \bar{\rho}_A' & t = T t' & t_d = T t_d' \end{cases} \quad (\text{I.2.23})$$

La propriété d'invariance du système (I.2.14-I.2.16) par le groupe de transformations satisfaisant (I.2.23) entraîne l'égalité suivante pour tous $M_A > 0$, $D > 0$, $T > 0$ et $\Phi \neq 0$

$$\frac{m_A}{m_0}(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = \frac{m_A'}{m_0'} \left(\frac{x}{\sqrt{DT}}, \frac{t}{T}, \frac{\bar{\rho}_A \Phi}{M_A}, \frac{m_0}{M_A}, \frac{\phi}{\Phi}, \frac{D_A}{D}, \frac{t_d}{T} \right)$$

En choisissant $M_A = m_0$, $T = t$, $D = D_A$ et $\Phi = \phi$, cette équation devient :

$$\frac{m_A}{m_0}(x, t, \bar{\rho}_A, m_0, \phi, D_A, t_d) = \frac{m_A'}{m_0'} \left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t} \right)$$

L'unicité des solutions ρ_A et m_A du problème (I.2.14-I.2.16) (voir Moszkowicz *et al.* [MPS94]) permet alors l'identification des arguments invariants de la fonction m_A/m_0 :

$$\frac{m_A}{m_0} = f\left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t}\right) \quad (\text{I.2.24})$$

Le même résultat est possible pour $\rho_A/\bar{\rho}_A$:

$$\frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = g\left(\frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \frac{\bar{\rho}_A \phi}{m_0}, \frac{t_d}{t}\right) \quad (\text{I.2.25})$$

D'une manière générale, les grandeurs invariantes s'écrivent à partir d'un produit de puissance des grandeurs suivantes :

$$\frac{m_A}{m_0}, \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A}, \quad \frac{t}{t_d}, \quad \frac{x}{\sqrt{D_A t}}, \quad \frac{\phi \bar{\rho}_A}{m_0}.$$

Il est pratique d'introduire une notation particulière pour chacun de ces invariants. Soit ε le rapport des concentrations massiques initiales (définies par rapport au volume total) du constituant A sous formes de soluté et de solide :

$$\varepsilon = \frac{\phi \bar{\rho}_A}{m_0} \quad (\text{I.2.26})$$

ε est donc aussi le rapport initial des masses du constituants A sous formes de soluté et de solide. Soit η le rapport du temps sur le temps de dissolution :

$$\eta = \frac{t}{t_d} \quad (\text{I.2.27})$$

Enfin, soit y la variable de Boltzmann classiquement utilisée dans les problèmes de diffusion et donnée par :

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.28})$$

Le résultat suivant a donc été démontré :

$$\frac{m_A}{m_0} = v(y, \eta, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u(y, \eta, \varepsilon) \quad (\text{I.2.29})$$

Le choix des variables les plus adaptées à la résolution du problème dépend des cas considérés. Dans les sections qui suivent, deux cas limites sont étudiés. Le premier consiste à faire tendre l'invariant η vers plus l'infini, c'est à dire à considérer un temps grand devant le temps de dissolution. Cette condition est en particulier automatiquement satisfaite dans le cas d'une dissolution instantanée. Pour cette première étude, la variable de Boltzmann y est parfaitement adaptée, alors que son utilisation ne possède pas d'intérêt majeur dans le cas où la cinétique de dissolution intervient. En effet, dans ces conditions, le problème ne peut se ramener à un système d'équations différentielles ordinaires comme c'est par exemple aussi le cas pour un milieu de dimension finie. Dans le cas de la dissolution non instantanée ($t_d > 0$), la bonne variable d'espace est en fait donnée par :

$$z = 2y\sqrt{\eta} = \frac{x}{\sqrt{D_A t_d}} \quad (\text{I.2.30})$$

Avec pour principales variables z , η et ε , les invariants u et v du problème de diffusion et de dissolution non instantanée (I.2.14-I.2.16) satisfont les équations suivantes, pour tous η et $\tau > 0$:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \eta} = \varepsilon \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ \frac{\partial v}{\partial \eta} = \begin{cases} 0 & \text{si } v = 0 \\ \varepsilon (u - 1) & \text{si } v > 0 \end{cases} \end{cases} \quad (\text{I.2.31})$$

avec la condition aux limites, pour tout $\eta > 0$:

$$u(0, \eta) = 0, \quad (\text{I.2.32})$$

et les conditions initiales, pour tout $z > 0$:

$$u(z, 0) = 1 \text{ et } v(z, 0) = 1. \quad (\text{I.2.33})$$

Le second cas limite étudié est celui où la variable ε tend vers zéro. Cette étude correspond à un matériau possédant une forte quantité initiale de minéral à dissoudre pour une faible concentration d'équilibre en solution.

I.2.3 Cas d'un temps grand devant le temps de dissolution

Lorsque la variable η tend vers l'infini, les solutions u et v du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) ne dépendent plus de cette variable. Il est alors possible de rechercher ces solutions particulières qui sont par hypothèse de la forme :

$$\frac{m_A}{m_0} = v_\eta(y, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u_\eta(y, \varepsilon) \quad (\text{I.2.34})$$

Les fonctions u_η et v_η ne dépendent plus de l'invariant η mais uniquement de la variable y et du paramètre ε . Par la suite, la dépendance par rapport à ce dernier paramètre n'est plus notée. Les fonctions u_η et v_η sont donc **auto-semblables** ou **auto-similaires**, ce qui signifie qu'elles sont constantes sur les courbes :

$$\left\{ x = \gamma \sqrt{D_A t}, \text{ pour tout } \gamma > 0 \right\}$$

Ainsi, la connaissance de la valeur d'une fonction à un instant t_1 et en un point x_1 permet le calcul de sa valeur pour tous les instants suivants t_2 au point x_2 défini par :

$$x_2 = x_1 \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

La propriété d'auto-similarité est très utile car elle permet le passage d'un problème posé sous la forme d'équations aux dérivées partielles vers un problème posé sous la forme d'équations différentielles ordinaires, pour lequel la construction d'une solution analytique est plus évidente. Afin d'exploiter cette propriété, les relations suivantes sont déduites de la définition (I.2.28) de y :

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{D_A t}}, \quad \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{y}{2t}. \quad (\text{I.2.35})$$

Ainsi, les dérivées partielles des fonctions u_η et v_η définies par (I.2.34) vérifient :

$$\frac{\partial u_\eta}{\partial t} = -\frac{y}{2t} u'_\eta(y), \quad \frac{\partial v_\eta}{\partial t} = -\frac{y}{2t} v'_\eta(y), \quad \frac{\partial^2 u_\eta}{\partial x^2} = \frac{1}{4t D_A} u''_\eta(y). \quad (\text{I.2.36})$$

où u'_η et v'_η désignent les dérivées de u_η et v_η par rapport à y . Le système d'équations vérifiées par u_η et v_η est alors déduit des équations (I.2.14-I.2.16) et (I.2.36) sous la forme :

Trouver $u_\eta(y)$ et $v_\eta(y)$, telles que :

$$-2y\epsilon u'_\eta - 2y v'_\eta = \epsilon u''_\eta, \text{ pour tout } y > 0 \quad (\text{I.2.37})$$

$$-2y v'_\eta = \begin{cases} 0 & \text{si } v_\eta = 0 \\ 4\epsilon\eta(u_\eta - 1) & \text{si } v_\eta > 0 \end{cases}, \text{ pour tout } y > 0 \quad (\text{I.2.38})$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u_\eta = 1, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} v_\eta = 1, \quad u_\eta(0) = 0. \quad (\text{I.2.39})$$

Par la suite, un front de dissolution dont la position x_σ dépend du temps est supposé séparer une zone $]0, x_\sigma(t)[$ où tout le minéral a été dissous ($v_\eta = 0$) d'une zone $]x_\sigma(t), +\infty[$ où il est encore présent ($v_\eta > 0$) (voir figure I.2.3). Les fonctions u_η et v_η étant auto-similaires, il existe une constante $\sigma > 0$ donnant la position du front de dissolution en fonction du temps :

$$x_\sigma = 2\sigma\sqrt{D_A t} \quad (\text{I.2.40})$$

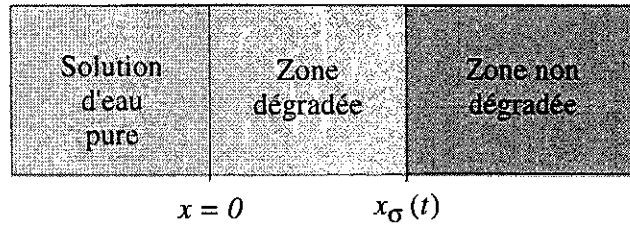


FIG. I.2.3 – Zones dégradée et non dégradée dans le cas de la dissolution instantanée.

En tenant compte de ce résultat, le système (I.2.37-I.2.39) se réécrit sous la forme :

$$\begin{cases} \epsilon u''_\eta + 2y\epsilon u'_\eta + 2y v'_\eta = 0 \\ \eta^{-1}(u''_\eta + 2y u'_\eta) - 4(u_\eta - 1) = 0 \end{cases}, \text{ pour tout } y \text{ tel que } y > \sigma, \quad (\text{I.2.41})$$

$$u''_\eta + 2y u'_\eta = 0, \text{ pour tout } y \text{ tel que } 0 < y < \sigma, \quad (\text{I.2.42})$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u_\eta = 1, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} v_\eta = 1, \quad u_\eta(0) = 0 \quad (\text{I.2.43})$$

Les solutions u_η et v_η peuvent alors être calculées à partir des trois étapes suivantes :

Etape 1 : Solution pour la zone $]0, \sigma[$

Par définition, dans cette zone la fonction v_η est donnée par :

$$v_\eta(y) = 0 \quad (I.2.44)$$

Les équations (I.2.42) et (I.2.43) indiquent que u_η est solution de :

$$\begin{cases} u_\eta'' + 2yu_\eta' = 0 & \text{pour tout } 0 < y < \sigma \\ u_\eta(0) = 0 \\ u_\eta(\sigma) = u_\sigma \end{cases} \quad (I.2.45)$$

avec u_σ indéterminée qui est la valeur de la fonction u_η à l'interface entre les deux zones (*i.e.* pour $y = \sigma$). La solution de (I.2.45) est la fonction u_η donnée sur $]0, \sigma[$ par :

$$u_\eta(y) = u_\sigma \frac{\text{erf}(y)}{\text{erf}(\sigma)} \quad (I.2.46)$$

où $\text{erf}(y)$ est la fonction erreur définie par :

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt$$

Etape 2 : Solution pour la zone $]\sigma, +\infty[$

Lorsque $\eta \rightarrow +\infty$, la deuxième équation de (I.2.41) entraîne, sur $]\sigma, +\infty[$,

$$u_\eta(y) = 1 \quad (I.2.47)$$

Reportant ce résultat dans la première équation de (I.2.41), il vient que v_η satisfait l'équation suivante :

$$v_\eta' = 0, \text{ pour tout } y > \sigma$$

A droite du front, la fonction v_η est donc constante et sa valeur est donnée par la deuxième limite de l'équation (I.2.43). Finalement, sur $]\sigma, +\infty[$, v_η est définie par :

$$v_\eta(y) = 1 \quad (I.2.48)$$

Etape 3 : Raccordement des solutions et calcul de σ

Il s'agit maintenant de raccorder la fonction u_η définie à droite et à gauche de σ et de calculer cette constante. Dans le cas où la fonction u_η est continue, il vient $u_\sigma = 1$.

Il reste à calculer σ , ce qui ne peut pas être fait en raccordant les dérivées de u_η à droite et à gauche de σ car la dérivée de la fonction erreur ne s'annule pas pour des valeurs finies. La solution u_η ne sera donc pas C^1 . Le calcul de σ va se faire en écrivant la conservation

de la masse à la position du front de dissolution définie par $y = \sigma$. Cette méthode est par exemple utilisée par Turcotte et Schubert dans [TS82] page 172 pour un problème similaire de changement de phase appliqué à la thermique.

A gauche de σ , le flux de soluté est donné par la loi de Fick qui s'écrit à l'instant t et au point x_σ sous la forme :

$$D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x_\sigma, t) = D_A \phi \bar{\rho}_A \frac{\partial u_\eta}{\partial y}(\sigma) \frac{\partial y}{\partial x} = \phi \bar{\rho}_A \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \frac{e^{-\sigma^2}}{\text{erf}(\sigma)} \quad (\text{I.2.49})$$

A droite du front, la quantité de constituant solide A disparaissant à l'instant t est donnée par

$$m_0 x'_\sigma(t) = m_0 \sigma \sqrt{\frac{D_A}{t}} \quad (\text{I.2.50})$$

où $x'_\sigma(t)$ représente la vitesse de progression du front de dissolution. La conservation de la masse à la position du front de dissolution à l'instant t s'obtient en égalisant les expressions (I.2.49) et (I.2.50) (voir figure I.2.4). L'inconnue σ est donc solution de :

$$\varepsilon e^{-\sigma^2} - \sqrt{\pi} \sigma \text{erf}(\sigma) = 0 \quad (\text{I.2.51})$$

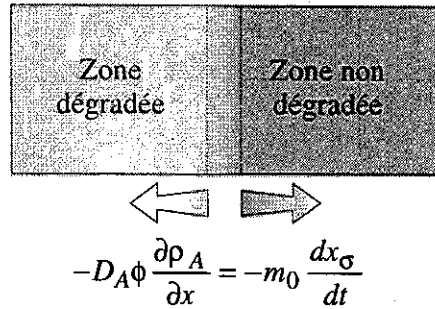


FIG. I.2.4 – Conservation de la masse à la position du front de dissolution.

L'invariant σ repérant la position du front de dissolution ne dépend que du rapport initial des masses en constituant A sous formes de soluté et de solide. Ses valeurs en fonction de cette dernière quantité sont calculées au moyen de la méthode itérative de Newton et représentées sur la figure I.2.5 qui met en évidence un comportement fortement non-linéaire.

La conservation de la masse le long de la discontinuité et traduite par l'égalité entre les expressions (I.2.49) et (I.2.50) peut aussi s'interpréter à partir de la relation de Rankine-Hugoniot satisfaite par la solution faible (*i.e.* sous forme intégrale) w_A de l'équation (I.2.11) [EGH93]. Cette solution faible est une solution au sens de (I.2.11) dans les zones où w_A est régulière et satisfait la relation de Rankine-Hugoniot le long de courbe de discontinuité repérée par $x_\sigma(t)$. Dans notre cas, cette relation s'écrit :

$$x'_\sigma(t)[w_A]_{x_\sigma} = \left[-D_A \frac{\partial F(w_A)}{\partial x} \right]_{x_\sigma} \quad (\text{I.2.52})$$

avec $w_A = \phi \rho_A + m_A$ et $[h]_{x_\sigma} = h(x_\sigma^+) - h(x_\sigma^-)$ qui représente le saut de la fonction h à la traversée de la discontinuité. D'une part la discontinuité de la fonction m_A conduit à :

$$[w_A]_{x_\sigma} = [m_A]_{x_\sigma} = m_0 \quad (\text{I.2.53})$$

D'autre part, la discontinuité de la dérivée de la fonction $F(w_A)$ entraîne :

$$\left[-D_A \frac{\partial F(w_A)}{\partial x} \right]_{x_\sigma} = \left[-D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \right]_{x_\sigma} = D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x_\sigma^-, t) \quad (\text{I.2.54})$$

Les expressions (I.2.53) et (I.2.54) des sauts permettent alors de retrouver la relation (I.2.51). L'utilisation d'une méthode numérique telle que la méthode des volumes finis qui assure une convergence vers une solution faible est donc essentielle pour satisfaire la conservation de la masse à la position du front de dissolution.

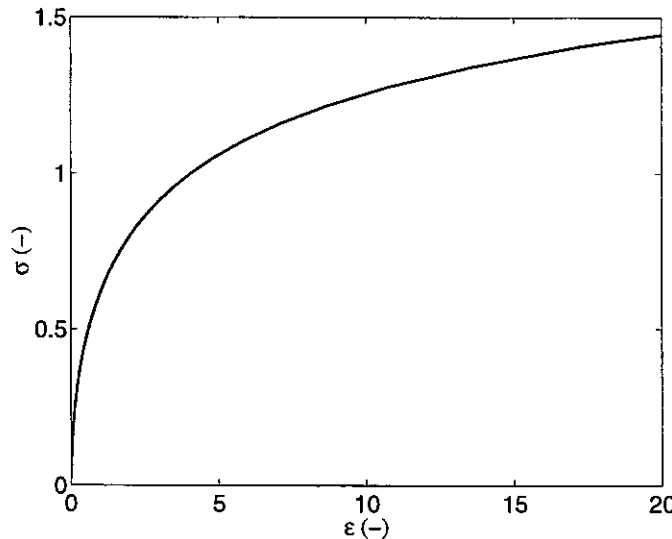


FIG. I.2.5 – Valeurs de σ en fonction de ε d'après l'équation (I.2.51).

En conclusion, le cas d'un temps grand devant le temps de dissolution a été résolu analytiquement, et les solutions u_η et v_η peuvent être calculées par :

$$\begin{cases} \forall 0 < y < \sigma, & u_\eta(y) = \frac{\text{erf}(y)}{\text{erf}(\sigma)} \\ \forall 0 < y < \sigma, & v_\eta(y) = 0 \\ \forall y > \sigma, & u_\eta(y) = 1 \\ \forall y > \sigma, & v_\eta(y) = 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.55})$$

avec y défini par (I.2.28) et σ solution de (I.2.51).

La solution (I.2.55) est valide pour un temps de dissolution petit devant le temps ε et pour toutes valeurs (strictement positives) de ε . En particulier, dans le cas d'une dissolution instantanée, le temps de dissolution t_d est nul et la solution (I.2.55) est une solution exacte pour tous les temps. Dans le cas contraire, pour un temps de dissolution non nul, la solution analytique (I.2.55) constitue une solution approchée du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) pour des valeurs de η grandes. Il est intéressant de noter, que pour une dissolution non instantanée, le front de dissolution se raidit pour des temps grands devant le temps de dissolution. A cette échelle de temps, l'effet de la cinétique est moins marqué et les solutions retrouvent un comportement en racine carrée du temps.

Un autre cas peut être étudié analytiquement. Il s'agit d'un matériau possédant une forte quantité de minéral susceptible de se dissoudre alors que la concentration d'équilibre en solution est faible. Cette étude consiste à faire tendre ε vers zéro.

I.2.4 Cas d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide

Dans cette partie, le temps caractéristique de dissolution t_d est supposé non nul. De fait, les solutions analytiques mises en évidence par la suite ne sont plus auto-similaires et il devient préférable d'utiliser la variable z introduite par (I.2.30) plutôt que la variable de Boltzmann précédemment employée. Avec cette variable et les variables η et ε , le problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) a été réécrit sous la forme (I.2.31-I.2.33). La deuxième équation du système (I.2.31) montre alors que, du fait de la présence de la cinétique, la masse de solide au bord du matériau où la concentration en soluté est nulle n'est pas instantanément dissoute. Ce phénomène est à l'origine d'un effet de bord qui joue un rôle sur la solution analytique décrite par la suite.

I.2.4.1 Effet de bord

Dans le cas du problème général avec cinétique de dissolution du premier ordre, un certain temps est nécessaire à la dissolution de la phase solide au bord du matériau où la concentration en constituant A en solution est supposée nulle. Ce temps peut être déterminé explicitement par la deuxième équation du système (I.2.31) :

$$\frac{\partial v}{\partial \eta} = \varepsilon(u - 1) \quad (\text{I.2.56})$$

La concentration en soluté étant nulle au bord, la concentration en phase solide y est donnée par :

$$v = 1 - \eta\varepsilon \quad (\text{I.2.57})$$

Le temps nécessaire à la dissolution de la phase solide en contact avec la solution agressive vérifie donc :

$$\eta = \frac{1}{\varepsilon} \leftrightarrow t = \frac{t_d}{\varepsilon}. \quad (\text{I.2.58})$$

Ainsi, pour un temps supérieur à t_d/ε , il apparaît un front de dissolution dans le matériau qui délimite une zone complètement dégradée d'une zone où le minéral est encore présent. Les concentrations en soluté et en phase solide pour le temps t_d/ε ne sont pas uniformes mais peuvent être déduites par résolution de l'équation de diffusion linéaire satisfaite par la concentration normalisée en soluté u pour un temps inférieur à t_d/ε . Cette équation est donnée par (I.2.31) sous la forme, pour tout $t \in (0, t_d/\varepsilon)$ et pour tout $z > 0$:

$$\frac{\partial u}{\partial \eta} + (u - 1) - \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I.2.59})$$

avec la condition initiale donnée par (I.2.33), pour tout $z > 0$

$$u(z, 0) = 1, \quad (\text{I.2.60})$$

et la condition aux limites donnée par (I.2.32), pour tout $\eta > 0$

$$u(0, \eta) = 0. \quad (\text{I.2.61})$$

Le système d'équations (I.2.59-I.2.61) peut être résolu par application de la transformation de Laplace (voir [CJ59]). L'équation différentielle qui en résulte s'écrit alors, pour tous $p > 0$ et $z > 0$:

$$q^2 \bar{u} - \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial z^2} = 1 + \frac{1}{p} \quad (\text{I.2.62})$$

et pour tout $p > 0$:

$$\bar{u}(0, p) = 0 \quad (\text{I.2.63})$$

avec $q^2 = p + 1$ et $\bar{u}$ la transformée de Laplace de u définie par :

$$\bar{u}(z, p) = \int_0^{+\infty} e^{-p\eta} u(z, \eta) d\eta \quad (\text{I.2.64})$$

La solution bornée des équations (I.2.62) et (I.2.63) est alors donnée par :

$$\bar{u}(z, p) = -\frac{1+p}{pq^2} (e^{-qz} - 1) = \frac{1}{p} - \frac{1}{p} e^{-qz} \quad (\text{I.2.65})$$

Il vient alors par transformation de Laplace inverse :

$$u(z, \eta) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \left[e^{-z} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\eta}} - \sqrt{\eta}\right) + e^z \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\eta}} + \sqrt{\eta}\right) \right] \quad (\text{I.2.66})$$

Pour tout $t < t_d/\varepsilon$, la concentration normalisée v est strictement positive et peut être calculée à partir de la cinétique de dissolution sous la forme :

$$v(z, \eta, \varepsilon) = 1 + \varepsilon \int_0^\eta (u(z, s) - 1) ds \quad (\text{I.2.67})$$

Introduisant l'expression (I.2.66) de u dans l'équation (I.2.67), la concentration en phase solide est donnée par :

$$v(z, \eta, \varepsilon) = 1 - \cosh(z)\varepsilon\eta + \frac{\varepsilon}{2} \int_0^\eta \left[e^{-z} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{s}} - \sqrt{s}\right) + e^z \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{s}} + \sqrt{s}\right) \right] ds \quad (\text{I.2.68})$$

Le temps nécessaire à la dissolution du minéral en contact avec la solution de concentration nulle correspond à une valeur de η égale à $1/\varepsilon$. Les profils en concentration en soluté et en phase solide à cet instant sont alors donnés par :

$$u(z, \varepsilon^{-1}) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2} \sqrt{\varepsilon} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2} \sqrt{\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad (\text{I.2.69})$$

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) = 1 - \cosh(z) + \frac{\varepsilon}{2} \int_0^{\varepsilon^{-1}} \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{s}} - \sqrt{s} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{s}} + \sqrt{s} \right) \right] ds \quad (\text{I.2.70})$$

Le cas limite étudié dans cette section est celui d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide. Cette hypothèse implique une faible valeur du paramètre ε qui autorise une approximation de la fonction u donnée par (I.2.69) sous la forme :

$$u(z, \varepsilon^{-1}) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\simeq} 1 - \cosh(z) + \sinh(z) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.71})$$

Etudions maintenant le comportement de la fonction v au même instant lorsque le paramètre ε tend vers zéro. L'expression (I.2.70) de fonction v se réécrit, par changement de variable dans les intégrales,

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) = 1 - \cosh(z) + \frac{1}{2} \int_0^1 \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z\sqrt{\varepsilon}}{2\sqrt{s}} - \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z\sqrt{\varepsilon}}{2\sqrt{s}} + \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right] ds \quad (\text{I.2.72})$$

Utilisant le comportement asymptotique des fonctions erreurs intervenant dans (I.2.72) lorsque ε tend vers zéro, le membre de droite de cette dernière équation peut être approché par :

$$1 - \cosh(z) + \sinh(z) \int_0^1 \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{s}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) ds = 1 - \cosh(z) + \sinh(z) \left[\left(1 - \frac{\varepsilon}{2} \right) \operatorname{erf}(\varepsilon^{-1/2}) - e^{-1/\varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \right]$$

Finalement, quand ε tend vers zéro, il vient à nouveau² :

$$v(z, \varepsilon^{-1}, \varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\simeq} 1 - \cosh(z) + \sinh(z) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.73})$$

Il a donc été montré qu'en présence d'une cinétique de dissolution du premier ordre, un temps t_d/ε était nécessaire à la dissolution de la phase solide au bord du matériau. En outre, à cet instant et pour une faible valeur de ε , les profils des concentrations en soluté et en phase solide sont de la forme $1 - e^{-z}$.

2. Cette expression peut aussi être obtenue en utilisant le comportement de $u(z, \varepsilon^{-1})$ donné par (I.2.71) quand ε tend vers zéro. Introduisant son expression dans la cinétique de dissolution (I.2.56), il vient : $v = 1 - \eta \varepsilon e^{-z}$. L'équation (I.2.73) est alors déduite de la relation $\eta \varepsilon = 1$.

I.2.4.2 Propagation d'un front

L'expression simple (I.2.73) du profil en concentration en phase solide à la fin de l'effet de bord et quand ε tend vers zéro est utilisée dans cette partie pour la construction d'une solution analytique. Introduisons une nouvelle variable notée τ et définie par :

$$\tau = \eta\varepsilon \quad (I.2.74)$$

Cette nouvelle variable de temps τ permet un repérage direct du temps nécessaire à la dissolution du minéral en contact avec la solution environnante de concentration nulle (voir figure I.2.6). Pour $\tau < 1$, les solutions du système d'équations (I.2.31-I.2.33) sont données par les équations (I.2.66) et (I.2.68). Pour $\tau = 1$, le minéral présent au contact de la solution environnante est complètement dissous et la concentration en phase solide, lorsque $\varepsilon \ll 1$, est donnée par l'expression (I.2.73). Enfin, pour $\tau > 1$, un front de dissolution progresse dans le matériau et sépare une zone complètement dissoute d'une zone où le minéral est encore présent bien que partiellement dégradé.

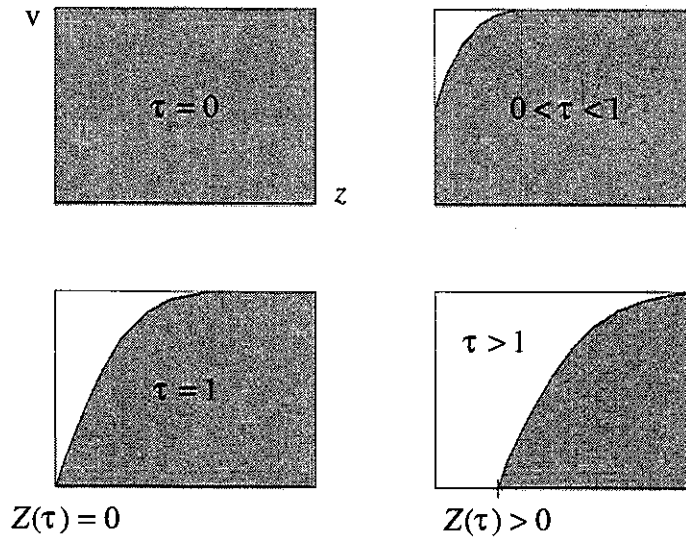


FIG. I.2.6 – Position du front de dissolution en fonction de la variable τ dans le cas de la dissolution non instantanée.

Soient une nouvelle fois u et v les invariants solutions du système (I.2.14-I.2.16) telles que

$$\frac{m_A}{m_0} = v(z, \tau, \varepsilon) \quad \frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u(z, \tau, \varepsilon) \quad (I.2.75)$$

La suite de cette section propose, pour $\tau > 1$ et $\varepsilon \ll 1$, une expression analytique des solutions u et v ainsi que de l'évolution du front de dissolution. La variable τ étant égale au produit $\eta\varepsilon$, une conséquence directe des deux inégalités précédentes est :

$$\eta \gg 1. \quad (I.2.76)$$

La solution proposée par la suite est donc donnée implicitement pour un temps grand devant le temps de dissolution, qui est la même hypothèse que celle utilisée dans la section précédente. Cependant, l'hypothèse d'une faible valeur de ε permet d'obtenir une solution analytique présentant un front de dissolution moins raide que celui de la solution analytique précédente et qui se révélera en meilleur accord avec la solution numérique pour des plus faibles valeurs de η .

La nouvelle variable τ définie par (I.2.74) est introduite dans le système d'équations (I.2.31-I.2.33) pour donner le système d'équations satisfait pas les fonctions u et v de (I.2.75) :

pour tous $\tau > 0$ et $z > 0$ où $v = 0$,

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad (\text{I.2.77})$$

pour tous $\tau > 0$ et $z > 0$ où $v > 0$,

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} + (u - 1) = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} = u - 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.78})$$

$$\text{pour tout } z > 0, \quad u(z, 0, \varepsilon) = 1, \quad v(z, 0, \varepsilon) = 1 \quad (\text{I.2.79})$$

$$\text{pour tout } \tau \geq 0, \quad u(0, \tau, \varepsilon) = 0 \quad (\text{I.2.80})$$

La quantité de masse à dissoudre étant par hypothèse importante devant la masse de constituant A en solution, la variation de concentration en soluté doit être négligeable devant les flux diffusifs en phase liquide. Cette hypothèse peut être justifiée en introduisant dans les équations (I.2.77) et (I.2.78) des nouvelles grandeurs $\bar{\tau} = \tau/\tau^*$ et $\bar{z} = z/z^*$ d'ordre un. Les variables τ^* et z^* sont alors les jauges associées aux variables τ et z . Une condition permettant de négliger la dérivée en τ du u devant sa dérivée seconde en espace dans les équations de diffusion (I.2.77) et (I.2.78) s'écrit alors :

$$\frac{\varepsilon z^{*2}}{\tau^*} \ll 1 \quad (\text{I.2.81})$$

Toujours du fait de la faible valeur supposée de ε , la variation de concentration en constituant A en solution doit être négligeable devant la variation de concentration en phase solide. Cette simplification revient à négliger la dérivée en τ de u dans la première équation de (I.2.78) devant le terme source de dissolution $u - 1$. Une condition permettant cette simplification est donnée par :

$$\frac{\varepsilon}{\tau^*} = \frac{1}{\eta^*} \ll 1 \quad (\text{I.2.82})$$

avec η^* la jauge associée à la variable η . Cette dernière condition est donc automatiquement satisfaite d'après le résultat (I.2.76). La première condition (I.2.81) est pour l'instant admise, et il est montré à la fin de cette section, que l'hypothèse d'une faible valeur du paramètre ε assure aussi automatiquement sa validité.

Soient, pour $\tau > 1$, u_ε et v_ε les fonctions des variables z et τ qui sont les limites de u et v lorsque ε tend vers zéro. En outre, la position du front de dissolution est supposée repérée par la fonction $Z(\tau)$ qui dépend du temps par l'intermédiaire de τ . Pour $\tau > 1$, cette fonction sépare une zone $]0, Z(\tau)[$ telle que $v_\varepsilon = 0$, d'une zone $]Z(\tau), +\infty[$ où $v_\varepsilon > 0$. Les conditions (I.2.81) et (I.2.82) étant supposées vérifiées, les fonctions u_ε et v_ε satisfont alors :

pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$,

$$\frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I.2.83})$$

pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$,

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = u_\varepsilon - 1 \\ \frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} = u_\varepsilon - 1 \end{cases} \quad (\text{I.2.84})$$

$$\text{pour tout } z \geq 0, \quad v_\varepsilon(z, 1) = 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.85})$$

$$\text{pour tout } \tau \geq 1, \quad u_\varepsilon(0, \tau) = 0. \quad (\text{I.2.86})$$

Comme pour le cas précédent d'un temps grand devant le temps de dissolution, trois étapes permettent d'identifier les solutions u_ε et v_ε .

Etape 1 : Solution pour la zone $]0, Z(\tau)[$

Par définition, la fonction v_ε satisfait dans cette zone, pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = 0. \quad (\text{I.2.87})$$

D'après (I.2.83) et (I.2.86), u_ε vérifie, pour tout $\tau > 1$:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} = 0 & \text{pour tout } 0 < z < Z(\tau) \\ u_\varepsilon(Z(\tau), \tau) = u_Z(\tau) \\ u_\varepsilon(0, \tau) = 0, \end{cases} \quad (\text{I.2.88})$$

avec u_Z valeur de u_ε à l'interface des deux zones $v_\varepsilon = 0$ et $v_\varepsilon > 0$ et qui dépend de la variable τ . Finalement, d'après (I.2.88), u_ε est donné par, pour tous $\tau > 1$ et $0 < z < Z(\tau)$:

$$u_\varepsilon(z, \tau) = u_Z(\tau) \frac{z}{Z(\tau)}. \quad (\text{I.2.89})$$

Etape 2 : Solution pour la zone $]Z(\tau), +\infty[$

D'après (I.2.84) et (I.2.85), u_ε vérifie, pour tout $\tau > 1$:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial z^2} - u_\varepsilon = -1 & \text{pour tout } z > Z(\tau), \\ u_\varepsilon(Z(\tau), \tau) = u_Z(\tau). \end{cases} \quad (\text{I.2.90})$$

La solution bornée de (I.2.90) est donnée par, pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$u_\varepsilon(z, \tau) = (u_Z(\tau) - 1)e^{-(z-Z(\tau))} + 1. \quad (\text{I.2.91})$$

D'après (I.2.84) et (I.2.85), la fonction v_ε est quant à elle solution de, pour tout $z > Z(\tau)$:

$$\begin{cases} \frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} = u_\varepsilon - 1 & \text{pour tout } \tau > 1, \\ v_\varepsilon(z, 1) = 1 - e^{-z}. \end{cases} \quad (\text{I.2.92})$$

Le système (I.2.92) fournit alors une expression sous forme intégrale de v_ε , pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = \int_1^\tau (u_Z(r) - 1)e^{-(z-Z(r))} dr + 1 - e^{-z} \quad (\text{I.2.93})$$

Etape 3: Raccordement des solutions

Par construction, la fonction u_ε est continue au point $z = Z(\tau)$ qui repère la position du front de dissolution. Supposons qu'il en soit de même pour sa dérivée par rapport à la variable d'espace z au même point $z = Z(\tau)$, alors les relations (I.2.89) et (I.2.91) permettent l'expression de $u_z(\tau)$ en fonction de $Z(\tau)$ sous la forme:

$$u_z(\tau) = \frac{Z(\tau)}{1 + Z(\tau)} \quad (\text{I.2.94})$$

Cette expression est introduite dans l'équation (I.2.93) pour donner, pour tous $\tau > 1$ et $z > Z(\tau)$:

$$v_\varepsilon(z, \tau) = 1 - e^{-z} - \int_1^\tau \frac{e^{-(z-Z(r))}}{1 + Z(r)} dr \quad (\text{I.2.95})$$

Le raccordement de la fonction v_ε en $Z(\tau)$ permet alors d'écrire, pour tout $\tau > 1$:

$$e^{Z(\tau)} - 1 - \int_1^\tau \frac{e^{Z(r)}}{1 + Z(r)} dr = 0 \quad (\text{I.2.96})$$

Supposant aussi que la dérivée convective de v_ε en suivant le front de dissolution est continue, l'équation précédente est dérivée par rapport à τ pour donner³, pour tout $\tau > 1$:

$$Z'(\tau) e^{Z(\tau)} - \frac{e^{Z(\tau)}}{1 + Z(\tau)} = 0 \quad (\text{I.2.97})$$

3. Notons que cette dernière équation est en fait la relation d'Hadamard qui peut être appliquée ici car la fonction v_ε est continue au point $z = Z(\tau)$ alors que ses dérivées partielles y sont discontinues. Cette relation s'écrit plus généralement sous la forme:

$$\left[\frac{\partial v_\varepsilon}{\partial \tau} \right]_{Z(\tau)} = -Z'(\tau) \left[\frac{\partial v_\varepsilon}{\partial z} \right]_{Z(\tau)}$$

Finalement, l'équation (I.2.97) implique que la position du front de dissolution $Z(\tau)$ est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\begin{cases} Z'(\tau)(Z(\tau) + 1) = 1 & \text{pour tout } \tau > 1 \\ Z(1) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.2.98})$$

dont la solution est donnée par :

$$Z(\tau) = \sqrt{2\tau - 1} - 1 \quad (\text{I.2.99})$$

Cette expression de la position du front de dissolution permet de vérifier que l'hypothèse (I.2.81) est automatiquement satisfaite lorsque $\varepsilon \ll 1$. En effet, utilisant $Z(\tau)$ comme jauge z^* intervenant dans (I.2.81) et τ pour sa propre jauge, le membre de gauche de (I.2.81) se majore, pour $\tau > 1$, par :

$$\varepsilon \frac{Z^2(\tau)}{\tau} \leq 2\varepsilon$$

La condition (I.2.81) est alors vérifiée puisque $\varepsilon \ll 1$, et les expressions analytiques de u_ε et v_ε peuvent être déduites des relations (I.2.87), (I.2.89), (I.2.91), (I.2.93), (I.2.94), (I.2.96) et (I.2.99). En résumé, lorsque la masse initiale de constituant A en phase solide est grande devant la masse initiale de soluté (*i.e.* $\varepsilon \ll 1$), les solutions du problème (I.2.14-I.2.16) peuvent être approchées par les expressions analytiques suivantes de u_ε et v_ε :

$$\forall \tau > 1, \quad \begin{cases} \forall 0 < z < Z(\tau), & u_\varepsilon(z, \tau) = \frac{z}{\sqrt{2\tau - 1}} \\ \forall 0 < z < Z(\tau), & v_\varepsilon(z, \tau) = 0 \\ \forall z > Z(\tau), & u_\varepsilon(z, \tau) = 1 - \frac{e^{-(z-Z(\tau))}}{\sqrt{2\tau - 1}} \\ \forall z > Z(\tau), & v_\varepsilon(z, \tau) = 1 - e^{-(z-Z(\tau))} \end{cases} \quad (\text{I.2.100})$$

avec z et τ définis respectivement par (I.2.30) et (I.2.74) et $Z(\tau)$ donné par (I.2.99).

Notons que les solutions ainsi obtenues vérifient la propriété de propagation à vitesse infinie propre par exemple à l'équation de la chaleur. En effet, pour un temps τ strictement plus grand que un, la fonction $Z(\tau)$ est strictement positive et donc le terme $\exp(-(z - Z(\tau)))$ est non nul pour tous les $z > Z(\tau)$. Cette propriété n'apparaissait pas dans le cas d'un temps grand devant le temps de dissolution du fait de la vitesse de propagation finie du front de dissolution.

Les deux sections suivantes comparent les solutions analytiques présentées précédemment aux solutions approchées obtenues par la méthode des volumes finis décrite dans le chapitre I.4. Cette comparaison permet en particulier une validation de la résolution numérique mise en œuvre et une étude de l'influence des discrétisations en temps et en espace sur la qualité de l'approximation numérique.

I.2.5 Comparaison numérique-analytique pour une dissolution instantanée

D'une part, la version implicite (I.4.25) du schéma numérique de volume finis introduite dans le chapitre I.4 a été programmée. Afin de procéder à une comparaison avec les solutions analytiques, une condition aux limites de type Dirichlet (*i.e.* $u = 0$) a été prise en compte au bord $x = 0$. La propriété de milieu semi-infini utilisée pour la construction des solutions analytiques ne pouvant pas être reproduite numériquement, le domaine unidimensionnel de calcul comporte un autre bord situé en $x = L$. Une condition aux limites de type Neumann (*i.e.* $\partial u / \partial x = 0$) est imposée à cette extrémité.

- Dans le cas de la dissolution instantanée ($t_d = 0$), le front de dissolution progresse à vitesse finie dans le matériau. La longueur L du domaine de calcul a donc été choisie de sorte que, pour les résultats qui suivent, le bord $x = L$ ne soit pas atteint par le front de dissolution. La condition aux limites de Neumann utilisée traduit alors exactement le cas d'un milieu infini.
- Dans le cas d'une dissolution non-instantanée ($t_d > 0$), les concentrations en soluté et en phase solide diffusent instantanément dans le milieu poreux. La longueur du domaine de calcul a donc été fixée de sorte que, pour les calculs qui suivent, ces concentrations ne soient pas numériquement modifiées de leur valeur initiale respective au bord $x = L$. La condition aux limites de flux nul traduit alors le fait que le flux de soluté est négligeable au bord $x = L$.

La connaissance d'une solution analytique exacte dans le cas de la dissolution instantanée est utilisée pour étudier l'influence des discrétisations en temps et en espace sur la qualité de l'approximation numérique. Cette étude est réalisée pour un rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et solide (*i.e.* ε) de 1 et un coefficient de diffusion effectif D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

Dans un premier temps, le pas de temps dt est fixé à une valeur de 10^{-4} s . Il est montré par la suite que cette valeur assure la convergence en pas de temps du schéma numérique. L'étude de la convergence en pas d'espace de la solution numérique vers la solution analytique donnée par (I.2.55) est alors entreprise. Les résultats de ces calculs sont donnés sur la figure I.2.7 pour la concentration normalisée en phase solide (v) et sur la figure I.2.8 pour la concentration normalisée en soluté (u). Ces figures représentent la concentration v (resp. u) obtenue numériquement pour différentes valeurs du pas d'espace dx et la solution analytique v (resp. u) donnée par (I.2.55) en fonction de l'invariant y défini par (I.2.28). Du fait du caractère auto-similaire des fonctions u et v , les solutions numériques ont été obtenues à partir d'un temps (arbitrairement) choisi égal à 1 s.

Les résultats numériques montrent que, même pour des pas d'espace grossiers, le profil analytique en concentration normalisée en soluté reste bien approché (voir figure I.2.8). La concentration normalisée en phase solide obtenue numériquement est quant à elle plus sensible à la discrétisation en espace (voir figure I.2.7). Cependant, même si le front de dissolution numérique n'est pas parfaitement raide pour un pas d'espace grossier, la méthode des volumes

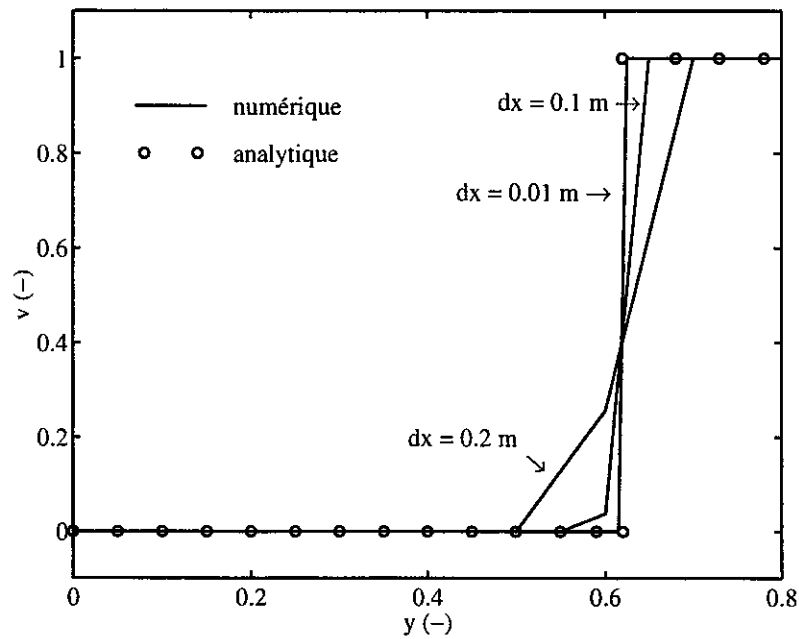


FIG. I.2.7 – Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

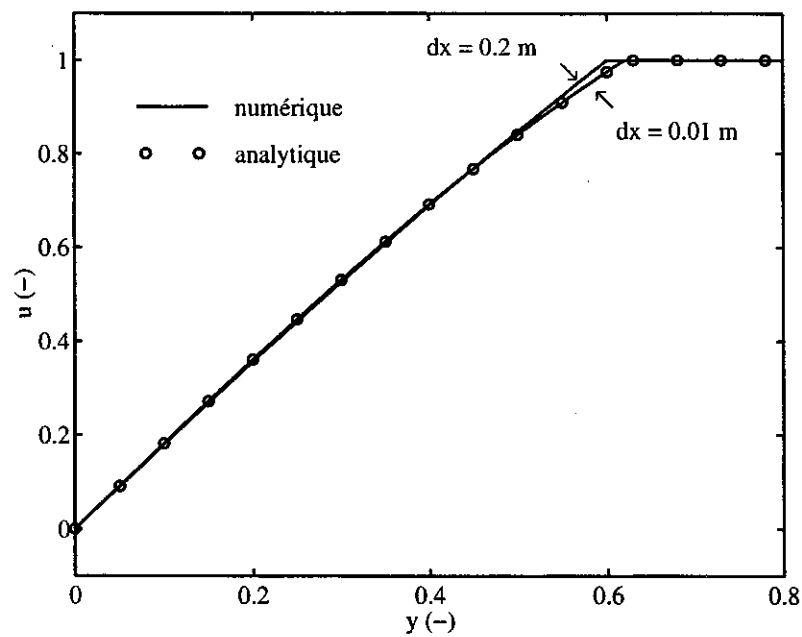


FIG. I.2.8 – Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

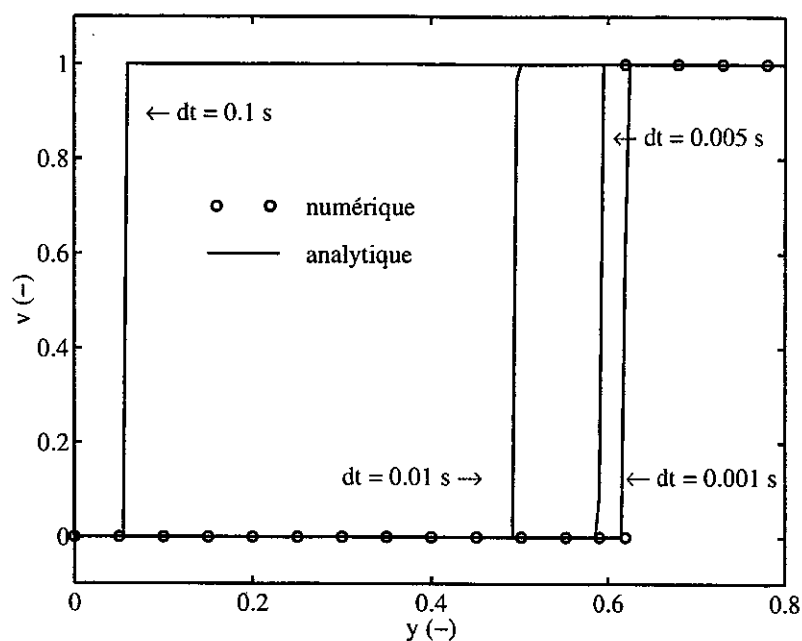


FIG. I.2.9 – Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

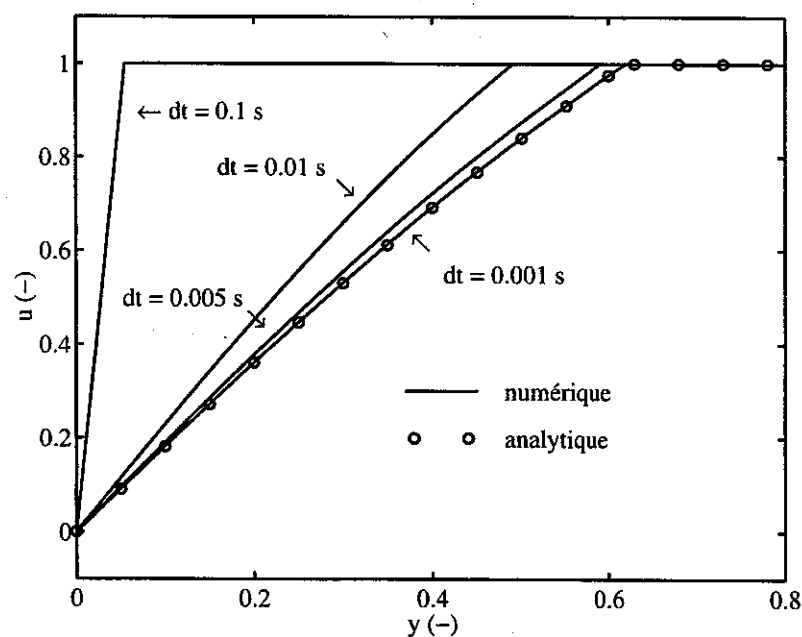


FIG. I.2.10 – Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$.

finis assure un assez bon positionnement de ce dernier. En conclusion, une valeur du pas d'espace dx de 10^{-2} m permet une bonne convergence en espace du schéma numérique de volumes finis utilisé. Cette valeur est utilisée dans le paragraphe suivant pour étudier les effets de la discrétisation en temps sur la qualité de l'approximation numérique.

Les valeurs des paramètres ε et D_A sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude précédente. Les effets de différentes valeurs de pas de temps dt sur les solutions numériques approchées v et u sont mis en évidence sur les figures I.2.9 et I.2.10. Les concentrations normalisées v et u sont une nouvelle fois représentées avec les solutions analytiques données par (I.2.55) en fonction de l'invariant y correspondant à un temps de 1 s. Les figures I.2.9 et I.2.10 montrent une sensibilité importante de l'approximation numérique au pas de temps utilisé. En particulier, une valeur trop grande de ce dernier peut conduire à un mauvais positionnement du front de dissolution et donc à des erreurs importantes sur les concentrations en soluté et en phase solide.

En conclusion de l'exemple traité, un pas d'espace de 10^{-2} m et un pas de temps de moins de 10^{-3} s sont nécessaires à une bonne convergence du schéma numérique vers la solution exacte du problème de diffusion et dissolution instantanée. Ces valeurs peuvent être utilisées pour comparer les solutions numérique et analytique pour différentes valeurs du rapport initial des masses de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε). Cette comparaison est présentée sur les figures I.2.11 et I.2.12 où les concentrations normalisées en phase solide et en soluté sont tracées en fonction de la variable y correspondant à un temps de 1 s. La qualité de l'approximation numérique est une nouvelle fois observée ainsi que les effets du rapport des masses initiales de constituant A en solution et sous forme solide sur la vitesse de progression du front de dissolution.

La solution analytique (I.2.55) peut aussi être utilisée dans le cas d'une dissolution non instantanée. Elle constitue alors une bonne approximation de la solution exacte du problème lorsque le temps est grand devant le temps de dissolution (*i.e.* $\eta \gg 1$). La validité de cette hypothèse peut être vérifiée à partir de la solution numérique comme le montrent la figure I.2.13 pour la concentration normalisée en phase solide et la figure I.2.14 pour la concentration normalisée en soluté. Sur ces figures, la concentration v (resp. u) obtenue numériquement pour différentes valeurs de η et la solution analytique associée ont été représentées en fonction de la variable de Boltzmann y . Les calculs numériques ont été réalisés avec les paramètres suivants : $\varepsilon = 0.1$, $D_A = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $t_d = 0.1 \text{ s}$. Les différentes valeurs de η des figures I.2.13 et I.2.14 correspondent à différentes valeurs du temps. Ces figures montrent comment la solution du problème de diffusion avec cinétique de dissolution d'ordre un tend vers la solution analytique avec front raide pour des temps grands. Cette convergence est assez rapide pour la concentration en soluté (voir figure I.2.14) mais plus lente pour la concentration en phase solide (voir figure I.2.13). De fait, même en présence d'une cinétique de dissolution d'ordre un, le front de dissolution se raidit et évolue en racine carrée du temps lorsque le temps est grand devant le temps de dissolution. Ce résultat indique que l'observation d'un front de dissolution raide en phase solide n'est pas nécessairement le résultat d'une dissolution instantanée.

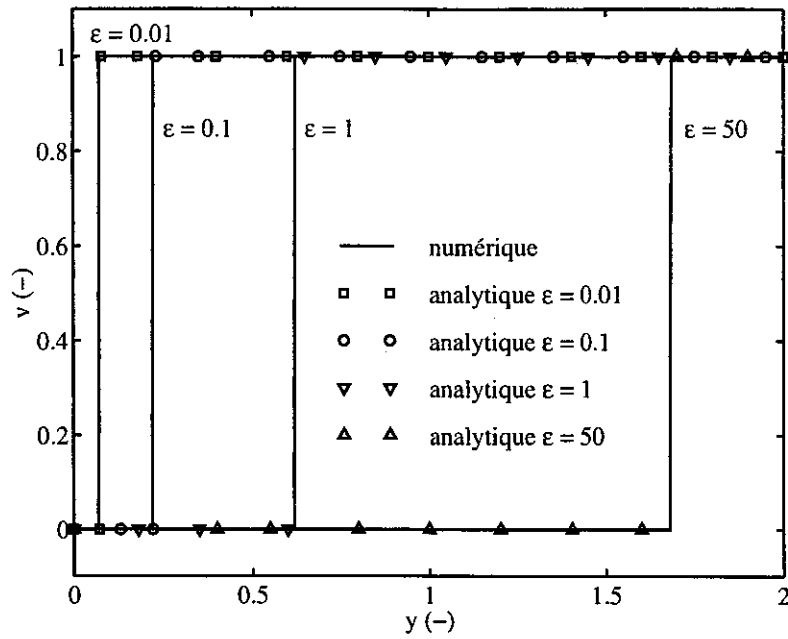


FIG. I.2.11 – Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en phase solide pour différentes valeurs de ε .

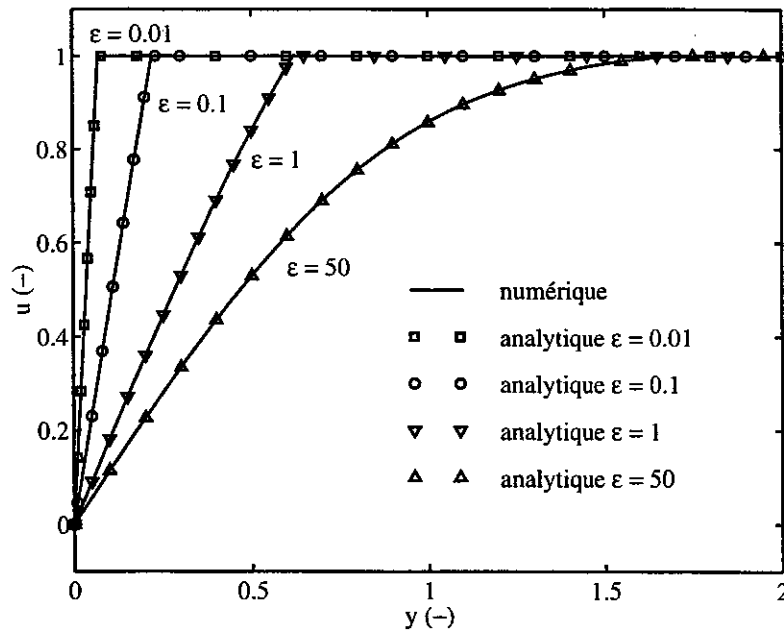


FIG. I.2.12 – Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en soluté pour différentes valeurs de ε .

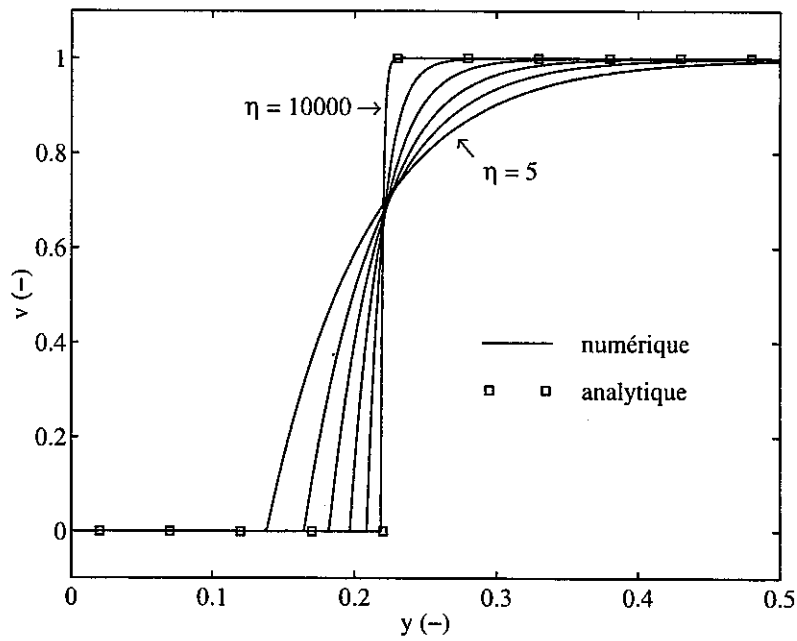


FIG. I.2.13 – Comparaison numérique-analytique pour $\eta = 5, 10, 20, 50, 200$ et 10000 sur la concentration en phase solide pour $\varepsilon = 0.1$.

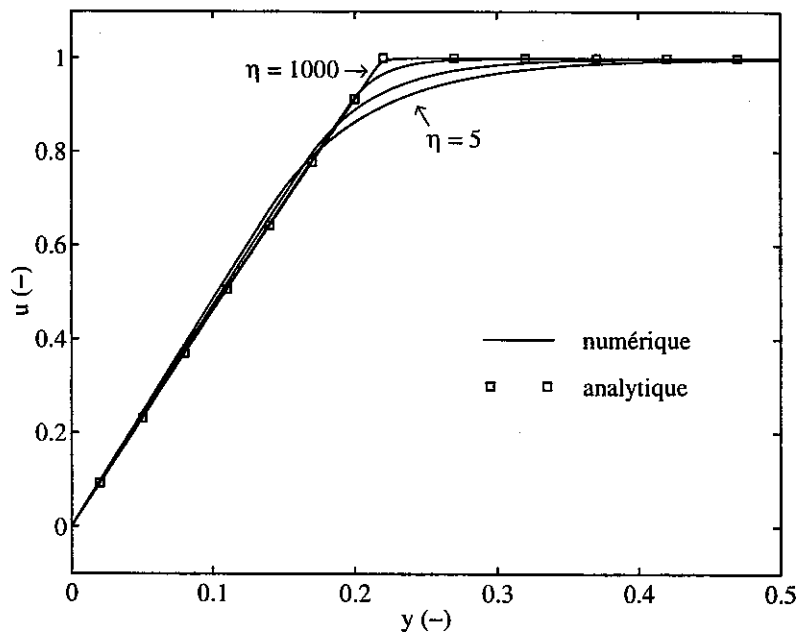


FIG. I.2.14 – Comparaison numérique-analytique $\eta = 5, 10, 50$ et 1000 sur la concentration en soluté pour $\varepsilon = 0.1$.

I.2.6 Comparaison numérique-analytique pour un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide

I.2.6.1 Etude de l'effet de bord

Avant de procéder à une comparaison entre la solution analytique donnée par l'expression (I.2.100) et la solution numérique du schéma de volumes finis, il convient de vérifier les expressions des solutions analytiques obtenues pour $\tau = \eta\varepsilon \leq 1$. En effet, en présence d'une cinétique de dissolution, la section I.2.4.1 a montré que le temps donné par $\eta\varepsilon = 1$ correspond au temps nécessaire à la dissolution du minéral au bord du matériau en contact avec la solution de concentration nulle. Les solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée associées à cet effet de bord sont données par les équations (I.2.66) pour u et (I.2.68) pour v . Fixons $\tau = 1$ pour étudier l'effet du rapport des masses initiales de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε) sur les profils en concentration en soluté et phase solide au moment où le front de dissolution pénètre dans le matériau. A cet instant, les concentrations normalisées en constituant A en solution et en phase solide sont données par les expressions (I.2.69) et (I.2.70). La première de ces expressions peut être estimée directement, alors que la présence des intégrales dans la seconde empêche son évaluation directe. Le calcul des intégrales intervenant dans l'expression de la concentration en phase solide v a donc été effectué à partir du logiciel MAPLE. La méthode d'intégration numérique utilisée par ce logiciel est celle dite de Clenshaw-Curtis (voir [PTVF92] page 196 Clenshaw-Curtis quadrature).

Le calcul des solutions numériques à partir du schéma de volumes finis a été réalisé pour un coefficient de diffusion D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$, un temps de dissolution de 0.1 s et différentes valeurs de ε . Le temps final de calcul est donné par $t = t_d/\varepsilon$. La comparaison entre les solutions obtenues à partir du schéma numérique de volumes finis et les expressions analytiques (I.2.69) et (I.2.70) est présentée sur la figure I.2.15 pour la concentration en phase solide et I.2.16 pour la concentration en soluté. Sur ces figures, les concentrations sont données en fonction de la variable z définie par (I.2.30) et pour différentes valeurs du paramètre ε .

Les figures I.2.15 et I.2.16 montrent que le schéma numérique de volumes finis redonne avec précision les mêmes profils en concentration normalisée que ceux déduits des expressions (I.2.69) et (I.2.70). Il est aussi possible d'observer le comportement des solutions (analytiques comme numériques) pour des faibles valeurs du paramètre ε . Ce comportement est bien celui attendu en $1 - e^{-z}$, cette fonction étant aussi représentée sur les figures I.2.15 et I.2.16. Ce résultat indique que le comportement en $1 - e^{-z}$ de v exploité dans la construction de la solution analytique (I.2.100) pour $\tau > 1$ peut être considéré comme précis pour des valeurs de $\varepsilon \leq 0.01$. Pour de telles valeurs de ε , il est maintenant intéressant de comparer la solution analytique (I.2.100) avec la solution numérique obtenue par le schéma de volumes finis.

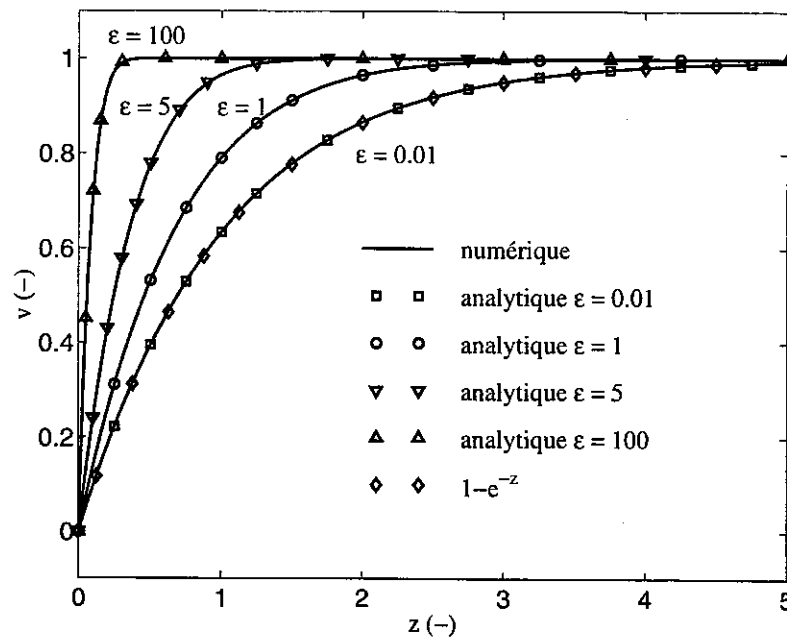


FIG. I.2.15 – Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en phase solide à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ϵ .

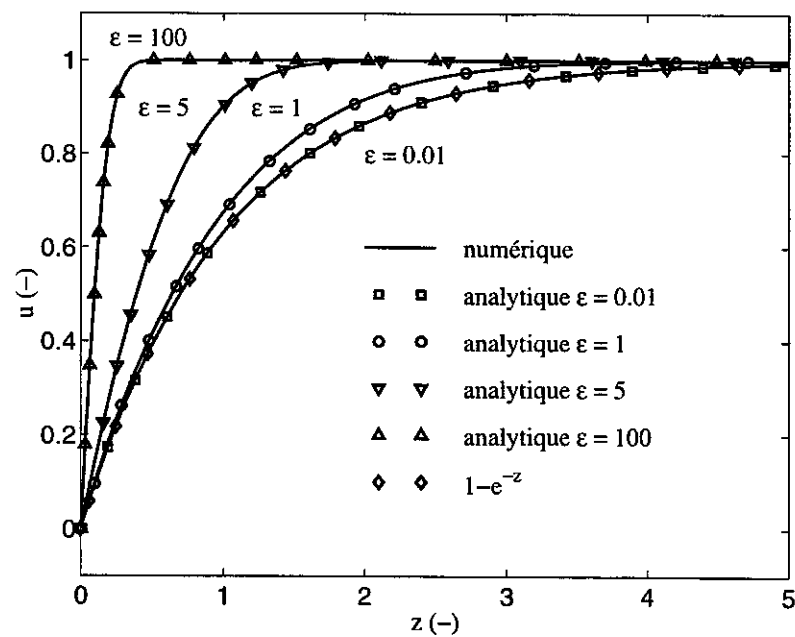


FIG. I.2.16 – Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en soluté à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ϵ .

I.2.6.2 Etude de la propagation du front

D'une part, la solution analytique donnée par le système (I.2.100) a été calculée. Les concentrations normalisées v et u déduites de ce système sont représentées respectivement sur les figures I.2.17 et I.2.18 en fonction de la variable d'espace z et pour différentes valeurs de $\tau \geq 1$. D'autre part, la solution numérique basée sur la méthode des volumes finis a aussi été calculée pour un coefficient de diffusion D_A de $1 \text{ m}^2/\text{s}$, un temps de dissolution de 0.1 s , et un rapport de masse de constituant A en solution et en phase solide de 0.01 . L'étude précédente a en effet montré que cette valeur assurait un accord précis de la fonction v pour $\tau = 1$ avec la fonction $1 - e^{-z}$. Les résultats des calculs numériques sont représentés avec les solutions analytiques sur les figures I.2.17 pour v et I.2.18 pour u . Les différentes valeurs de τ des calculs numériques peuvent être obtenues de façon équivalente à partir de différentes valeurs du temps de dissolution t_d ou du temps t . Dans le cas présenté, le temps de dissolution étant fixé, elles sont assurées par différentes valeurs du temps.

Les figures I.2.17 et I.2.18 montrent une parfaite concordance entre les solutions analytiques et numériques pour les différentes valeurs de τ étudiées. La solution analytique (I.2.100) fournit ainsi une validation de la programmation effectuée dans le cas d'une cinétique de dissolution d'ordre un. La qualité des résultats confirme aussi l'absence d'hypothèses supplémentaires à $\varepsilon \ll 1$ pour l'utilisation de cette solution analytique. Comme il a déjà été souligné précédemment, l'hypothèse $\varepsilon \ll 1$ et le fait de se placer dans le domaine des $\tau \geq 1$ reviennent à considérer des grandes valeurs de η , qui est aussi l'hypothèse utilisée pour la solution analytique (I.2.55). Cependant, la même qualité de résultat n'aurait pas pu être obtenue en comparant les résultats numériques des figures I.2.17 et I.2.18 avec cette première solution analytique (I.2.55). En effet, le front de dissolution de la solution analytique (I.2.55) est parfaitement raide au contraire de celui apparaissant sur la figure I.2.17. De fait, dans le cas d'une dissolution non instantanée, la solution analytique (I.2.55) ne peut être utilisée que pour des très grandes valeurs de η , comme le montre aussi la figure I.2.13.

Il est intéressant d'étudier si la solution analytique (I.2.100) et l'évolution de son front de dissolution restent précises pour des valeurs du paramètre ε plus importantes que la valeur de 0.01 précédemment choisie. Pour ce faire, la même comparaison que celle présentée sur les figures I.2.17 et I.2.18 a été effectuée pour une valeur de ε égale à 0.2 . Cette nouvelle comparaison est reproduite sur les figures I.2.19 pour v et I.2.20 pour u . La figure I.2.19 montre alors une légère surestimation de la position du front de dissolution analytique $Z(\tau)$ calculée par (I.2.99) par rapport à sa position donnée par la résolution numérique. Cette surestimation s'aggrave avec le temps et d'autres calculs ont montré qu'elle était encore plus marquée pour des valeurs de ε plus grandes. La progression trop rapide du front de dissolution analytique peut être attribuée à la surévaluation de la fonction v pour $\tau = 1$ (voir figure I.2.15 ou I.2.19 pour $\tau = 1$) par rapport au comportement attendu en $1 - e^{-z}$.

La résolution numérique du problème de dissolution étant validée dans les cas instantané et non instantané, le schéma numérique peut maintenant être utilisé pour étudier les effets de la cinétique sur les flux sortant et les épaisseurs dégradées.

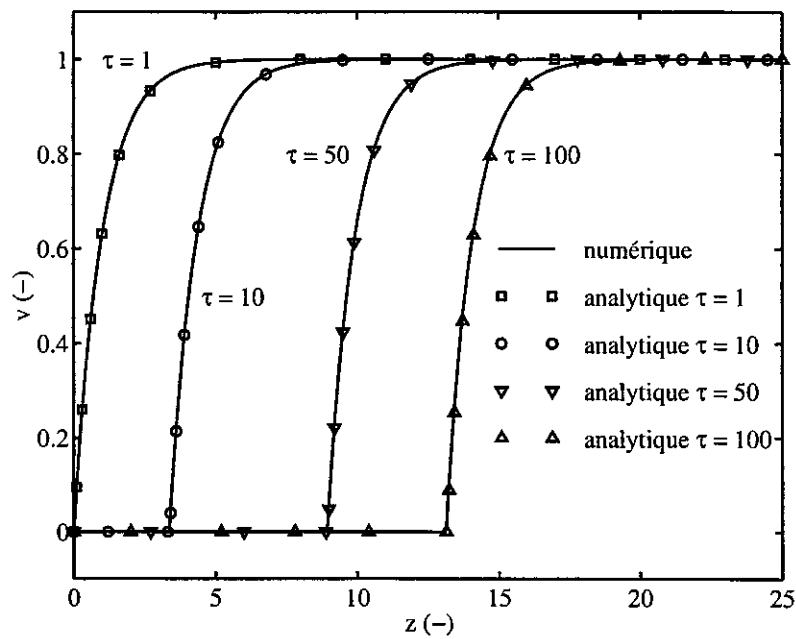


FIG. I.2.17 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en phase solide.

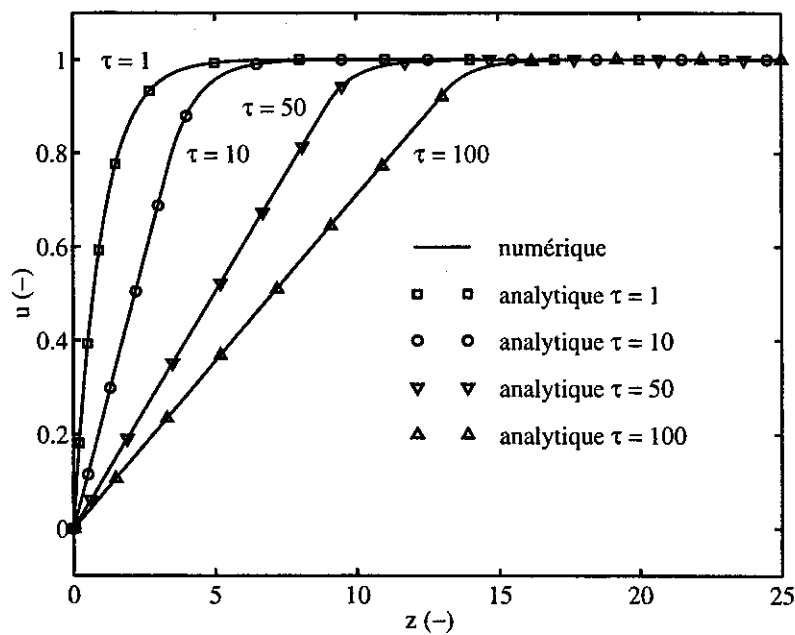


FIG. I.2.18 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en soluté.

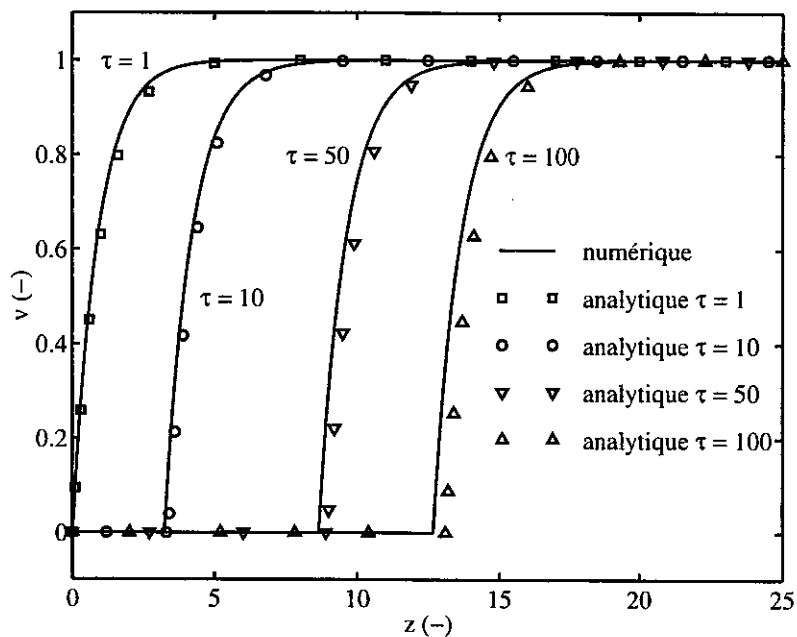


FIG. I.2.19 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en phase solide.

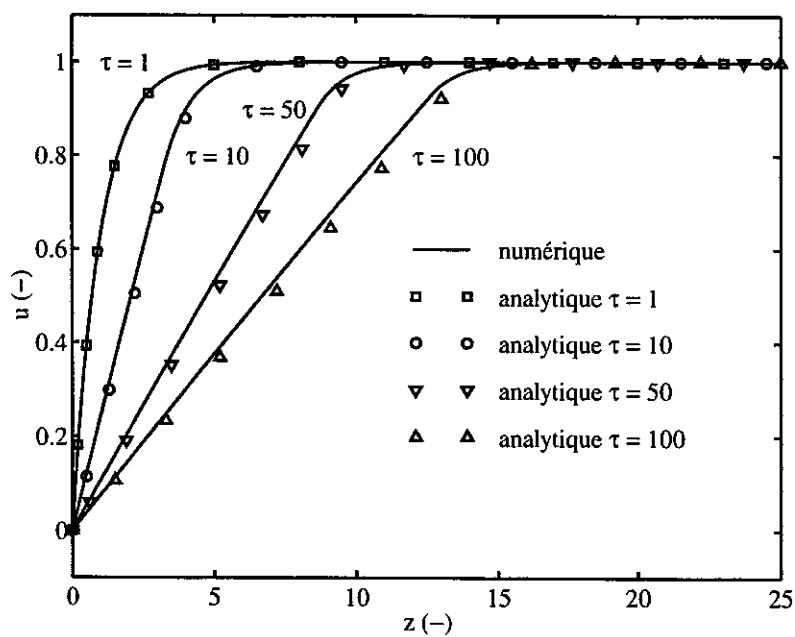


FIG. I.2.20 – Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en soluté.

I.2.7 Influence de la cinétique sur les flux sortant

Au cours d'une expérience de lixiviation, un échantillon cylindrique est placé dans une solution d'eau déionisée afin de provoquer la dégradation chimique du matériau. Pendant la durée de cette expérience, il est intéressant de mesurer la quantité d'une espèce chimique relarguée entre deux instants par le matériau. Cette quantité est parfois dénommée quantité d'espèce chimique lixiviée par l'échantillon. Ce type de donnée permet de se rendre compte si la cinétique de dissolution influe sur la dégradation du matériau, ou si au contraire, elle est parfaitement négligeable devant le processus de diffusion en phase liquide. Dans le cadre de l'équation (I.2.3), le flux de matière du constituant A en solution à travers une section unitaire de solide poreux est donné par l'équation (I.2.4). Dans un cas unidimensionnel, la quantité de constituant A ayant quitté le matériau sous forme de soluté par le bord $x = 0$ à l'instant t peut être calculée à partir de cette dernière équation sous la forme :

$$Q_A(t) = \int_0^t \left[D_A \phi \frac{\partial \rho_A}{\partial x}(x, r) \right]_{x=0} dr \quad (\text{I.2.101})$$

Dans le cas de la dissolution instantanée, la concentration en solution du constituant A s'exprime à partir de la fonction auto-similaire u_η telle que :

$$\frac{\rho_A}{\bar{\rho}_A} = u_\eta(y) \quad (\text{I.2.102})$$

avec la variable y donnée par (I.2.28). Utilisant (I.2.35), la quantité de constituant A perdue par le matériau à l'instant t (*i.e.* $Q_A(t)$) devient :

$$Q_A(t) = \int_0^t \left[D_A \phi \bar{\rho}_A \frac{u'_\eta(y)}{2\sqrt{D_A r}} \right]_{x=0} dr, \quad (\text{I.2.103})$$

soit,

$$Q_A(t) = \phi \bar{\rho}_A \sqrt{D_A} u'_\eta(0) \int_0^t \frac{1}{2\sqrt{r}} dr = \phi \bar{\rho}_A u'_\eta(0) \sqrt{D_A t}. \quad (\text{I.2.104})$$

Ainsi, dans le cas d'une dissolution instantanée, la quantité de constituant A évacué en solution par le matériau est une fonction linéaire de la racine carrée du temps. Il est remarquable que le calcul présenté reste valable quand la porosité, le coefficient de diffusion et la concentration d'équilibre dépendent de l'abscisse x . Dans ce cas, leurs expressions dans (I.2.104) doivent être remplacées par leurs expressions respectives prises au point $x = 0$. Cependant, une expression explicite de Q_A ne peut être obtenue que dans le cas où la fonction u_η est connue. Par exemple, pour la solution analytique donnée par (I.2.55), le rapport de Q_A sur la masse initiale de constituant A présent en solution s'écrit :

$$R_A(t) = \frac{Q_A(t)}{\phi \bar{\rho}_A} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sigma)} \sqrt{D_A t} \quad (\text{I.2.105})$$

avec σ solution de (I.2.51). La quantité R_A possède la dimension d'une longueur et ne dépend que du coefficient de diffusion D_A et du rapport des masses initiales de constituant A en solution et en phase solide (*i.e.* ε donné par (I.2.26)) par l'intermédiaire de σ . Par exemple,

lorsque la variable ε vaut 0.1, $\sigma \simeq 0.22$ et $\text{erf}(\sigma) \simeq 0.24$. Ainsi, pour un coefficient de diffusion D_A égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$, le rapport R_A peut être estimé par :

$$R_A \simeq 4.62 \sqrt{t} \quad (\text{I.2.106})$$

Dans le cas où la dissolution n'est plus instantanée, le calcul précédent de Q_A n'est plus possible car les fonctions u et v définies par (I.2.29) ne sont plus auto-similaires. La quantité totale de constituant A ayant quitté l'échantillon cylindrique à un instant t n'est donc *a priori* pas une fonction de la racine carrée du temps. Ce résultat peut être constaté sur la figure I.2.21 où le rapport R_A est représenté en fonction de la racine carrée du temps pour différentes valeurs du temps de dissolution. Cette figure a été obtenue à partir des solutions numériques du problème de diffusion et dissolution (I.2.14-I.2.16) avec un coefficient de diffusion pris égal à $1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $\varepsilon = 0.1$. Dans le cas de la dissolution instantanée, le comportement linéaire attendu est bien retrouvé, ainsi que la valeur de pente prédite par (I.2.106). Au contraire, avec une cinétique de dissolution, les quantités sortantes de constituant A sont moins importantes au départ (voir figure I.2.21). Ce phénomène s'estompe au cours du temps, les courbes reprenant un comportement linéaire plus proche du comportement observé dans le cas instantané. Ce comportement asymptotique est lié au fait que lorsque η tend vers l'infini les solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée retrouvent un comportement auto-similaire.

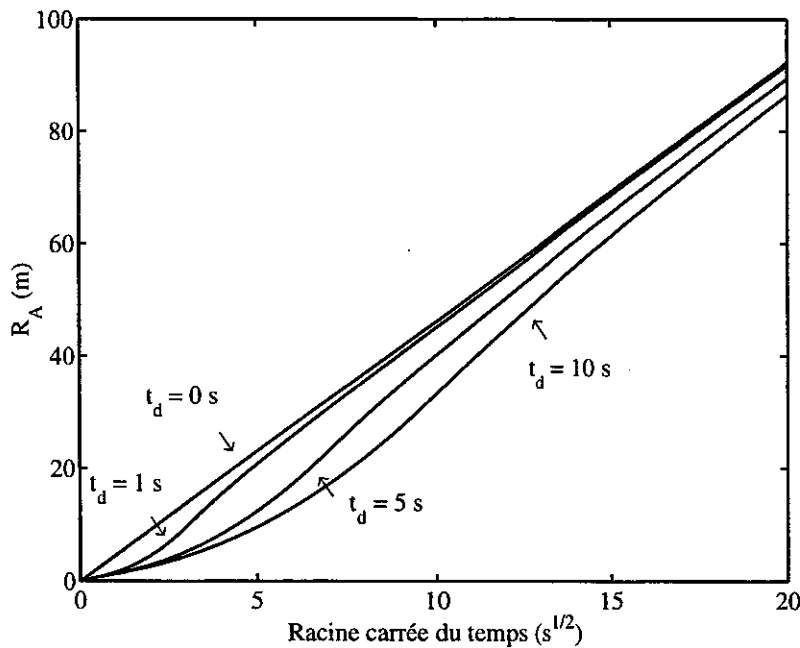


FIG. I.2.21 – Effets d'une cinétique de dissolution sur la quantité de masse perdue par le milieu pour $\varepsilon = 0.1$.

La quantité Q_A ou R_A est souvent celle mesurée au cours d'une expérience de lixiviation, mais ne possède pas la propriété d'invariance. Une représentation plus générale de la figure

I.2.21 peut être obtenue à partir de la quantité P_A définie par :

$$P_A(t) = \frac{Q_A(t)}{\phi \bar{\rho}_A \sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.107})$$

Les relations (I.2.27), (I.2.30), (I.2.74) et (I.2.75) montrent que la fonction P_A ainsi définie s'écrit sous la forme :

$$P_A(\tau, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\tau \varepsilon}} \int_0^\tau \left[\frac{\partial u}{\partial z}(z, s, \varepsilon) \right]_{z=0} ds \quad (\text{I.2.108})$$

La fonction P_A est donc indépendante du temps de dissolution t_d et peut être tracée en fonction de τ pour différentes valeurs de ε à partir de la solution numérique. Cette représentation est donnée sur la figure I.2.22 où le cas de la dissolution instantanée est aussi présenté et correspond, selon la relation (I.2.105), à des valeurs constantes de P_A égales à $2/(\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sigma))$. La figure I.2.22 met à nouveau en évidence le comportement asymptotique pour τ grand de la fonction P_A calculée dans le cas non instantané, vers la valeur de cette fonction dans le cas instantané⁴.

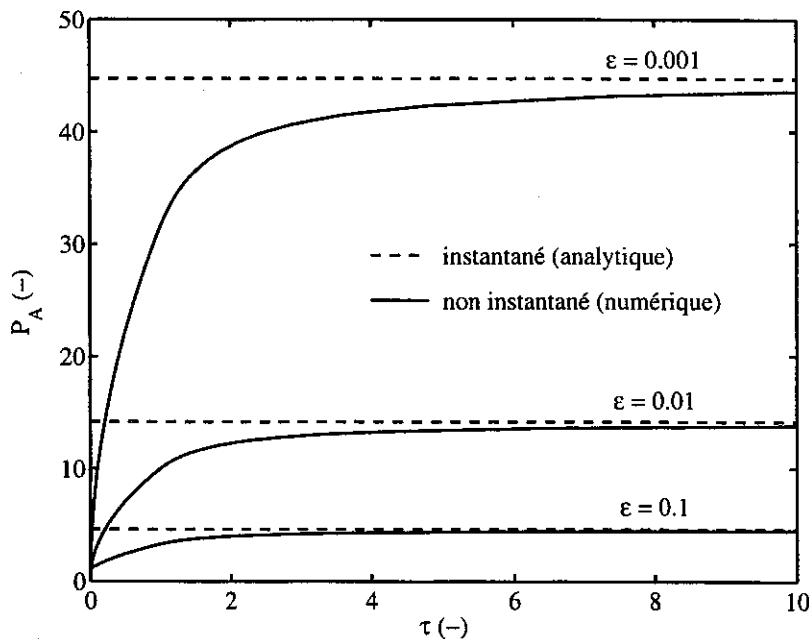


FIG. I.2.22 – Effets d'une cinétique de dissolution sur l'invariant associé à la quantité de masse perdue par le milieu pour différentes valeurs de ε .

4. D'après l'expression (I.2.108) de P_A , le produit $P_A \sqrt{\varepsilon}$ tend vers une fonction indépendante de ε lorsque cette dernière variable tend vers zéro. Ce comportement a été vérifié et redonne précisément la fonction qui peut être calculée à partir de l'expression analytique (I.2.66) pour $\tau < 1$ et de la première équation de (I.2.100) pour $\tau > 1$. Ces expressions permettent de montrer que lorsque ε tend vers zéro, alors $P_A \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\tau}$ pour $\tau < 1$ et $P_A \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{(2\tau - 1)/\tau}$ pour $\tau > 1$.

Si pour un matériau donné, un effet de cinétique de dissolution important est observé sur les flux sortants de matière, il devient intéressant d'estimer le temps caractéristique de la cinétique de dissolution dans l'hypothèse où cette dernière est du premier ordre. Une méthode permettant cette évaluation à partir de la connaissance de la position du front de dissolution à un instant donné est proposée dans la section suivante.

I.2.8 Caractérisation du temps de dissolution

Afin de caractériser le temps de dissolution, les concentrations en soluté et en phase solide sont supposées régies par le système d'équations (I.2.14-I.2.16). Tous les paramètres intervenant dans ces équations, hormis le temps de dissolution, doivent être connus pour procéder à une estimation de ce dernier paramètre. La méthode de caractérisation proposée repose sur la donnée d'un profil (expérimental) de la concentration en constituant A en phase solide à un instant t . Le problème consiste alors à en déduire la valeur du temps de dissolution associé à la cinétique (I.2.12). La réponse apportée dans cette section ne permet d'évaluer qu'un ordre de grandeur du paramètre t_d car de nombreux phénomènes peuvent influencer sur la forme du front de dissolution. C'est par exemple le cas de données initiales non homogènes en espace, d'une condition aux limites non stationnaire, d'une loi de dissolution plus complexe ou encore d'un coefficient de diffusion non constant.

La première méthode qui peut être utilisée pour caractériser le temps de dissolution consiste à utiliser la position du front de dissolution délimitant la partie du matériau complètement dissoute de celle où le minéral est encore présent. Ce front est repéré par la position x_0 donnée par :

$$x_0 = \sup \{x > 0 \text{ tels que } m_A(x) = 0\} \quad (\text{I.2.109})$$

L'invariant y_0 associé à x_0 par la variable de Boltzmann se calcule par :

$$y_0 = \frac{x_0}{\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.110})$$

Le schéma numérique de volume finis est alors utilisé pour représenter l'évolution de y_0 en fonction de l'invariant η pour différentes valeurs du paramètre ε . Les résultats de ces calculs sont reproduits sur la figure I.2.23 réalisée pour $D_A = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ et $t_d = 0.1 \text{ s}$.

L'effet de bord associé à la dissolution du minéral en contact avec la solution pure est observable sur la figure I.2.23. Par exemple, pour $\varepsilon = 0.1$, la variable y_0 n'évolue qu'à partir de la valeur $\eta = 10$ telle que $\varepsilon\eta = 1$. La figure I.2.23 met aussi une nouvelle fois en évidence le comportement auto-similaire des solutions du problème de diffusion et dissolution non instantanée pour $\eta \gg 1$. En effet, les paliers apparaissant sur les courbes de I.2.23 pour η grand indiquent un comportement en racine du temps de la variable x_0 .

Les courbes de I.2.23 permettent une estimation du temps caractéristique de dissolution lorsque le comportement en racine carrée du temps n'est pas atteint. La connaissance de la position d'un front de dissolution expérimental au sens de la définition (I.2.109) et du

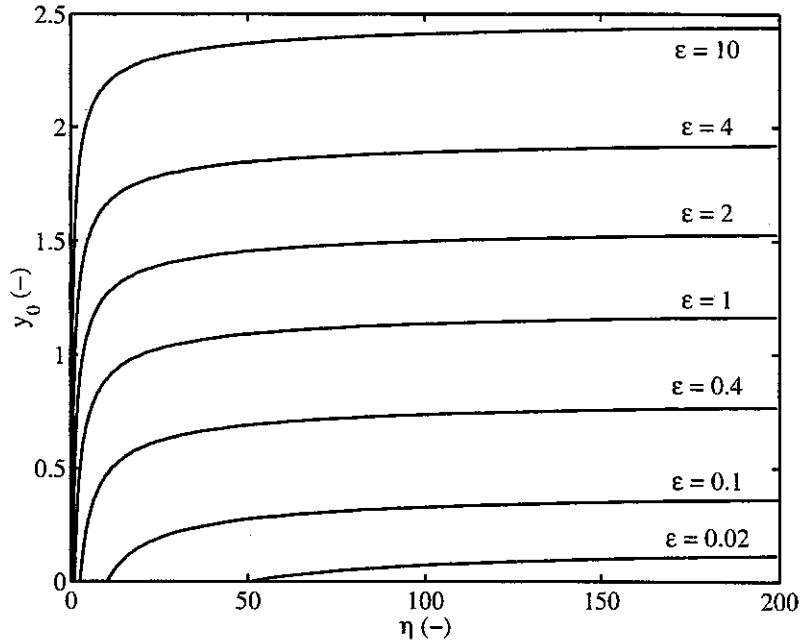


FIG. I.2.23 – Evolution de y_0 défini par (I.2.110) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε .

coefficient de diffusion D_A à un instant $\bar{t}$ donné autorisent le calcul d'un $\bar{y}_0$ expérimental par (I.2.110). Supposant le rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide connu, l'invariant $\bar{\eta}$ peut être estimé géométriquement par inversion de la relation $y_0(\eta)$ représentée sur la figure I.2.23. Finalement, le temps $\bar{t}$ étant connu, une évaluation du temps de dissolution est proposée d'après (I.2.27) sous la forme :

$$t_d = \frac{\bar{t}}{\bar{\eta}} \quad (\text{I.2.111})$$

Le calcul de $\bar{\eta}$ n'est cependant pas possible pour des grandes valeurs de η pour lesquelles l'effet de la cinétique de dissolution est moins visible. L'utilisation de la donnée de la largeur du front au lieu de sa position x_0 permet de réduire ce phénomène. La séparation entre la zone partiellement dissoute du matériau et sa partie inattaquée est néanmoins difficile à estimer précisément (voir par exemple la figure I.2.17). Il apparaît alors préférable d'utiliser comme définition de la largeur du front la distance de x_0 au point du matériau où la concentration en phase solide vaut 90% de sa valeur initiale. Cette dernière position est notée x_M et satisfait :

$$v(x_M) = 0.9 \leftrightarrow m_A(x_M) = 0.9 m_0 \quad (\text{I.2.112})$$

La largeur du front de dissolution est définie par :

$$x_l = x_M - x_0 \quad (\text{I.2.113})$$

Il est possible de lui associer, par la variable de Boltzmann, un invariant noté y_l sous la forme :

$$y_l = \frac{x_l}{\sqrt{D_A t}} \quad (\text{I.2.114})$$

Comme dans le cas de y_0 , l'évolution de la largeur de front adimensionnée y_l en fonction de η est représentée sur la figure I.2.24 pour différentes valeurs de ε . Cette figure a été obtenue à partir du schéma numérique de volumes finis dans les mêmes conditions que pour la figure I.2.23. Elle montre que la variable y_l devient strictement positive à partir d'une valeur de η égale à $0.1/\varepsilon$, en accord avec la relation (I.2.57). La figure I.2.24 signale aussi que les différentes courbes se rejoignent lorsque l'effet de bord n'est plus actif, c'est à dire pour des valeurs de $\eta \geq 1/\varepsilon$. Ce résultat indique que, pour cette gamme de temps, la largeur du front de dissolution dépend très faiblement du rapport des masses initiales de soluté et de solide. Enfin, la figure I.2.24 révèle à nouveau que la largeur du front de dissolution ne diminue que très lentement quand le temps devient grand devant le temps de dissolution.

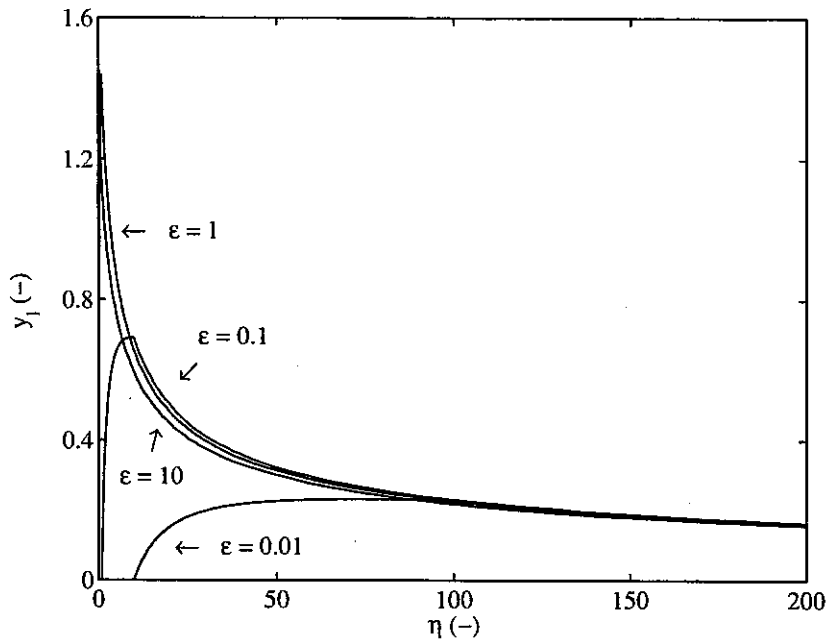


FIG. I.2.24 – Evolution de y_l défini par (I.2.114) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε .

La méthode proposée pour caractériser le temps de dissolution à partir de la position x_0 du front peut être reconduite en utilisant la largeur x_l du front. Le calcul de l'invariant $\bar{\eta}$ associé à une valeur expérimentale $\bar{y}_l$ de y_l est alors plus facile que dans le cas de la figure I.2.23. La démarche peut ainsi être répétée avec plusieurs mesures de la largeur du front à différents instants qui conduisent à autant d'estimations du temps de dissolution t_d .

I.2.9 Conclusion

Un problème simplifié de diffusion et dissolution dans un milieu poreux saturé a été introduit. Une loi de dissolution instantanée et une cinétique de dissolution d'ordre un permettent la description des échanges entre la phase liquide et la phase solide. Une étude des invariants du

problème en une dimension d'espace a été entreprise, et a permis la mise en évidence de deux solutions analytiques correspondant au cas d'un temps grand devant le temps de dissolution et d'une forte quantité de matière à dissoudre pour une faible concentration d'équilibre en solution. Le premier cas fournit en particulier une solution exacte au problème de dissolution instantanée pour lequel le temps caractéristique de la cinétique de dissolution peut être considéré nul. Il met aussi en évidence l'existence d'une frontière libre qui progresse à vitesse finie dans le matériau. La conservation de la masse à cette position, ou de façon équivalente l'équation de Rankine-Hugoniot, est alors essentielle pour assurer la détermination de la vitesse de progression du front de dissolution. Dans l'autre cas, le calcul de la solution analytique a nécessité l'étude d'un effet de bord associé à la dissolution de la phase solide en contact avec la solution pure environnante. Ce phénomène se termine pour un temps satisfaisant $\eta\varepsilon = 1$ pour lequel le profil en phase solide est donné par une expression explicite simple pour $\varepsilon \ll 1$. Cette dernière condition permet alors la construction d'une solution analytique dans le cas d'une dissolution non instantanée, et dont la position de la zone complètement dégradée a été déterminée à partir de la relation d'Hadamard appliquée à la concentration en phase solide. Au contraire de la dissolution instantanée, les solutions obtenues diffusent instantanément dans le matériau.

Le problème simplifié a par ailleurs été résolu par un schéma numérique de volumes finis présenté au chapitre I.4. Cette méthode numérique donne alors des résultats identiques à ceux obtenus à partir des solutions analytiques décrites précédemment. Dans le cas de la dissolution instantanée, il a été montré que cette concordance demandait en particulier une fine discrétisation en temps. L'étude de l'effet de la cinétique de dissolution sur la quantité totale de matière évacuée par le matériau a montré que cette dernière n'était une fonction linéaire de la racine carrée du temps que dans le cas de la dissolution instantanée. Cette étude comme les résultats qui la précèdent ont aussi mis en évidence que les solutions du problème de diffusion avec dissolution non instantanée retrouvent un comportement auto-similaire pour des temps grands devant le temps de dissolution. Enfin, en présence d'une cinétique de dissolution du premier ordre, une méthode a été proposée afin de déterminer la valeur du temps caractérisant la loi de dissolution.

Bien que les développements présentés dans ce chapitre peuvent apparaître un peu simples par rapport au cas des matériaux cimentaires, ils permettent une compréhension du couplage entre diffusion et dissolution dans un milieu poreux. De plus, la connaissance de solutions analytiques est un outil puissant pour valider un code de calcul. Ce chapitre constitue donc une introduction au cas plus réel et complexe de la lixiviation des matériaux cimentaires, pour lequel ce sont des résultats expérimentaux de la littérature qui servent de référence.

Chapitre I.3

Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires

L'ensemble des phénomènes induits par le contact d'un matériau cimentaire et d'une solution agressive à base d'eau et conduisant à une dégradation d'origine chimique du matériau est généralement regroupé sous le nom de lixiviation. Ce processus peut réduire significativement les capacités de rétention des bétons utilisés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie (voir chapitre I.1). Le phénomène de lixiviation concerne aussi les matrices en béton utilisées pour la stabilisation et la solidification des résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères ([MMPS95], [Mai98]). Ces problèmes d'environnement montrent l'importance d'outils numériques adaptés permettant une prédiction de la vitesse de dégradation chimique des bétons et donc une meilleure maîtrise des risques de contamination.

La première section de ce chapitre décrit différents modèles de lixiviation rapportés dans la littérature, et plus particulièrement le modèle utilisé par la suite et basé sur le suivi de la concentration en calcium dans le matériau. La résolution numérique de ce modèle par la méthode des différences finies [AA98] et la méthode des éléments finis [Tog98] a permis sa validation par rapport aux résultats expérimentaux de Adenot [Ade92]. Dans un premier temps, ces résultats expérimentaux sont utilisés pour montrer que la méthode des volumes finis permet aussi leur restitution. Dans un second temps, une expérience de lixiviation en condition accélérée d'une éprouvette fissurée est analysée [Tog98]. Les conditions accélérées de l'essai augmentent fortement la non-linéarité du modèle et sont à l'origine d'un front raide de dissolution. Cette expérience n'a pu être modélisée avec une méthode d'éléments finis d'ordre deux, pour laquelle des oscillations sont apparues au voisinage du front de dissolution. La modélisation de cette expérience par la méthode des volumes finis montre que cette dernière est parfaitement adaptée aux fortes non-linéarités du problème. Les résultats de cette modélisation autorisent alors l'interprétation de l'expérience et plus généralement des effets de la fissuration sur la dégradation chimique des matériaux cimentaires.

I.3.1 Modélisation de la lixiviation

Les matériaux à base cimentaire possèdent une composition chimique complexe qui rend insuffisants le modèle présenté dans le chapitre précédent et les solutions analytiques qui en découlent. Une modélisation plus précise passe par la prise en compte des différentes espèces chimiques interagissant au cours de la lixiviation. Maisse, Moszkowicz, Pousin et Sanchez [MMPS95, PMS95, MPS96] ont ainsi développé un modèle décrivant la dissolution de la portlandite ($Ca(OH)_2$) et du plomb ($Pb(OH)_2$) présents dans les matrices cimentaires utilisées pour l'immobilisation des résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères. Les réactions de dissolution sont considérées non instantanées (voir section I.2.1.2) et les concentrations d'équilibre en solution sont variables et régies par la présence des différents constituants solides.

Dans le cas de la lixiviation d'une pâte de ciment, Adenot [Ade92, Ade94] a introduit un modèle prenant en compte quatre ions en solution (calcium, silicium, aluminium, sulfate) et différents constituants solides (portlandite, CSH, ...). Ce modèle suppose l'existence de zones distinctes à minéralogie constante dans lesquelles Adenot résout une équation de diffusion pour chacune des espèces ioniques en solution avec un terme source lié à une dissolution instantanée (équilibre local) des constituants solides. La conservation de la masse à l'interface entre deux zones est décrite par les relations de Rankine-Hugoniot. Du fait du caractère instantané de la dissolution, le problème se rapporte à la résolution d'équations différentielles couplées portant sur la variable de Boltzmann. Par la suite, ce modèle a été étendu par Bourdette [Bou94] au cas d'un mortier. L'approche développée par ces deux auteurs est complète et permet une bonne confrontation avec l'expérience du fait de la variété des espèces considérées. Cependant, elle est aussi délicate par le nombre d'équations et de données à prendre en compte comme les coefficients de diffusion dans chaque zone et les produits de solubilité des nombreuses réactions chimiques de dissolution intervenant.

De fait, une démarche plus simplifiée consiste à se limiter à l'étude de la dissolution des constituants solides du ciment à base de calcium et du transport diffusif de ce dernier en phase liquide (Buil *et al.* [BRO90, BRO92], Gérard [Gér96], Adenot et Aspart [AA98], Tognazzi [Tog98] et Torrenti *et al.* [TMAT98]). La plupart de ces modélisations prennent en considération les variations de la porosité et du coefficient de diffusion du calcium résultant de la dégradation chimique du matériau. L'intérêt de cette approche, plus simple, réside dans le fait qu'elle peut s'adapter facilement à l'étude de la dégradation de structures en béton à géométrie complexe. Il est aussi possible d'envisager un couplage avec des phénomènes d'origine mécanique. Cette modélisation étant celle utilisée dans ce mémoire, la suite de ce texte en rappelle plus précisément les fondements.

La lixiviation des matériaux à base cimentaire est supposée décrite par les équations suivantes traduisant la conservation du nombre de moles de calcium en solution et en phase solide :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}[\phi(s_{Ca})c_{Ca}] = -\text{div}(-D_{Ca}(\phi(s_{Ca}))\text{grad } c_{Ca}) + \mu_{s \rightarrow l}^{Ca} \\ \frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} = -\mu_{s \rightarrow l}^{Ca} \end{cases} \quad (\text{I.3.1})$$

Ce système d'équations est l'équivalent du système (I.2.3) donné dans le chapitre I.2 mais exprimé maintenant sous une forme molaire. Dans tout ce chapitre, les concentrations en calcium sous formes de soluté c_{Ca} et de solide s_{Ca} intervenant dans (I.3.1) sont des concentrations molaires données en mol/m^3 . La solution interstitielle est supposée immobile et sature la porosité ϕ du matériau. Le mouvement du calcium en solution est purement diffusif et obéit à la loi de Fick avec un coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau noté $\mathcal{D}_{Ca}$. La lixiviation des constituants solides du matériau entraîne une augmentation significative de sa porosité, de sorte que cette dernière dépend de la concentration en calcium en phase solide. L'augmentation de l'espace poreux favorise la diffusion du calcium dans le matériau, ce qui est pris en compte dans l'équation (I.3.1) par un coefficient de diffusion effectif fonction de la porosité. Enfin, le terme $\mu_{s \rightarrow l}^{Ca}$ est le taux d'échange de calcium de la phase solide vers la phase liquide. L'échange entre ces deux phases est régi par une condition d'équilibre. Dans le cas des matériaux cimentaires étudiés, le paragraphe suivant montre que cet équilibre satisfait une loi de dissolution instantanée.

I.3.1.1 Dissolution instantanée

Les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] reproduits sur la figure I.3.1 montrent que la quantité de calcium évacué par un échantillon cylindrique en pâte de ciment, de rapport eau sur ciment (E/C) égal à 0.4, est sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps. Un léger effet non-linéaire est observable sur les premières mesures et pourrait être interprété à partir d'une cinétique de dissolution (voir figure I.2.21). Cependant, cet effet étant peu marqué sur la figure I.3.1, la cinétique de dissolution peut être considérée instantanée devant le transport diffusif du calcium en phase liquide (voir section I.2.7). Ce résultat est en fait attribuable aux faibles porosité et perméabilité des matériaux à base cimentaire pour lesquels le processus de diffusion est le plus souvent très lent.

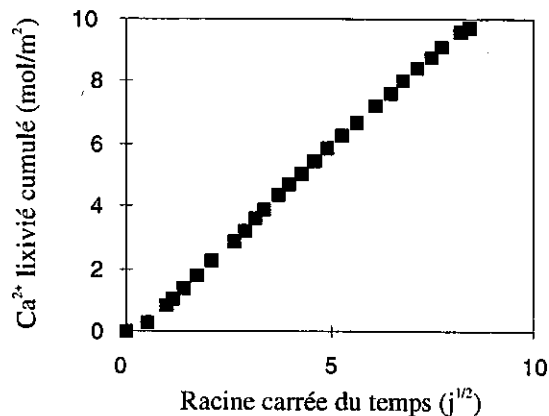


FIG. I.3.1 – Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.38 immergée dans une eau déionisée d'après [Ade92].

I.3.1.2 Caractérisation de l'équilibre entre phases solide et liquide

L'hypothèse d'un équilibre instantané permet de relier explicitement les concentrations en calcium en solution et en phase solide. Cependant, au contraire de l'approche adoptée dans le chapitre précédent, il existe différents minéraux à base de calcium dans les matériaux cimentaires. Lors de la lixiviation du matériau, ces minéraux se dissolvent successivement de sorte que la concentration d'équilibre en calcium en solution varie avec les constituants en phase solide à dissoudre. Par conséquent, la concentration molaire en calcium en solution c_{Ca} est une fonction de la concentration molaire en calcium en phase solide s_{Ca} qui regroupe les différents minéraux à base de calcium. Cette fonction est identifiable à partir de résultats expérimentaux où ces concentrations et la concentration molaire en silicium en phase solide s_{Si} sont mesurées à l'équilibre. Il est alors usuel d'étudier le rapport des concentrations en phase solide s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium en solution c_{Ca} . La figure I.3.2 représente les valeurs expérimentales collectées par Berner [Ber88] pour différentes pâtes de ciment. Il est remarquable que les valeurs expérimentales coïncident, suggérant que la courbe d'équilibre $s_{Ca}/s_{Si} = f(c_{Ca})$ est une caractéristique générale.

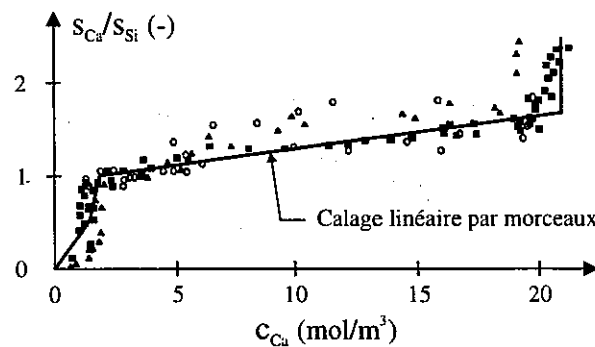


FIG. I.3.2 – Evolution du rapport des concentrations en phases solides s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium liquide d'après [Ber88].

Par la suite, les valeurs expérimentales de la figure I.3.2 sont approchées par la courbe linéaire par morceaux représentée en trait continu sur cette même figure. L'évolution de l'équilibre entre les phases solide et liquide de la droite vers la gauche correspond aux dissolutions successives des différents minéraux à base de calcium d'une pâte de ciment. Le premier minéral à se dissoudre est la portlandite pour une valeur de la concentration en calcium c_{Ca} d'environ 21 mol/m^3 . Ensuite, de 21 mol/m^3 à 0 mol/m^3 , se produit une décalcification progressive des différents CSH et la dissolution de l'ettringite (voir Adenot [Ade92] ou Tognazzi [Tog98] pour une description plus fidèle). La présence de ces différents minéraux se retrouve sur un échantillon dégradé depuis le corps sain jusqu'au bord en contact avec la solution déionisée (voir figure I.3.3).

La concentration en silicium solide (s_{Si}) varie peu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment et est donc supposée constante et égale à la valeur mesurée expérimentalement pour le matériau

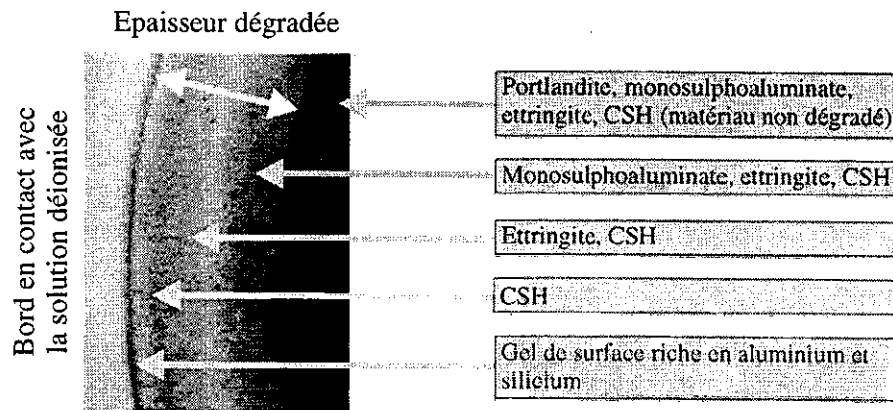


FIG. I.3.3 – Coupe d'une éprouvette cylindrique en pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4 après 3 mois de lixiviation, d'après [Ade92].

sain. Dans le cas d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0.4$, Tognazzi [Tog98] évalue cette valeur à 4900 mol/m^3 . Cette donnée et la courbe continue de la figure I.3.2 permettent la représentation sur la figure I.3.4 de la relation recherchée entre les concentrations en calcium en solution et en phase solide à l'équilibre.

$$c_{Ca} = g(s_{Ca}) \quad (\text{I.3.2})$$

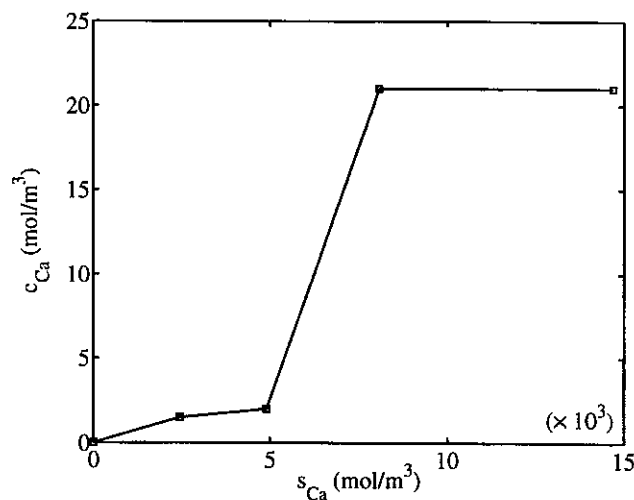


FIG. I.3.4 – Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.

Notons que, contrairement à la plupart des approches employées, la dissolution de la portlandite est modélisée sur la figure I.3.4 par une partie de courbe parfaitement horizontale. Cette représentation traduit le fait que, tant que ce minéral n'est pas complètement dissous,

la concentration en calcium dans la solution reste fixée à 21 mol/m^3 . Ce palier est à l'origine, dans le modèle, d'un front de dissolution raide de la portlandite dans le matériau qui sépare la zone saine de la pâte de ciment d'une zone partiellement dégradée. Ce front net permet alors la définition non ambiguë d'une épaisseur dégradée comme la distance du bord de l'échantillon à sa position. Le front de dissolution de la portlandite se constate par ailleurs très clairement sur des profils expérimentaux (voir figure I.3.3) et constitue donc un point de comparaison avec la modélisation.

I.3.1.3 Porosité

La porosité initiale du matériau est une donnée accessible à partir de la différence entre le volume occupé par ce dernier et les volumes des principales phases solides présentes (*i.e.* CSH, portlandite et ettringite). Au cours de la lixiviation, la porosité du matériau augmente avec la dissolution de ces phases solides :

- L'augmentation d'espace poreux consécutive à la dissolution de la portlandite (pour $c_{Ca} = 21 \text{ mol/m}^3$) est déduite de sa masse dissoute et de sa masse molaire.
- La décalcification des CSH se produit continûment pour une concentration en calcium en solution variant de 21 mol/m^3 à 0 mol/m^3 . Son action sur la porosité est négligée car elle donne lieu à l'ouverture de pores de très petites tailles.
- Enfin, la dissolution de l'ettringite est active pour une concentration en calcium liquide allant de 21 mol/m^3 à 2 mol/m^3 . La masse de ce minéral n'étant pas directement accessible à partir de la concentration en calcium en phase solide, l'augmentation de porosité liée à la dissolution de l'ettringite est supposée proportionnelle à cette concentration lorsque c_{Ca} décroît de 21 mol/m^3 à 2 mol/m^3 .

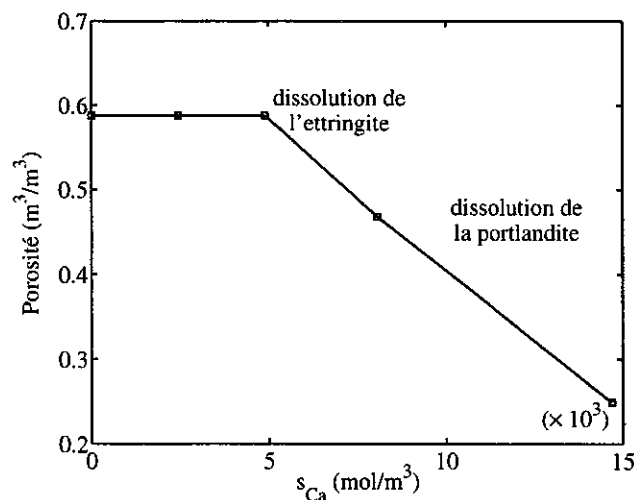


FIG. I.3.5 – Evolution de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0,4.

Les évolutions précédemment décrites permettent une représentation de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide sur la figure I.3.5. Une description plus détaillée de la variation de la porosité avec la dégradation chimique est donnée dans Adenot [Ade92], Gérard [Gér96] et Tognazzi [Tog98].

I.3.1.4 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau $\mathcal{D}_{Ca}$ dépend de la porosité de ce dernier et est par conséquent aussi variable au cours du processus de lixiviation. Sa variation avec la porosité peut être étudiée à partir de mesures de coefficient de diffusion en régime permanent sur des cellules à deux compartiments et pour des pâtes de ciment de porosités variables. Les données de Adenot [Ade92] et Richet *et al.* [RPM⁺97] peuvent alors être approchées, pour des porosités variant entre 20% et 60%, par l'expression suivante proposée par Tognazzi [Tog98] :

$$\mathcal{D}_{Ca}(\phi) = a e^{b\phi} \quad \text{avec} \quad a = 2.35 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \text{ et } b = 9.95 \quad (\text{I.3.3})$$

où $\mathcal{D}_{Ca}$ est le coefficient de diffusion effectif du calcium exprimé en m^2/s et ϕ est la porosité sans dimension. L'expression (I.3.3) est représentée sur la figure I.3.6 aux côtés des résultats expérimentaux de Adenot et Richet.

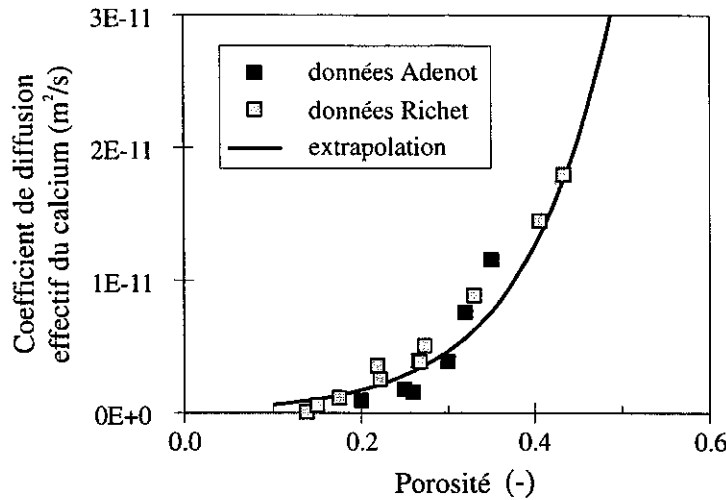


FIG. I.3.6 – Evolution du coefficient de diffusion effectif du calcium en fonction de la porosité ϕ pour différentes pâtes de ciment d'après Tognazzi [Tog98].

En conclusion de cette première section, la lixiviation des matériaux cimentaires est supposée modélisée à partir du système (I.3.1) qui se réécrit, avec (I.3.2), sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}[\phi(s_{Ca})g(s_{Ca})] + \frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} - \text{div}[\mathcal{D}_{Ca}(\phi(s_{Ca})) \text{grad } g(s_{Ca})] = 0 \quad (\text{I.3.4})$$

Les données nécessaires à la résolution de cette équation sont le diagramme des concentrations d'équilibre en calcium entre les phases solide et liquide, la diminution de la porosité avec la concentration en calcium en phase solide et l'augmentation du coefficient de diffusion effectif du calcium avec la porosité. Dans le cas d'une pâte de ciment de rapport eau sur ciment (E/C) de 0.4, les deux premières relations sont représentées sur les figures I.3.4 et I.3.5. Enfin, la dernière donnée peut être approchée par l'expression (I.3.3) du coefficient de diffusion effectif du calcium.

La section suivante introduit un schéma numérique de volumes finis permettant la résolution approchée de ce modèle. Les résultats de ce schéma numérique dans un cas unidimensionnel sont alors comparés aux résultats expérimentaux de Adenot [Ade92].

I.3.2 Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment

Le schéma numérique de volumes finis utilisé pour la résolution de l'équation (I.3.4) est proche de celui utilisé dans le chapitre précédent et donné par les équations (I.4.25) du chapitre I.4. Cependant, les non-linéarités supplémentaires associées aux variations de la concentration d'équilibre en solution, de la porosité et du coefficient de diffusion engendrent quelques modifications. Le schéma numérique (I.4.25) devient alors,

$$\left\{ \begin{array}{l} m(K) \frac{\phi(v_K^{n+1})g(v_K^{n+1}) - \phi(v_K^n)g(v_K^n)}{k} + m(K) \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \\ - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \mathcal{D}_{KL}^n (g(v_L^{n+1}) - g(v_K^{n+1})) = 0. \end{array} \right. \quad (\text{I.3.5})$$

La plupart des notations utilisées dans (I.3.5) sont explicitées dans le chapitre I.4. Signalons simplement que k est le pas de temps, K un volume de contrôle, L un volume de contrôle voisin de K et v_K^n l'approximation de s_{Ca} sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Dans le cas unidimensionnel étudié, les maillages des volumes de contrôle K_i et de leur centre x_i sont représentés sur la figure I.3.7. Les éléments voisins d'un élément K_i sont les volumes de contrôle K_{i-1} et K_{i+1} . $m(K)$ désigne la longueur de l'élément K et $\tau_{K,L}$ l'inverse de la distance entre les centres de deux éléments voisins (*i.e.* dx). Une approximation semi-implicite des flux diffusifs entre éléments voisins du maillage est utilisée dans (I.3.5). La partie explicite de cette approximation concerne le coefficient de diffusion effectif qui est approché par une expression centrée entre deux éléments voisins K et L sous la forme :

$$\mathcal{D}_{KL}^n = \frac{1}{2} \left[\mathcal{D}_{Ca}(\phi(v_L^n)) + \mathcal{D}_{Ca}(\phi(v_K^n)) \right] \quad (\text{I.3.6})$$

Une condition aux limites de type Dirichlet ($c_{Ca} = 0$) est imposée sur le bord $x = 0$ et traduit le contact du matériau avec la solution agressive. Une condition de flux nul ($\partial c_{Ca} / \partial x = 0$) est appliquée à l'autre extrémité car le front de dégradation de la portlandite progresse à vitesse finie dans le matériau. Enfin, les conditions initiales correspondent à un équilibre entre les phases solide et liquide donné par les concentrations en calcium en phase solide $s_{Ca} = s_0 = 14700 \text{ mol/m}^3$ et en solution $c_{Ca} = g(14700) = c_0 = 21 \text{ mol/m}^3$.

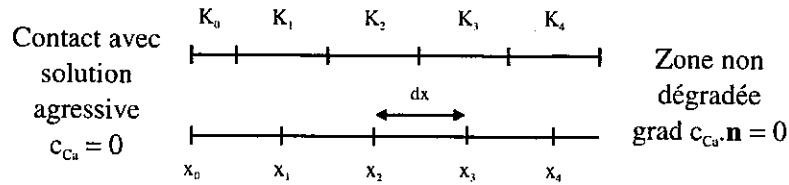


FIG. I.3.7 – Maillage 1D avec condition aux limites de Dirichlet et Neumann.

A chaque temps $t^n = nk$, les équations (I.3.5) écrites pour tous les volumes de contrôle couplées avec les conditions aux limites ont été résolues numériquement par la méthode itérative de Newton-Raphson. Cette méthode autorise, en dépit des non-linéarités du système, le calcul des solutions v_K^{n+1} pour tous les éléments du maillage au temps $t^{n+1} = (n+1)k$. De plus, afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs du schéma, le pas de temps k est pris variable en fonction de la variation maximale de la concentration en calcium en phase solide entre les instants t^n et t^{n+1} .

Les développements précédents permettent le calcul des concentrations en calcium en phase solide et en solution en tout point du maillage et pour tout temps. La figure I.3.8 donne les profils des concentrations en calcium en solution et en phase solide normalisées (*i.e.* c_{Ca}/c_0 et s_{Ca}/s_0) à 6 mois. Le front raide de dissolution de la portlandite situé à la profondeur d'environ 2 mm apparaît nettement sur cette figure. Notons aussi que le profil en concentration en calcium en phase solide est très proche de la relation entre s_{Ca} et c_{Ca} (la relation inverse de celle présentée sur la figure I.3.4). Cette similitude est due au comportement quasi-linéaire de la concentration en calcium en solution entre le bord du matériau et le front de dissolution de la portlandite.

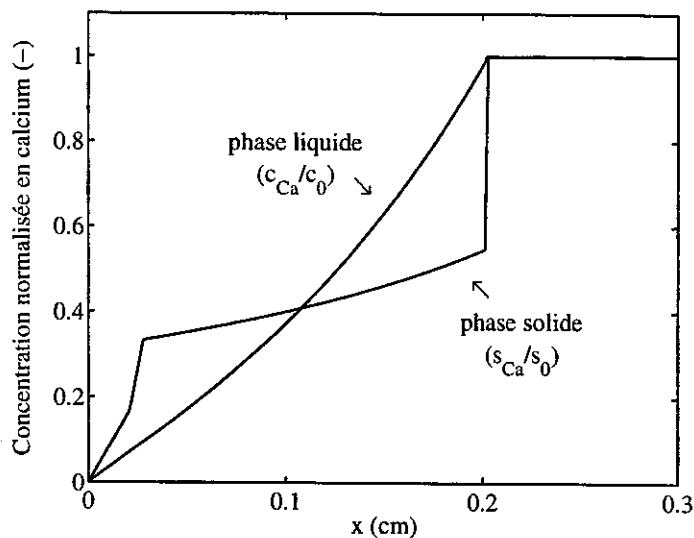


FIG. I.3.8 – Concentrations en calcium en solution et en phase solide prédites numériquement après 6 mois de lixiviation.

La comparaison des résultats numériques avec les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] débute par l'étude des quantités de calcium lixivié. Cette quantité représente la masse de calcium perdue par le matériau jusqu'à un instant t donné. Son expression est équivalente à celle introduite par la relation (I.2.101), mais est donnée ici sous une forme molaire par :

$$Q_{Ca}(t) = \int_0^t \left[\mathcal{D}_A \frac{\partial c_{Ca}}{\partial x}(x, r) \right]_{x=0} dr, \quad (I.3.7)$$

avec Q_{Ca} donnée en mol/m². Les résultats numériques du schéma de volumes finis (I.3.5) permettent le calcul des flux molaires de calcium sortant puis de la quantité de calcium lixivié. Ces résultats sont représentés avec les valeurs expérimentales de Adenot en fonction de la racine carrée du temps sur la figure I.3.9. Le résultat parfaitement linéaire de la prédiction numérique observé sur cette figure est lié au fait que le changement de variable de Boltzmann n'est pas remis en cause par les non-linéarités de l'équation (I.3.4). La quantité de soluté ayant quitté le matériau est donc, comme pour la section I.2.7, une fonction linéaire de la racine carrée du temps. La figure I.3.9 montre aussi que la résolution numérique permet une bonne approximation des valeurs expérimentales avec cependant une surestimation de ces dernières par la prédiction numérique. Notons que, pour des temps grands, les valeurs expérimentales ont une tendance à ne plus suivre un comportement linéaire, et qui peut être attribuée aux conditions de l'essai.

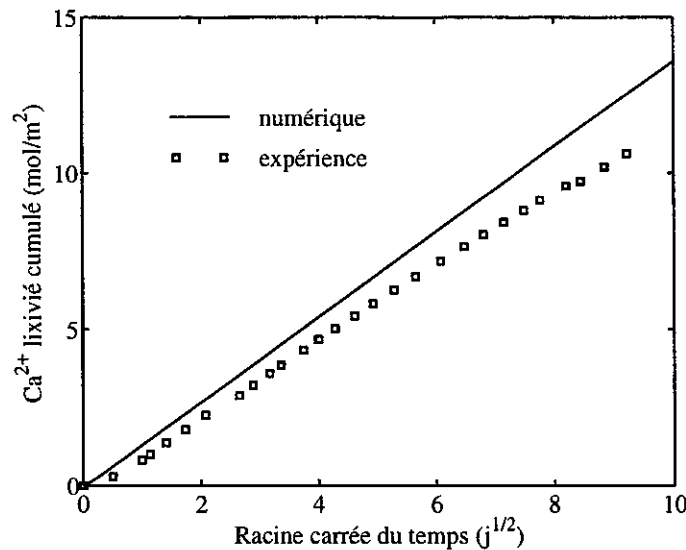


FIG. I.3.9 – Comparaison entre les quantités de calcium lixivié expérimentales [Ade92] et prédites numériquement.

Les épaisseurs dégradées mesurées et prédites peuvent être également comparées. Leurs valeurs sont présentées dans le tableau I.3.1 aux échéances de 3 et 6 mois. Ces valeurs indiquent que les résultats numériques approchent assez précisément les données expérimentales, même si maintenant ces dernières sont légèrement sous-estimées par la prédiction numérique.

TAB. I.3.1 – *Épaisseurs dégradées expérimentales et prédites numériquement.*

	3 mois	6 mois
expérience	1.45 mm	2.10 mm
prédiction numérique	1.43 mm	2.03 mm

Dans le but d'étudier l'importance des différentes données du modèle de lixiviation sur la qualité de sa prédiction, une étude de sensibilité a été entreprise. Les quatre paramètres retenus pour cette étude sont :

1. la concentration de calcium en solution à laquelle la portlandite se dissout,
2. la porosité totale,
3. le coefficient de diffusion effectif du calcium en solution,
4. la concentration initiale en calcium en phase solide.

Différentes sources d'erreur sont possibles dans l'estimation de ces paramètres [MTTA99]. Leurs valeurs de référence utilisées pour l'étude de sensibilité sont celles données dans la section précédente : 21 mol/m^3 pour le premier paramètre, les données de la figure I.3.5 pour le paramètre 2, l'expression (I.3.3) pour le paramètre 3 et 14700 mol/m^3 pour le dernier paramètre. L'étude entreprise consiste à étudier séparément les effets d'une variation de $\pm 10\%$ de chacun des paramètres par rapport à sa valeur de référence sur les épaisseurs dégradées et les quantités de calcium lixivié prédites par le modèle. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure I.3.10 de gauche pour l'épaisseur dégradée à 6 mois et la figure I.3.10 de droite pour la quantité de calcium lixivié à 85 jours. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par le modèle pour les valeurs de référence (prédiction de référence) sont aussi représentées sur ces figures.

La figure I.3.10 montre que les paramètres 1 et 3 ont peu d'influence sur les résultats du modèle de lixiviation puisque leur variation de $\pm 10\%$ engendre une variation de l'ordre de 5% de la prédiction numérique. Le paramètre 4 joue un rôle un peu plus important. En particulier, une variation de ce paramètre génère des effets contraires sur l'épaisseur dégradée et la quantité de calcium lixivié. Une surestimation de sa valeur de référence peut ainsi expliquer la surévaluation constatée sur les quantités de calcium lixivié de la figure I.3.9 et la sous-évaluation observée sur les épaisseurs dégradées du tableau I.3.1. En effet, réduisant ce paramètre, le front de dissolution de la portlandite progressera plus rapidement (moins de calcium à dissoudre) alors que les quantités de calcium lixivié seront plus faibles. Enfin, le deuxième paramètre possède les effets les plus importants sur la qualité de la prédiction numérique. Son importance est attribuable au fait que le coefficient de diffusion effectif du calcium est approché par une fonction exponentielle de la porosité. Ainsi une erreur de 10% sur la porosité engendre une erreur de 20% à 30% sur l'épaisseur dégradée ou la quantité lixiviée de la figure I.3.10. Finalement, comme la variation de la porosité avec la concentration en calcium solide est déterminée avec une précision suffisante, la modélisation présentée permet une représentation satisfaisante du phénomène de lixiviation.

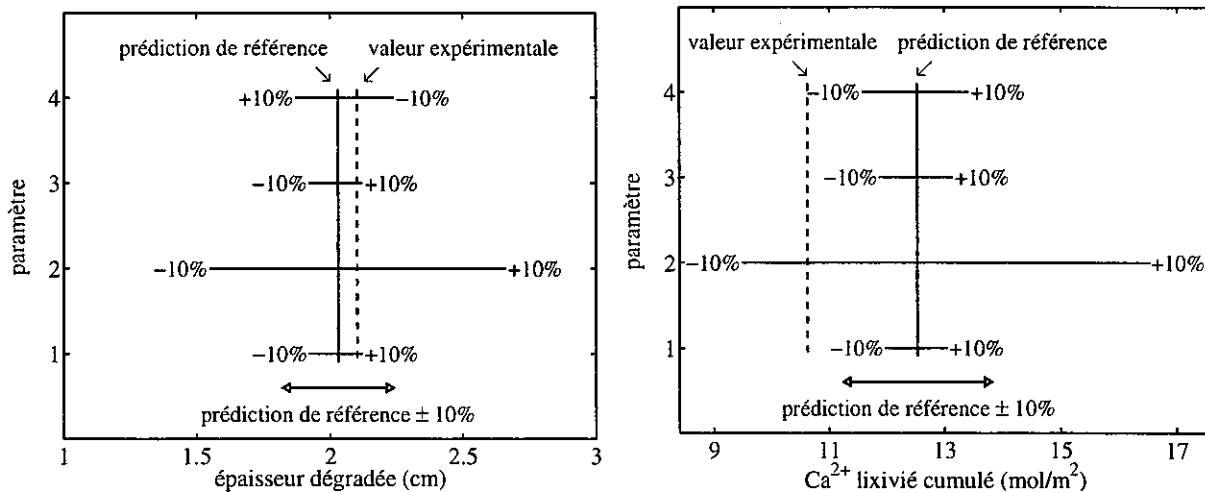


FIG. I.3.10 – Effets d'une variation de $\pm 10\%$ des données du modèle de lixiviation sur l'épaisseur dégradée à 6 mois et la quantité de calcium lixivié à 85 jours.

L'équation (I.3.4) a aussi été appliquée à la lixiviation d'un mortier en prenant en compte les modifications à apporter au jeu de données. La comparaison entre les résultats expérimentaux de Bourdette [Bou94] et la modélisation utilisée dans cette section fournit alors des résultats de qualité comparable à ceux présentés pour la pâte de ciment [MTTA99]. La modélisation de la lixiviation peut maintenant être appliquée au cas encore plus fortement non-linéaire de la dégradation accélérée d'un matériau cimentaire.

I.3.3 Modélisation de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment

Les matériaux cimentaires présentent parfois une fissuration importante, qui constitue un chemin préférentiel pour le transport des espèces ioniques gouvernant la dégradation chimique. Il apparaît alors essentiel de connaître les effets de la fissuration sur la dégradation du matériau et par conséquent sur la durabilité d'une structure [Tog98, TMA99]. Ce couplage entre fissuration et dégradation est étudié dans le projet GEO "Modélisation du couplage fissuration-dégradation chimique dans les bétons" financé par l'ANDRA et EDF [TDOP99]. Cette section est plus particulièrement centrée sur la modélisation et l'analyse d'une expérience de lixiviation accélérée réalisée sur une éprouvette fissurée.

Les expériences étudiées ont été mises en œuvre au CEA et sont présentées dans [Dan97, Tog98, TDOP99]. Les résultats précédents montrent que la dégradation chimique des matériaux cimentaires est un phénomène très lent (voir tableau I.3.1). Afin d'accélérer le processus de lixiviation, sans en changer sa nature, la solution déionisée utilisée pour ces tests (dits de lixiviation accélérée) contient du nitrate d'ammonium. La présence de cette espèce chimique en solution permet une dissolution plus rapide de la portlandite mais introduit dans le modèle une non-linéarité plus importante. La fissuration est étudiée par le biais d'une fissure

dite modèle car, pour des raisons de répétabilité de l'essai, cette dernière est réalisée à l'aide d'une scie à fil. Les caractéristiques de la fente réalisée sont une largeur (ou ouverture) de $350\ \mu\text{m}$ et une longueur (ou profondeur) de 2.8 cm. L'échantillon cylindrique ainsi qu'une coupe transversale après 10 jours de contact avec une solution agressive à base de nitrate d'ammonium sont reproduits sur la figure I.3.11.

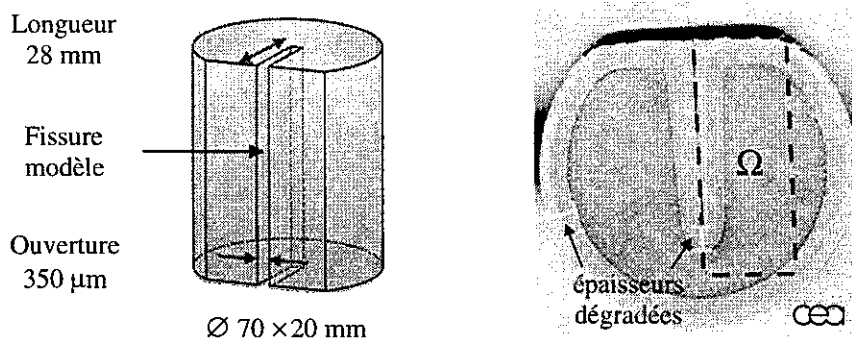


FIG. I.3.11 – Échantillon en pâte de ciment avec fissure modèle.

Le nitrate d'ammonium présent dans la solution entourant l'échantillon permet de déplacer l'équilibre chimique de dissolution de la portlandite (voir Carde [Car96], Adenot [AAM97] et Tognazzi [Tog98]). La concentration d'équilibre en calcium en solution associée à la présence de la portlandite passe ainsi de $21\ \text{mol/m}^3$ à $2730\ \text{mol/m}^3$, accélérant fortement la dégradation du matériau¹. La relation précédente entre les concentrations de calcium en solution et en phase solide (*i.e.* représentée sur la figure I.3.4) est alors remplacée par la relation proposée sur la figure I.3.12. Les autres phénomènes ne sont pas modifiés par la présence du nitrate d'ammonium de sorte que les variations de la porosité et du coefficient de diffusion peuvent encore être décrites par la figure I.3.5 et l'expression (I.3.3).

Dans le but de faciliter la mise en œuvre numérique de l'équation (I.3.4), seule la partie Ω de la coupe transversale de la figure I.3.11 est considérée. Ce domaine Ω est composé d'une partie Ω_F associée à la fissure et de la partie complémentaire Ω_M constituée de pâte de ciment pure (voir figure I.3.13). Il reste alors à préciser les conditions aux limites à prendre en compte aux bords de Ω_M et éventuellement de Ω_F . Deux possibilités sont envisagées.

I.3.3.1 Modélisation M1 avec diffusion libre du calcium dans la fissure

Dans ce premier cas, la solution présente dans la fissure est supposée immobile, de sorte que les ions calcium évacués par la pâte de ciment vers la fissure ne se déplacent dans cette

1. L'augmentation de la concentration d'équilibre en calcium en solution revient à augmenter le paramètre $\varepsilon = \phi \bar{\rho}_A / m_0$ du modèle simplifié du chapitre I.2. Les résultats de la figure I.2.11 montrent alors une dégradation chimique du matériau plus rapide pour les valeurs de ε les plus importantes.

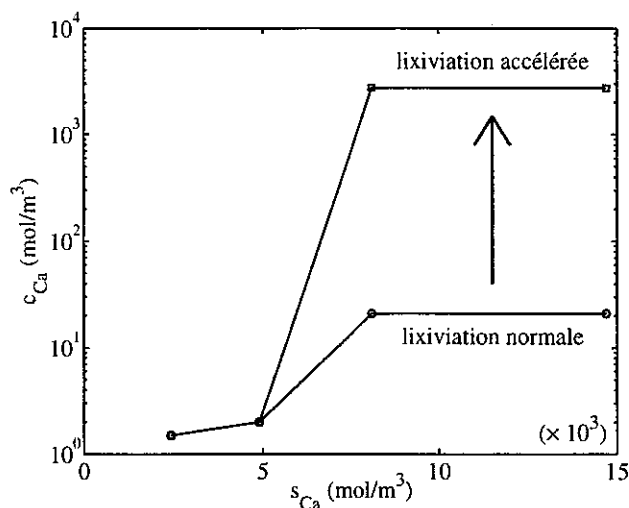


FIG. I.3.12 – Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide en lixiviation accélérée d'une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.

dernière que par diffusion. La conservation de la masse de calcium dans la fissure satisfait alors une équation de diffusion ordinaire (pas de phase solide et de terme source) de la forme :

$$\frac{\partial c_{Ca}}{\partial t} - \text{div} (D_{Ca}^* \text{grad } c_{Ca}) = 0 \quad (\text{I.3.8})$$

Dans cette équation, D_{Ca}^* représente le coefficient de diffusion du calcium hors milieu poreux (*i.e.* $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). L'équation (I.3.8) doit être résolue dans la fissure (*i.e.* dans Ω_F) simultanément avec l'équation (I.3.4) posée dans la pâte de ciment (*i.e.* dans Ω_M). Des conditions aux limites de continuité des concentrations en calcium en solution c_{Ca} et des flux sont alors nécessaires à l'interface entre ces deux domaines. Une condition de flux nul liée à la symétrie du problème est imposée sur tout le bord du domaine Ω appartenant au plan de symétrie. Une condition aux limites $c_{Ca} = 0$ est effective au bord du matériau en contact avec la solution environnant l'échantillon. Finalement, une condition de flux nul s'applique aux bords restant car le front de dissolution de la portlandite se propage à vitesse finie dans le matériau. Les différentes conditions aux limites prises en compte dans cette modélisation M1 sont résumées sur la figure I.3.13. En outre, dans cette approche, la concentration en calcium dans la fissure est remise à zéro à la fin de chaque jour (parfois deux jours) pour rendre compte du renouvellement de la solution agressive pendant l'essai.

Afin de mettre en œuvre numériquement cette modélisation, les domaines Ω_M et Ω_F ont été recouverts par des quadrilatères de différentes tailles pour obtenir une meilleure précision de calcul près des conditions aux limites agressives. Le schéma numérique donné par les équations (I.3.5, I.3.6) est appliqué aux volumes de contrôle du domaine Ω_M . Pour les éléments du maillage de Ω_F , le schéma numérique implicite suivant est utilisé :

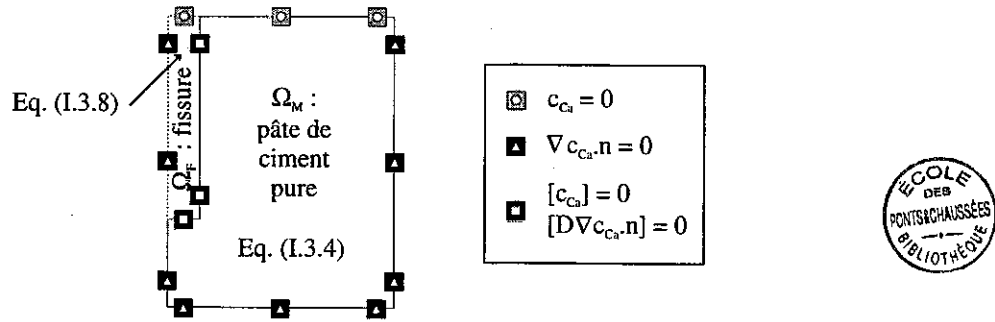


FIG. I.3.13 – Conditions aux limites dans le cas d'une diffusion libre du calcium dans la fissure (modélisation M1).

$$m(K) \frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} D_{Ca}^* (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = 0. \quad (I.3.9)$$

avec u_K^n l'approximation de c_{Ca} sur le volume de contrôle K de la fissure et dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Pour un volume de contrôle rectangulaire K comme ceux utilisés ici, $m(K)$ représente la surface de cet élément et $\tau_{K,L}$ le rapport de la longueur du bord commun aux rectangles K et L voisins sur la distance entre leurs centres. Dans le cas où un élément K et son voisin L appartiennent à des domaines différents (par exemple $K \in \Omega_F$ et $L \in \Omega_M$), le flux de K vers L est égal au flux de L vers K selon la condition aux limites

$$\underbrace{D_{Ca}^* \text{grad } c_{Ca} \cdot \mathbf{n}}_{\text{fissure}} = \underbrace{\mathcal{D}_{Ca}(\phi(s_{Ca})) \text{grad } g(s_{Ca}) \cdot \mathbf{n}}_{\text{pâte de ciment}}, \quad (I.3.10)$$

imposée à l'interface entre la fissure et le matériau, $\mathbf{n}$ étant la normale à la fissure. Ce flux constitue une inconnue du problème et peut être déterminé à partir de l'équation supplémentaire déduite de l'autre condition aux limites à l'interface fissure-matériau :

$$\underbrace{c_{Ca}}_{\text{fissure}} = \underbrace{g(s_{Ca})}_{\text{pâte de ciment}}. \quad (I.3.11)$$

Sous une forme discrétisée, le couplage entre les résolutions dans les deux domaines se traite avec une inconnue supplémentaire notée $w_{K,L}^{n+1}$ introduite pour chaque élément K dans Ω_F et L voisin dans Ω_M et telle que d'après (I.3.10) :

$$w_{K,L}^{n+1} = D_{Ca}^* (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = -\mathcal{D}_{KL}^n (g(v_K^{n+1}) - g(v_L^{n+1})) \quad (I.3.12)$$

Ces nouvelles inconnues peuvent être déterminées à partir des équations supplémentaires provenant de (I.3.11) et satisfaites pour chaque élément K dans Ω_F et L voisin dans Ω_M :

$$u_K^{n+1} = g(v_L^{n+1}) \quad (I.3.13)$$

La figure I.3.14 présente les concentrations en calcium sous formes de soluté et de solide obtenues numériquement dans le cas M1 pour une pâte de ciment exposée à 17 jours de lixiviation

au nitrate d'ammonium. Ces figures font apparaître un front de dissolution de la portlandite bien marqué et une plus grande régularité de la concentration en calcium en solution. Cette modélisation M1 conduit à une épaisseur dégradée en fond de fissure d'environ 0.8 mm alors que la valeur expérimentale attendue est de 4.5 mm (voir [Dan97]). En fait, il est apparu que la dégradation en fond de fissure était principalement active à travers la remise à zéro de la concentration dans la fissure (pour reproduire les conditions expérimentales de l'essai), la diffusion seule étant trop lente pour abaisser rapidement la concentration en calcium dans la fissure. Une seconde modélisation plus agressive pour le matériau est donc étudiée dans la section suivante.

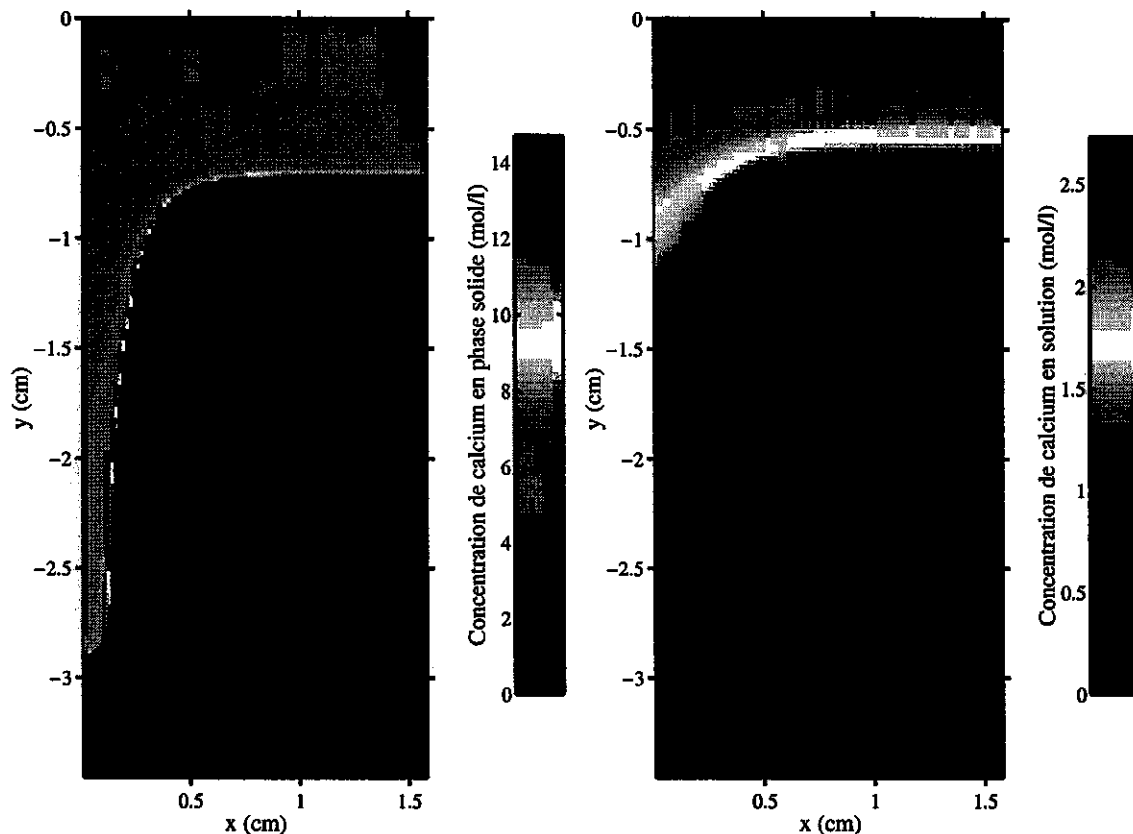


FIG. I.3.14 – Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M1.

I.3.3.2 Modélisation M2 avec concentration en calcium nulle dans la fissure

Cette seconde modélisation suppose qu'un mouvement convectif du calcium se produit dans la fissure au cours de l'expérience du fait de la présence d'un agitateur en rotation dans la solution agressive. Le cas le plus défavorable pour l'échantillon correspond à une évacuation

instantanée (par rapport à la lixiviation de la pâte de ciment) du calcium dans la fissure. La concentration en calcium y est alors la même que celle de la solution agressive, à savoir une concentration nulle. La modélisation M2 signifie donc que l'équation (I.3.4) est résolue dans le domaine Ω_M et qu'une condition aux limites $c_{Ca} = 0$ est imposée à l'interface entre la fissure et le matériau. La même condition aux limites est effective au bord du matériau en contact avec la solution environnant l'échantillon. Finalement, une condition aux limites de flux nul s'applique aux bords restant pour des raisons de symétrie ou de propagation à vitesse finie de la dégradation. L'ensemble des conditions aux limites est rappelé sur la figure I.3.15.

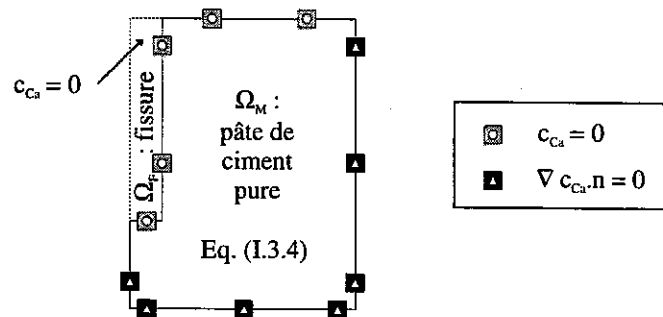


FIG. I.3.15 – Conditions aux limites dans le cas d'une concentration en calcium nulle dans la fissure (modélisation M2).

La figure I.3.16 montre les mêmes concentrations à la même échéance que pour la figure I.3.16 mais calculées cette fois ci à partir de la modélisation M2. La partie gauche de cette figure fait apparaître une épaisseur dégradée en fond de fissure de 5 mm contre 7 mm en bordure d'éprouvette. Cette différence provient du caractère bidimensionnel de la diffusion en fond de fissure alors que seul un transport diffusif unidirectionnel est possible en bordure de matériau. Par conséquent, la dégradation est plus lente en fond de fissure où le front de dissolution de la portlandite progresse avec une vitesse plus faible que celui situé au bord de l'échantillon. Il est cohérent que les deux approches envisagées (*i.e.* M1 et M2) conduisent à des valeurs identiques d'épaisseur dégradée pour le bord du matériau en contact direct avec la solution agressive. En revanche, cette fois ci l'épaisseur dégradée en fond de fissure est d'environ 5 mm donc beaucoup plus importante que dans le cas M1 et surtout plus proche du résultat expérimental [ME99]. Cette seconde modélisation apparaît alors comme la plus adaptée aux conditions de l'essai. Cependant, une analyse plus précise d'une coupe expérimentale de l'échantillon après 17 jours de lixiviation ne présente pas un profil de dégradation aussi parallèle à la fissure que celui observable sur la figure I.3.16 de gauche. Cette différence signale que l'hypothèse d'une concentration en calcium nulle dans la fissure semble légèrement trop agressive.

Les épaisseurs dégradées observées et prédites numériquement en fond de fissure comme en bordure de matériau (voir figure I.3.11) sont rapportées sur la figure I.3.17. Cette figure montre que la résolution unidimensionnelle de l'équation (I.3.4) permet une bonne reproduction des épaisseurs dégradées en bordure d'éprouvette, avec comme dans le cas de la

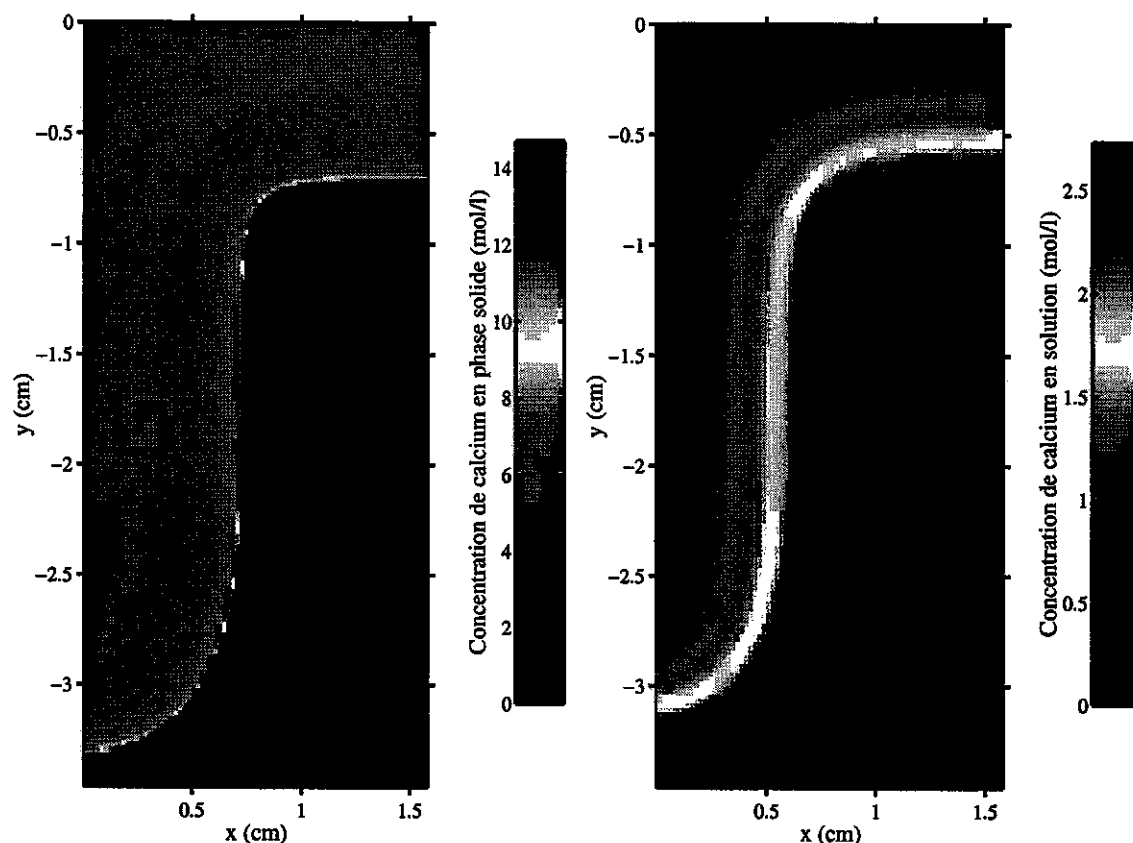


FIG. I.3.16 – Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M2.

lixiviation normale une légère sous-estimation de la prédiction. Par contre, seul le calcul réalisé avec une concentration en calcium nulle dans la fissure (*i.e.* M2) permet d'approcher correctement les épaisseurs dégradées expérimentales mesurées en fond de fissure. L'autre approche (*i.e.* M1) sous-estime largement la dégradation et invalide ainsi l'hypothèse d'une solution immobile dans la fissure. Néanmoins, comme l'approche M2 surestime légèrement les résultats expérimentaux (contrairement à la sous-estimation constatée en 1D), il semble que l'hypothèse d'une concentration en calcium nulle dans la fissure soit un peu exagérée. En réalité, le mouvement du calcium dans la fissure doit être convectif et diffusif, l'intensité du transport convectif étant cependant indéterminée. Une restitution des épaisseurs dégradées en fond de fissure par une modélisation diffusive-convective dans Ω_F permettrait éventuellement une estimation de la vitesse de la phase liquide dans la fissure.

Le mode de transport du calcium dans la fissure semble dépendre des propriétés géométriques de cette dernière. La fissure modèle étudiée ici est cependant assez large et trop rectiligne pour être représentative des fissures existant sur des structures réelles en béton. La nécessité de disposer d'échantillons présentant le même type de fissure complique cependant le travail de l'expérimentateur. Il est néanmoins naturel de penser que les mouvements de solution dans une fissure plus réaliste doivent être faibles. L'effet de la fissuration sur la dégradation

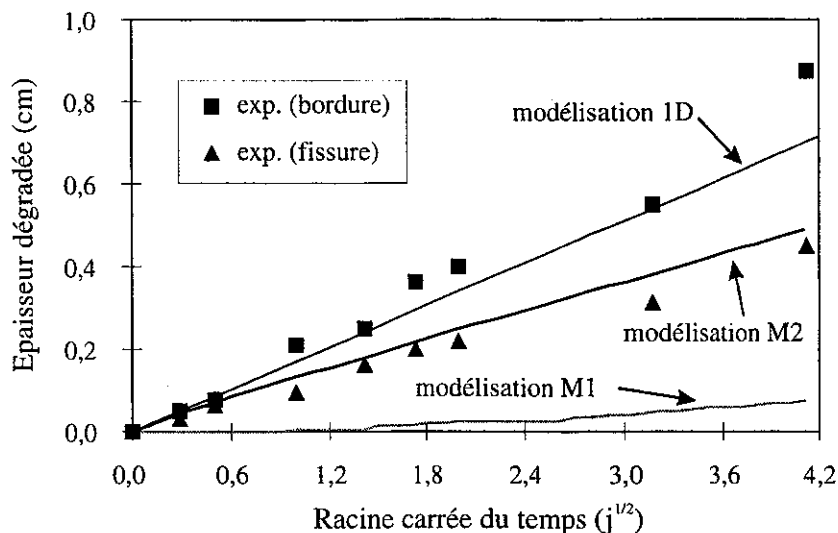


FIG. I.3.17 – *Épaisseurs dégradées expérimentales et numériques en bordure d'éprouvette et en fond de fissure dans le cas de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment.*

des structures réelles à base de ciment serait alors moins important que celui constaté dans cette étude.

I.3.4 Conclusion

Ce chapitre a rappelé différents modèles permettant une description de la lixiviation des matériaux cimentaires. Un modèle simple, reposant uniquement sur la conservation de la masse de calcium en solution, a plus particulièrement été décrit. La modélisation de la lixiviation d'un matériau cimentaire nécessite alors la connaissance du diagramme d'équilibre entre les concentrations en calcium en solution et en phase solide et des variations de la porosité et du coefficient de diffusion effectif du calcium avec le processus de dégradation chimique. Une prédiction fiable de la dégradation chimique d'un matériau requiert par conséquent l'estimation des paramètres précédents au moyen d'une étude expérimentale. L'utilisation d'une concentration en calcium en solution constante pour décrire la dissolution de la portlandite permet la définition non ambiguë d'une épaisseur dégradée en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle de lixiviation a alors pu être résolu numériquement par la méthode des volumes finis. La confrontation avec des résultats de la littérature a mis en évidence la qualité du modèle en dépit de sa simplicité. Une étude bidimensionnelle de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment fissurée a alors pu être entreprise. Il a ainsi été montré qu'un transport convectif de calcium était actif dans la fissure modèle au cours de l'essai modélisé. Ce mode de transport est apparu comme fortement lié aux caractéristiques géométriques de la fissure considérée. Enfin, la méthode numérique utilisée s'est montrée très performante en supportant la forte non-linéarité liée au front de dissolution dans le cas de la lixiviation simple comme dans celui encore plus discontinu de la dissolution accélérée en présence de nitrate d'ammonium.

Le chapitre suivant montre que les techniques numériques employées dans ce chapitre et plus particulièrement dans le chapitre I.2 sont bien adaptées aux non-linéarités des problèmes étudiés. Le lecteur peu intéressé par ce type de démonstration mathématique pourra directement passé au chapitre I.5 qui traite de la diffusion non-linéaire des ions chlorures en milieu poreux saturé. La non-linéarité de cette étude provient de la fixation des ions chlorures avec la matrice solide et joue un rôle similaire à celui de la dissolution étudiée dans les chapitres I.2 et I.3.

Chapitre I.4

Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis

I.4.1 Introduction

Ce chapitre traite de l'étude mathématique de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis pour le problème de diffusion et dissolution décrit par les équations (I.2.3) et (I.2.12). Ce travail est présenté après les résultats numériques des chapitres précédents de façon à ne pas interrompre, par des développements mathématiques, la continuité de l'analyse physique entreprise. Cependant, ces résultats possèdent leur place dans ce document car ils montrent que les techniques numériques employées sont bien adaptées à la résolution du problème étudié. Le lecteur peu familier avec les techniques utilisées dans ce chapitre pourra simplement s'arrêter sur les schémas numériques explicite et implicite donnés respectivement par les systèmes (I.4.23) et (I.4.25) et sur le résultat principal de convergence énoncé par le théorème I.4.5.3.

Plus précisément, ce chapitre expose comment les solutions faibles des équations (I.2.3) et (I.2.12) données avec une condition initiale et une condition aux limites de Neumann homogène peuvent être approchées par un schéma numérique de volumes finis. En premier lieu, les solutions faibles sont introduites et leur unicité est prouvée. Des schémas numériques implicite et explicite sont alors proposés et la convergence en pas de temps et taille du maillage du schéma explicite est détaillée. Pour la concentration en soluté, la convergence est obtenue au moyen d'une estimation *a priori* dans L^∞ , l'utilisation du théorème de Kolmogorov sur la compacité relative des sous espaces de L^2 et un résultat de densité sur l'espace des fonctions tests. En ce qui concerne la concentration en phase solide, la convergence découle d'une estimation *a priori* dans L^2 et de l'expression sous forme intégrale de cette concentration en fonction de celle en soluté. La convergence du schéma numérique vers une solution faible fournit en même temps un résultat d'existence pour cette dernière. Il est remarquable que les estimations obtenues dans cette annexe soient indépendantes du temps de dissolution. Ce résultat permet à Eymard *et al.* dans [EGH⁺98a] de montrer la convergence des solutions faibles du problème de dissolution non instantanée vers celle du problème instantanée lorsque le temps caractéristique de dissolution tend vers zéro.

Une étude mathématique du problème de diffusion et dissolution requiert les hypothèses suivantes sur les données du problème :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(i)} \quad \Omega \text{ est un ouvert borné de } \mathbb{R}^N, \text{ de frontière régulière } \partial\Omega, \\ \text{(ii)} \quad U \text{ est une constante strictement positive,} \\ \text{(iii)} \quad u_0 \in L^\infty(\Omega) \text{ et satisfait } 0 \leq u_0 \leq U, \\ \text{(iv)} \quad v_0 \in L^2(\Omega) \text{ et satisfait } 0 \leq v_0, \\ \text{(v)} \quad \lambda \text{ est une constante strictement positive.} \end{array} \right. \quad (\text{I.4.1})$$

Le but de cette étude est de trouver une approximation numérique des solutions u et v du système suivant

$$\text{pour tout } (x, t) \in (\Omega \times \mathbb{R}_+^*), \left\{ \begin{array}{l} (u + v)_t - \Delta u = 0 \\ v_t = \begin{cases} -\lambda(U - u) & \text{si } v > 0 \\ 0 & \text{si } v = 0 \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{I.4.2})$$

qui modélise la diffusion et la dissolution non instantanée dans un milieu poreux. De plus, u est supposée satisfaire une condition aux limites homogène de Neumann sur le bord $\partial\Omega$ de Ω

$$\frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad \text{sur } \partial\Omega \times \mathbb{R}_+^*. \quad (\text{I.4.3})$$

Les conditions initiales pour u et v sont données par

$$\text{pour tout } x \in \Omega, \left\{ \begin{array}{l} u(x, 0) = u_0(x), \\ v(x, 0) = v_0(x). \end{array} \right. \quad (\text{I.4.4})$$

Le cas d'une diffusion et dissolution instantanée est décrit en remplaçant le système (I.4.2) par

$$\text{pour tout } (x, t) \in (\Omega \times \mathbb{R}_+^*), \left\{ \begin{array}{l} (u + v)_t - \Delta u = 0 \\ v \cdot (U - u) = 0, \text{ avec } v \geq 0, u \leq U, \end{array} \right. \quad (\text{I.4.5})$$

Dans la suite de ce texte, (P_λ) représente le problème de dissolution non instantanée regroupant les équations (I.4.2, I.4.3, I.4.4) et (P_I) le problème de dissolution instantanée donné par les équations (I.4.5, I.4.3, I.4.4). Le système d'équations (I.4.2) peut être déduit des équations (I.2.3) et (I.2.12) avec les changements de variable suivants :

$$u = \phi \rho_A \quad v = m_A \quad U = \phi \bar{\rho}_A \quad \lambda = \frac{1}{t_d} \quad y = \frac{x}{\sqrt{D_A}} \quad (\text{I.4.6})$$

où x représente la variable d'espace dans les équations (I.2.3) et (I.2.12) et y la variable d'espace pour le système (I.4.2). Les changements de variable (I.4.6) assurent aussi la cohérence entre les équations (I.2.3) et (I.2.8) et le système (I.4.5). v représente la concentration par rapport au volume total du milieu poreux d'un constituant présent en phase solide sous forme de minéral. u est la concentration du même constituant dans la solution interstitielle

du matériau par rapport au même volume. U est la concentration d'équilibre en solution et λ l'inverse du temps de dissolution. La dissolution instantanée (P_I) est le cas limite de la dissolution non instantanée (P_λ) quand $\lambda \rightarrow \infty$. Le problème instantané est un problème à frontière libre. Cette frontière sépare une région dans laquelle la concentration en phase solide est nulle d'une région où la concentration en soluté est à l'équilibre car la phase solide y est encore présente. Ce type de problème est donc similaire au problème de Stefan rencontré pour l'équation de la chaleur avec changement de phase (voir par exemple [CJ59], [AG91]). Une résolution numérique de ce problème dégénéré par une méthode de volume finis est proposée par Eymard *et al.* dans [EGHS98].

Une définition de la solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) est maintenant introduite. Cette définition utilise la notation $a^+ := \max(a, 0)$, pour tous les $a \in \mathbb{R}$.

Définition I.4.1.1 Une paire de fonctions mesurables (u_λ, v_λ) est une solution faible du problème (P_λ) si les trois conditions suivantes sont satisfaites pour tout $T > 0$,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{(i)} & u_\lambda \in L^\infty(\Omega \times (0, T)) \cap L^2(0, T; H^1(\Omega)), \quad v_\lambda \in L^2(\Omega \times (0, T)), \\ \text{(ii)} & \int_0^T \int_\Omega ([u_\lambda(x, t) + v_\lambda(x, t)] \psi_t(x, t) - \nabla u_\lambda(x, t) \nabla \psi(x, t)) \, dx dt \\ & \quad + \int_\Omega [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) \, dx = 0, \\ & \quad \text{pour tout } \psi \in \mathcal{A}_T = \{\psi \in H^1(\Omega \times (0, T)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0\} \\ \text{(iii)} & v_\lambda(x, t) = \left(v_0(x) - \lambda \int_0^t (U - u_\lambda(x, \tau)) \, d\tau \right)^+, \text{ p.p. dans } \Omega \times (0, T). \end{array} \right. \quad (\text{I.4.7})$$

Il peut être noté que dans l'équation (ii) de (I.4.7), les fonctions tests ne peuvent être prises dans l'espace $\{\psi \in L^2(0, T; H^1(\Omega)), \psi_t \in L^2(0, T; H^{-1}(\Omega)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0\}$ puisque v_0 appartient seulement à $L^2(\Omega)$.

La section suivante est consacrée à un résultat d'unicité pour la solution faible du problème (P_λ).

I.4.2 Unicité de la solution faible

Une preuve d'unicité de la solution faible du problème (P_λ) est proposée par Moszkowicz *et al.* dans [MPS94] dans un cas unidimensionnel avec conditions aux limites mixtes de Dirichlet et Neumann. De plus, dans cette article, les auteurs montrent que la fonction v_λ définie par l'équation (iii) de (I.4.7) est la solution faible correspondant à la seconde équation de (I.4.2). Leur résultat est basé sur l'étude d'un problème auxiliaire qui consiste à trouver la solution de l'équation différentielle suivante :

$$h_t(x, t) = -1_{\{(y, s); h(y, s) > 0\}}(x, t) f(x, t), \text{ pour tout } (x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}_+^*, \quad (\text{I.4.8})$$

avec une condition initiale telle que,

$$h(x, 0) = h_0(x), \text{ pour tout } x \in \Omega, \quad (\text{I.4.9})$$

et avec les hypothèses suivantes

$$\begin{cases} \text{(i)} & \Omega \text{ est un ouvert borné de } \mathbb{R}^N, \text{ de frontière régulière } \partial\Omega, \\ \text{(ii)} & h_0 \in L^2(\Omega) \text{ et satisfait } h_0 \geq 0, \\ \text{(iii)} & \text{pour tout } T > 0, f \in L^2(0, T; L^2(\Omega)) \text{ et satisfait } f \geq 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.10})$$

La notation $\mathbf{1}_A$ de l'équation (I.4.8) désigne la fonction caractéristique de l'ensemble A telle que, $\mathbf{1}_A(x) = 1$ si $x \in A$ et $\mathbf{1}_A(x) = 0$ si $x \notin A$. Moszkowicz *et al.* [MPS94] introduisent alors une définition de la solution faible du problème (I.4.8, I.4.9) :

Définition I.4.2.1 *Une fonction mesurable h est une solution faible du problème (I.4.8, I.4.9) si pour tout $T > 0$*

$$\begin{cases} h \text{ et } h_t \in L^2(0, T; L^2(\Omega)), \\ \text{pour tout } \varphi \in L^2(\Omega), \\ \int_0^T \int_{\Omega} \left(h_t(x, t) \varphi(x) + \mathbf{1}_{\{(y, s); h(y, s) > 0\}}(x, t) f(x, t) \varphi(x) \right) dx dt = 0, \\ h(x, 0) = h_0(x). \end{cases} \quad (\text{I.4.11})$$

Le résultat suivant, qui permet la définition faible de v_λ adoptée dans l'équation (iii) de (I.4.7), est prouvé par Moszkowicz *et al.* dans [MPS94].

Théorème I.4.2.2 *Sous les hypothèses (I.4.10), la fonction h définie par*

$$h(x, t) = \left(h_0(x) - \int_0^t f(x, \theta) d\theta \right)^+,$$

est l'unique solution faible du problème (I.4.8, I.4.9). De plus $h_t \in L^2(0, T; L^2(\Omega))$ avec

$$\int_0^T \|h_t\|_{L^2(\Omega)}^2 dt \leq \|f\|_{L^2(\Omega \times (0, T))}^2.$$

L'utilisation directe de l'expression intégrale de v_λ dans la définition I.4.1.1 autorise une preuve d'unicité de la solution faible de (P_λ) plus courte. Cette démonstration nécessite l'utilisation du lemme suivant qui fournit une estimation sur la différence entre deux paires de solution faible.

Lemme I.4.2.3 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient (u_1, v_1) et (u_2, v_2) deux paires de solutions faibles du problème (P_λ) définies par I.4.1.1, avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 . Alors, pour tout $T > 0$*

$$\|u_1 - u_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))} \leq \|v_1 - v_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))} \text{ pour tout } t \in (0, T). \quad (\text{I.4.12})$$

Preuve du lemme I.4.2.3.

Comme (u_1, v_1) et (u_2, v_2) sont deux paires de solution faible du problème (P_λ) avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 , il vient, pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{A}_T$,

$$\begin{cases} \int_0^T \int_\Omega [(u_1 - u_2)(x, s)\psi_s(x, s) + (v_1 - v_2)(x, s)\psi_s(x, s)] dx ds \\ - \int_0^T \int_\Omega \nabla(u_1 - u_2)(x, s)\nabla\psi(x, s) dx ds = 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.13})$$

Pour tout $t \in (0, T)$, la même fonction $\psi^t \in \mathcal{A}_T$ que celle introduite par Moszkowicz *et al.* [MPS94] est utilisée

$$\psi^t(x, s) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq s \leq T, \\ w(x, s) = \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta & \text{si } 0 \leq s \leq t. \end{cases} \quad (\text{I.4.14})$$

Cette fonction appartient à $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ puisque u_1 et u_2 sont dans $L^2(0, T; H^1(\Omega))$. De plus, pour tout $t \in (0, T)$, sa dérivée partielle par rapport à s s'écrit sous la forme

$$\frac{\partial \psi^t}{\partial s}(x, s) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq s \leq T \\ \frac{\partial w}{\partial s}(x, s) = -(u_1 - u_2)(x, s) & \text{si } 0 \leq s \leq t \end{cases} \quad (\text{I.4.15})$$

qui appartient aussi à $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ pour les mêmes raisons que ψ^t . Cette dernière fonction appartient donc à $\mathcal{A}_T$. Les expressions (I.4.14) et (I.4.15) introduites dans (I.4.13) donnent, pour tout $T > 0$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\begin{cases} \int_0^t \int_\Omega [(u_1 - u_2)^2(x, s) + (v_1 - v_2)(x, s)(u_1 - u_2)(x, s)] dx ds \\ + \int_0^t \int_\Omega \left[\nabla(u_1 - u_2)(x, s) \nabla \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta \right] dx ds = 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.16})$$

Le dernier terme de (I.4.16) peut être réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} & \int_0^t \int_\Omega \left[\nabla(u_1 - u_2)(x, s) \nabla \int_s^t (u_1 - u_2)(x, \theta) d\theta \right] dx ds \\ &= \int_0^t \int_\Omega [\nabla(-w_s(x, s)) \nabla w(x, s)] dx ds \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^t \frac{d}{ds} \left(\int_\Omega \nabla w(x, s) \nabla w(x, s) dx \right) ds \\ &= \frac{1}{2} \int_\Omega (\nabla w(x, 0))^2 dx \geq 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.17})$$

Ainsi, pour tout $T > 0$, les équations (I.4.16) et (I.4.17) conduisent à, pour tout $t \in (0, T)$,

$$\int_0^t \|(u_1 - u_2)(\cdot, s)\|_{L^2(\Omega)}^2 ds \leq \left| \int_0^t \int_\Omega (v_1 - v_2)(x, s)(u_1 - u_2)(x, s) dx ds \right|. \quad (\text{I.4.18})$$

Le résultat (I.4.12) est alors une conséquence de l'inégalité de Cauchy-Schwarz appliquée au membre de droite de (I.4.18).

Le lemme précédent et la définition faible (I.4.7) de v_λ permettent alors d'obtenir l'unicité recherchée pour la solution faible du problème (P_λ) . Ce résultat est énoncé dans le théorème suivant :

Théorème I.4.2.4 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient (u_1, v_1) et (u_2, v_2) deux paires de solution faible du problème (P_λ) définies par I.4.1.1, avec les mêmes conditions initiales u_0, v_0 . Alors, pour tout $T > 0$*

$$\text{pour presque tout } (x, t) \in \Omega \times (0, T), \quad \begin{cases} u_1 = u_2 \\ v_1 = v_2 \end{cases} \quad (\text{I.4.19})$$

Preuve du théorème I.4.2.4.

Comme les fonctions v_1 et v_2 possèdent la même condition initiale v_0 , la différence entre les équations (I.4.7.iii) écrites pour les deux solutions faibles (u_1, v_1) et (u_2, v_2) donne, pour tout $T > 0$, pour presque tout $(x, t) \in \Omega \times (0, T)$,

$$|(v_1 - v_2)(x, t)| \leq \lambda \int_0^t |u_1(x, \theta) - u_2(x, \theta)| d\theta.$$

Cette équation est multipliée par $|(v_1 - v_2)(x, t)|$ puis intégrée sur Ω , conduisant à, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \lambda \int_0^t \int_{\Omega} |(u_1 - u_2)(x, \theta)| |(v_1 - v_2)(x, t)| dx d\theta. \quad (\text{I.4.20})$$

L'inégalité de Cauchy Schwarz appliquée à la seconde intégrale du membre de droite de la relation (I.4.20) entraîne, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \int_0^t \|(u_1 - u_2)(., \theta)\|_{L^2(\Omega)} d\theta.$$

Appliquant une nouvelle fois l'inégalité de Cauchy Schwarz, cette dernière équation devient, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \sqrt{T} \|u_1 - u_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))}. \quad (\text{I.4.21})$$

Le résultat (I.4.12) du lemme I.4.2.3 et l'équation (I.4.21) impliquent, pour tout $T > 0$, pour presque tout $t \in (0, T)$,

$$\|(v_1 - v_2)(., t)\|_{L^2(\Omega)} \leq \lambda \sqrt{T} \|v_1 - v_2\|_{L^2(0, t; L^2(\Omega))}.$$

Finalement, pour tout $T > 0$ et pour presque tout $t \in (0, T)$, l'inégalité suivante a été démontrée

$$\|(v_1 - v_2)(\cdot, t)\|_{L^2(\Omega)}^2 \leq \lambda^2 T \int_0^t \|(v_1 - v_2)(\cdot, \theta)\|_{L^2(\Omega)}^2 d\theta.$$

Le lemme de Gronwall (voir Dautray et Lions [DL88] page 672) utilisé avec la condition initiale $\|(v_1 - v_2)(\cdot, 0)\|_{L^2(\Omega)}^2 = \|v_0 - v_0\|_{L^2(\Omega)}^2 = 0$ prouvent la première égalité de (I.4.19). La seconde égalité découle alors du lemme I.4.2.3. Le théorème I.4.2.4 est donc prouvé.

I.4.3 Schémas de volumes finis

Comme il a déjà été évoqué précédemment, le problème de dissolution instantanée conduit à la présence d'un front de dissolution raide. La position de cette discontinuité est difficile à capter numériquement car elle requiert une fine discrétisation en espace comme en temps. Le choix de la méthode numérique retenue pour la résolution des problèmes de dissolution (P_λ) et (P_I) est aussi essentiel. La méthode des volumes finis a été sélectionnée ici pour sa simplicité et sa robustesse concernant l'approximation de lois de conservation non-linéaires (voir Eymard *et al.* [EGH00] et [EGHS98]). Elle présente en outre l'avantage de s'adapter facilement sur des maillages irréguliers comme ceux utilisés dans le chapitre I.3. La stabilité de la méthode des volumes finis préserve aussi des problèmes de divergence qui peuvent apparaître avec l'utilisation d'éléments finis de haut degré. Enfin, respectant localement une conservation de la masse sous forme faible, cette méthode satisfait les relations de Rankine-Hugoniot le long d'une frontière libre. Comme il a été montré dans le premier chapitre pour la dissolution instantanée, ces relations sont déterminantes pour assurer un bon positionnement du front de dissolution.

Pour leur problème de lixiviation des matrices cimentaires utilisées pour la solidification et le stockage des résidus de déchets, Moszkowicz *et al.* utilisent un schéma implicite de différences finis. Le système non-linéaire obtenu est alors résolu par une méthode de point fixe (voir [MMPS95, MPS96]). La méthode des éléments finis peut aussi être utilisée pour obtenir une solution approchée. Cependant, en présence d'un front de dissolution raide, une approximation avec des éléments finis de haut degré peut engendrer des oscillations et donc la divergence de la méthode (voir par exemple [CBZ90]). Ces problèmes peuvent néanmoins être évités avec des éléments finis de bas degrés et l'utilisation d'une technique de condensation de masse (voir par exemple [Zie77] page 535).

Cette section précise les solutions approchées du problème (P_λ) associée à la méthode des volumes finis adoptée. La première étape consiste à introduire une discrétisation en espace de type volume finis, la discrétisation en temps est quant à elle assurée par un schéma d'Euler.

I.4.3.1 Discrétisation en espace de volumes finis

La définition suivante détaille les conditions qui doivent être satisfaites par un maillage de volumes finis admissible du domaine Ω .

Définition I.4.3.1 $\mathcal{T}$ est un **maillage admissible de volumes finis** de Ω si et seulement si :

- (i) $\mathcal{T}$ est un ensemble d'ouverts disjoints inclus dans Ω tel que $\bigcup_{K \in \mathcal{T}} \overline{K} = \overline{\Omega}$,
- (ii) les éléments de $\mathcal{T}$ sont appelés les volumes de contrôle. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, $m(K)$ est la mesure du volume de contrôle K pour la mesure de Lebesgue de $\mathbb{R}^N$. Pour tout couple $(K, L) \in \mathcal{T}^2$ avec $K \neq L$, $e_{K,L} = \overline{K} \cap \overline{L}$ définit l'interface commune à K et L et qui appartient à un hyperplan de $\mathbb{R}^N$ n'intersectant ni K ni L . $m(e_{K,L})$ est alors la mesure de cet interface pour la mesure de Lebesgue de cet hyperplan. $\mathbf{n}_{K,L}$ est le vecteur unitaire à $e_{K,L}$ orienté de K vers L . L'ensemble des volumes de contrôle adjacent est noté $\mathcal{E} = \{(K, L) \in \mathcal{T}^2, K \neq L, m(e_{K,L}) \neq 0\}$, et pour tout $K \in \mathcal{T}$, $N(K) = \{L \in \mathcal{T}, (K, L) \in \mathcal{E}\}$ donne l'ensemble des voisins de K ,
- (iii) il existe $x_K \in K$, pour tout $K \in \mathcal{T}$, tel que :

$$\frac{x_L - x_K}{|x_L - x_K|} = \mathbf{n}_{K,L}, \text{ pour tout } (K, L) \in \mathcal{E}.$$

Soit $h = \text{taille}(\mathcal{T})$ le nombre strictement positif tel que $h = \sup_{K \in \mathcal{T}} \delta(K)$, où $\delta(K)$ est le diamètre du volume de contrôle K . De plus, $d_{K,L} = |x_L - x_K|$ représente la distance euclidienne entre les points x_K et x_L . Finalement, il est utile d'introduire la notation $\tau_{K,L} = \frac{m(e_{K,L})}{d_{K,L}}$.

I.4.3.2 Un schéma explicite de volumes finis

Soit $\mathcal{T}$ un maillage admissible et $k > 0$ un pas de temps. Le schéma explicite de volumes finis pour le problème (P_λ) est défini par les équations suivantes :

- une condition initiale donnée par, pour tout $K \in \mathcal{T}$,

$$\begin{cases} u_K^0 = \frac{1}{m(K)} \int_K u_0(x) dx, \\ v_K^0 = \frac{1}{m(K)} \int_K v_0(x) dx. \end{cases} \quad (\text{I.4.22})$$

- les équations discrètes, pour tout $K \in \mathcal{T}$, pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) = 0, \\ v_K^{n+1} = (v_K^n - k\lambda(U - u_K^{n+1}))^+. \end{cases} \quad (\text{I.4.23})$$

La première équation de (I.4.23) définit une unique valeur de $w_K^{n+1} = u_K^{n+1} + v_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$. De plus, la seconde équation de (I.4.23) implique que w_K^{n+1} est une fonction strictement croissante de u_K^{n+1} . Donc, pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$, il existe une unique valeur de u_K^{n+1} , et par la seconde équation de (I.4.23) une unique valeur de v_K^{n+1} . La première équation de (I.4.23) correspond formellement à une intégration de la première équation de (I.4.2) sur l'élément $K \times (nk, (n+1)k)$, avec une approximation explicite

et adaptée du flux à travers ∂K . La seconde équation de (I.4.23) correspond à l'intégration de la seconde équation de (I.4.2) avec une projection sur l'espace des fonctions positives. Au contraire de la seconde équation de (I.4.2), son expression discrétisée peut être utilisée pour décrire la dissolution comme la précipitation. Cependant, cette expression ne conduit à une approximation de la forme intégrale de (I.4.7.iii) seulement dans le cas de la dissolution. Le schéma numérique donné par (I.4.22, I.4.23) permet la construction de solutions approchées au problème (P_λ) , notées $u_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et $v_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}^+$ et définies par

$$\begin{cases} u_{\mathcal{T},k}(x, t) = u_K^n \\ v_{\mathcal{T},k}(x, t) = v_K^n \end{cases}, \text{ pour tout } x \in K \text{ et pour tout } t \in [nk, (n+1)k). \quad (\text{I.4.24})$$

Un autre schéma explicite est possible en substituant u_K^{n+1} par u_K^n dans la seconde équation de (I.4.23). Néanmoins, ce choix conduit à une condition de stabilité sur K dépendant du paramètre λ , alors que le choix adopté dans (I.4.23) autorise la même condition de stabilité sur k qu'en l'absence du terme de dissolution.

I.4.3.3 Un schéma implicite de volumes finis

Soit $\mathcal{T}$ un maillage admissible et $k > 0$ un pas de temps. Le schéma implicite de volumes finis pour le problème (P_λ) est défini par la même condition initiale (I.4.22) que pour le schéma explicite et pour tout $K \in \mathcal{T}$, pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}) = 0, \\ v_K^{n+1} = (v_K^n - k\lambda(U - u_K^{n+1}))^+. \end{cases} \quad (\text{I.4.25})$$

Ce schéma découle formellement de la même démarche que celle utilisée pour obtenir le schéma explicite. En particulier, la loi de dissolution est approximée de la même façon. La seule différence est issue de l'approximation implicite des flux à travers le bord ∂K . Le lemme suivant prouve l'existence et l'unicité de u_K^n et v_K^n pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $n \in \mathbb{N}$.

Lemme I.4.3.2 *Sous les hypothèses (I.4.1), soient $T > 0$ un réel donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et k un pas de temps strictement positif.*

Alors, il existe une unique solution $(u_K^n, v_K^n)_{n \in \mathbb{N}, K \in \mathcal{T}}$ à (I.4.25).

Preuve du lemme I.4.3.2.

Soit $n \in \mathbb{N}$ fixé. L'unicité des solutions $(u_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ et $(v_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ du système (I.4.25) est d'abord montrée. Pour cela, $(\tilde{u}_K^{n+1}, \tilde{v}_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ est supposée être une autre paire de solution du système (I.4.25). La différence entre les premières équations de (I.4.25) satisfaites par les deux couples de solution permet d'écrire, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}}{k} + \frac{v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1}}{k} \right] + \left(\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) (u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}) \\ = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}). \end{cases} \quad (\text{I.4.26})$$

La même démarche pour les deuxièmes équations de (I.4.25) satisfaites par les deux couples de solution donne, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\min(k\lambda(u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}), 0) \leq v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1} \leq \max(k\lambda(u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}), 0). \quad (\text{I.4.27})$$

L'équation (I.4.27) utilise la propriété $\min(b, 0) \leq (a + b)^+ - (a)^+ \leq \max(b, 0)$ pour tout $(a, b) \in \mathbb{R}^2$. La combinaison des équations (I.4.26) et (I.4.27) entraîne, pour tout $K \in \mathcal{T}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) |u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}| + \frac{m(K)}{k} |v_K^{n+1} - \tilde{v}_K^{n+1}| \\ = \left| \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}) \right| \leq \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} |u_L^{n+1} - \tilde{u}_L^{n+1}| \end{aligned}$$

Introduisant $M = \sup_{K \in \mathcal{T}} |u_K^{n+1} - \tilde{u}_K^{n+1}|$, il vient

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) M \leq \left(\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) M,$$

qui implique $M = 0$. Donc, $u_K^{n+1} = \tilde{u}_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$ et, grâce à (I.4.27), $v_K^{n+1} = \tilde{v}_K^{n+1}$ pour tout $K \in \mathcal{T}$.

La preuve d'existence des solutions $(u_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ et $(v_K^{n+1})_{K \in \mathcal{T}}$ de l'équation (I.4.25) peut maintenant être entreprise. Cette démonstration repose sur une méthode de point fixe définie par :

$$\text{pour tout } K \in \mathcal{T}, \begin{cases} u_K^{n+1,0} = u_K^n \\ v_K^{n+1,0} = v_K^n \end{cases} \quad (\text{I.4.28})$$

et pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$,

$$\begin{cases} m(K) \left[\frac{u_K^{n+1,m+1} - u_K^n}{k} + \frac{v_K^{n+1,m+1} - v_K^n}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1,m} - u_K^{n+1,m+1}) = 0 \\ v_K^{n+1,m+1} = \left(v_K^n + k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - U) \right)^+ \end{cases} \quad (\text{I.4.29})$$

Soit ϕ la fonction croissante donnée par :

$$\phi(a) = \left(v_K^n - k\lambda(U - a) \right)^+, \text{ pour tout } a \in \mathbb{R}.$$

Les équations de (I.4.29) conduisent alors à, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) u_K^{n+1,m+1} + \frac{m(K)}{k} \phi(u_K^{n+1,m+1}) \\ = \frac{m(K)}{k} (u_K^n + \phi(U)) + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} u_L^{n+1,m}. \end{aligned}$$

Cette dernière équation définie, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$, une unique valeur de $u_K^{n+1,m+1}$ car la fonction ϕ est croissante. Alors, la deuxième équation de (I.4.29) donne l'existence d'une unique valeur de $v_K^{n+1,m+1}$ pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}$.

Une propriété de contraction de la suite $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ doit maintenant être montrée pour prouver la convergence pour tout $K \in \mathcal{T}$, des suites $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$. Pour ce faire, la première équation de (I.4.29) prise à l'ordre m est soustraite à la même équation prise à l'ordre $m-1$. Il vient, pour tout $K \in \mathcal{T}$ et pour tout $m \in \mathbb{N}^*$,

$$\left\{ \begin{aligned} & m(K) \frac{u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}}{k} + m(K) \frac{v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m}}{k} \\ & + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}) = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1,m} - u_L^{n+1,m-1}). \end{aligned} \right. \quad (\text{I.4.30})$$

La même opération effectuée sur la deuxième équation de (I.4.29), entraîne, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}^*$

$$\min(k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}), 0) \leq v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m} \leq \max(k\lambda(u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}), 0). \quad (\text{I.4.31})$$

Les équations (I.4.30) et (I.4.31) impliquent alors, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $m \in \mathbb{N}^*$,

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \right) |u_K^{n+1,m+1} - u_K^{n+1,m}| + \frac{m(K)}{k} |v_K^{n+1,m+1} - v_K^{n+1,m}| \\ & \leq \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} |u_L^{n+1,m} - u_L^{n+1,m-1}|. \end{aligned} \right. \quad (\text{I.4.32})$$

Pour tout $K \in \mathcal{T}$, l'inégalité (I.4.32) fournit la propriété de contraction recherchée pour la suite $(u_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, la convergence de cette dernière suite est démontrée. Pour tout $K \in \mathcal{T}$, la convergence de la suite $(v_K^{n+1,m})_{m \in \mathbb{N}}$ peut alors être déduite de la continuité de la fonction ϕ . Le passage à la limite dans les expressions (I.4.29) conclut alors le résultat d'existence des solutions $(u_K^n, v_K^n)_{n \in \mathbb{N}, K \in \mathcal{T}}$ de (I.4.25).

Comme pour le schéma explicite, le schéma implicite (I.4.22, I.4.25) autorise la construction de solutions approchées du problème (P_λ) notées encore $u_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et $v_{\mathcal{T},k} : \Omega \times \mathbb{R}^+ \mapsto \mathbb{R}$ et définies par :

$$\begin{cases} u_{\mathcal{T},k}(x, t) = u_K^{n+1} \\ v_{\mathcal{T},k}(x, t) = v_K^{n+1} \end{cases}, \text{ pour tout } x \in K \text{ et pour tout } t \in [nk, (n+1)k). \quad (\text{I.4.33})$$

L'étude de la convergence du schéma numérique explicite est un peu plus délicate que pour le schéma implicite pour lequel il n'existe pas de condition de stabilité. Par conséquent seule la preuve de convergence des approximations explicites $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ vers la solution faible du problème (P_λ) est menée dans la suite du texte.

I.4.4 Estimations *a priori*

I.4.4.1 Estimations L^∞ pour $u_{\mathcal{T},k}$ et L^2 pour $v_{\mathcal{T},k}$.

Lemme I.4.4.1 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $k > 0$ un pas de temps donné. Si*

$$k \leq \frac{m(K)}{\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}}, \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T}, \quad (\text{I.4.34})$$

alors, pour tout $n \in \mathbb{N}$, la suite $(u_K^n)_{K \in \mathcal{T}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) vérifie

$$0 \leq u_K^n \leq U \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}, \quad (\text{I.4.35})$$

qui implique en particulier que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.24) satisfait

$$\|u_{\mathcal{T},k}\|_{L^\infty(\Omega \times (0,T))} \leq U \quad (\text{I.4.36})$$

Preuve du lemme I.4.4.1 Par l'hypothèse (I.4.1.iii), (I.4.35) est vraie pour $n = 0$. Supposons l'inégalité (I.4.35) satisfaite jusqu'à l'ordre n et montrons qu'elle est encore vraie à l'ordre $n + 1$. Soient $K \in \mathcal{T}$ et $n \in \mathbb{N}$, la seconde équation de (I.4.23) implique l'existence d'un réel $\alpha_K^n \in [0, 1]$ tel que,

$$\frac{v_K^{n+1} - v_K^n}{k} = \alpha_K^n \lambda (u_K^{n+1} - U).$$

Avec cette relation, la première équation du schéma (I.4.23) peut être réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned} u_K^{n+1}(1 + k\lambda\alpha_K^n) &= u_K^n \left(1 - \frac{k}{m(K)} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}\right) + \\ &\quad \frac{k}{m(K)} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} u_L^n + k\lambda\alpha_K^n U. \end{aligned} \quad (\text{I.4.37})$$

La condition (I.4.34) assure alors la positivité de la quantité en facteur de u_K^n dans (I.4.37) et l'inégalité (I.4.35) est satisfaite à l'ordre $n + 1$. En conséquence de (I.4.35), l'expression de v_K^{n+1} dans la seconde équation de (I.4.23) implique que, pour tout $K \in \mathcal{T}$, la suite $(v_K^n)_{n \in \mathbb{N}}$ est décroissante. Les inégalités suivantes en découlent directement :

Lemme I.4.4.2 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $k > 0$ un pas de temps donné satisfaisant la condition (I.4.34).*

Alors, pour tout $n \in \mathbb{N}$, la suite $(v_K^n)_{K \in \mathcal{T}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) satisfait

$$0 \leq v_K^{n+1} \leq v_K^n \leq v_K^0 \quad \text{pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}, \quad (\text{I.4.38})$$

et

$$\sum_{n \in \mathbb{N}} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) |v_K^{n+1} - v_K^n| \leq \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)}. \quad (\text{I.4.39})$$

De plus, la fonction $v_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.24) satisfait

$$\|v_{\mathcal{T},k}\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \sqrt{T} \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \quad (\text{I.4.40})$$

Notons que les estimations L^∞ (I.4.36) et L^2 (I.4.40) restent valides pour les solutions approchées du schéma implicite (I.4.22, I.4.25) définies par (I.4.33). En effet, soit $n \in \mathbb{N}$ fixé, les équations (I.4.25) impliquent que pour tout $K \in \mathcal{T}$, il existe $\alpha_K^n \in [0, 1]$ tel que

$$\frac{m(K)}{k} (u_K^{n+1} - u_K^n) + \alpha_K^n m(K) \lambda (u_K^{n+1} - U) = \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^{n+1} - u_K^{n+1}). \quad (\text{I.4.41})$$

Soit $K \in \mathcal{T}$ tel que $u_K^{n+1} = \max_{L \in \mathcal{T}} (u_L^{n+1})$. Alors le membre de droite de (I.4.41) est négatif, de sorte que

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \alpha_K^n m(K) \lambda \right) u_K^{n+1} \leq \frac{m(K)}{k} u_K^n + \alpha_K^n m(K) \lambda U,$$

Une récurrence permet alors de montrer $\max_{L \in \mathcal{T}} (u_L^n) \leq U$, pour tout $n \in \mathbb{N}$.

Soit maintenant $K \in \mathcal{T}$ tel que $u_K^{n+1} = \min_{L \in \mathcal{T}} (u_L^{n+1})$. Alors le membre de droite de (I.4.41) est positif et

$$\left(\frac{m(K)}{k} + \alpha_K^n m(K) \lambda \right) u_K^{n+1} \geq \frac{m(K)}{k} u_K^n + \alpha_K^n m(K) \lambda U,$$

qui conduit aussi par récurrence à $\min_{L \in \mathcal{T}} (u_L^n) \geq 0$, pour tout $n \in \mathbb{N}$. L'inégalité (I.4.35) est donc prouvée et la relation (I.4.36) en découle directement.

Les estimations (I.4.36) et (I.4.40) impliquent que pour toute suite de maillages admissibles et de pas de temps $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfaisant la relation (I.4.34), il existe $u \in L^\infty(\Omega \times (0, T))$ et $v \in L^2(\Omega \times (0, T))$ telles que une sous-suite extraite encore notée $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfasse, $(u_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers u pour la topologie faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$, $(v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers v pour la topologie faible de $L^2(\Omega \times (0, T))$.

Cependant une propriété de convergence plus forte que la convergence faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ est nécessaire pour montrer la convergence de $(v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ vers v_λ définie par (I.4.7.iii). La convergence forte de $(u_{\mathcal{T},k})$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u va être montrée à partir du théorème de Kolmogorov qui nécessite l'étude des translations en espace et temps de $(u_{\mathcal{T},k})$.

I.4.4.2 Estimation des translations en espace de la solution approchée $(u_{\mathcal{T},k})$

Lemme I.4.4.3 *Sous les hypothèses (I.4.1) et soient $T > 0$ donné, $\mathcal{T}$ un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1, $0 < k < T$ un pas de temps donné et $\alpha \in (0, 1)$ donné. Si la condition*

$$k \leq (1 - \alpha) \frac{m(K)}{\sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L}}, \text{ pour tout } K \in \mathcal{T}, \quad (\text{I.4.42})$$

est satisfaite, alors il existe $F_1 > 0$, qui dépend seulement de Ω , U , u_0 et v_0 tel que la suite $(u_K^n)_{K \in \mathcal{T}, n \in \mathbb{N}}$ définie par (I.4.22, I.4.23) vérifie

$$\sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_K^n - u_L^n)^2 \leq \frac{F_1}{\alpha}, \quad (\text{I.4.43})$$

avec $[T/k] = \max\{n \in \mathbb{N} ; nk \leq T\}$.

Preuve du lemme I.4.4.3 Comme la condition (I.4.42) est plus restrictive que la condition (I.4.34), les résultats du lemme I.4.4.1 peuvent être utilisés, i.e. $0 \leq u_K^n \leq U$, pour tous $K \in \mathcal{T}$ et $n = 0, \dots, [T/k]$. La première équation de (I.4.23) est multipliée par ku_K^n puis sommée sur $n = 0, \dots, [T/k]$ et $K \in \mathcal{T}$. Il vient alors,

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) u_K^n + \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^n \\ + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.44})$$

où la propriété de conservativité du schéma a été utilisée sous la forme :

$$-\sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) u_K^n = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2.$$

Utilisant l'égalité $2(u_K^{n+1} - u_K^n)u_K^n = (u_K^{n+1})^2 - (u_K^n)^2 - (u_K^{n+1} - u_K^n)^2$, l'équation (I.4.44) entraîne

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 + \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^n \\ + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \leq \frac{1}{2} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^0{}^2. \end{aligned} \quad (\text{I.4.45})$$

Dans le but d'obtenir une estimation du premier terme du membre de gauche de (I.4.45) en fonction de son troisième terme, la première équation de (I.4.23) est multipliée par $k(u_K^{n+1} - u_K^n)$. L'inégalité $2ab \leq (a^2 + b^2)$ implique alors

$$\begin{aligned} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 \leq \frac{1}{2m(K)} \left(k \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) \right)^2 + \frac{m(K)}{2} (u_K^{n+1} - u_K^n)^2 \\ + m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) (v_K^{n+1} - v_K^n). \end{aligned} \quad (\text{I.4.46})$$

L'inégalité de Cauchy-Schwarz et la condition (I.4.42) utilisées dans (I.4.46) conduisent alors à :

$$\begin{aligned} \frac{m(K)}{2}(u_K^{n+1} - u_K^n)^2 &\leq (1 - \alpha) \frac{k}{2} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \\ &\quad + m(K)(u_K^{n+1} - u_K^n)(v_K^{n+1} - v_K^n) \end{aligned} \quad (\text{I.4.47})$$

L'inégalité (I.4.47) est maintenant introduite dans (I.4.45) pour donner

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 &\leq \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K)(v_K^{n+1} - v_K^n) u_K^{n+1} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^0{}^2. \end{aligned} \quad (\text{I.4.48})$$

Les relations $k < T$, (I.4.35) et (I.4.39) entraînent alors

$$\frac{\alpha}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in \mathcal{T}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \leq U \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)} + \frac{1}{2} m(\Omega) \|u_0\|_{L^\infty(\Omega)}^2. \quad (\text{I.4.49})$$

Ce dernier résultat prouve (I.4.43) quand les sommes sur les éléments et leurs voisins sont remplacées par une somme sur les volumes de contrôles adjacents. Notons que la borne de (I.4.49) est indépendante du paramètre λ de la cinétique. Par la suite, l'inégalité (I.4.43) est utilisée pour obtenir l'estimation recherchée des translations en espace de $(u_{\mathcal{T},k})$.

Lemme I.4.4.4 *Sous les hypothèses du lemme I.4.4.3, il existe $F_1 > 0$, qui ne dépend que de Ω , U , u_0 et v_0 tel que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.22, I.4.23) et (I.4.24) vérifie*

$$\int_{\Omega_\xi \times (0,T)} (u_{\mathcal{T},k}(x + \xi, t) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt \leq |\xi|(|\xi| + 2h) \frac{F_1}{\alpha}, \quad (\text{I.4.50})$$

pour tout $\xi \in \mathbb{R}^N$, où $\Omega_\xi = \{x \in \Omega, [x + \xi, x] \subset \Omega\}$.

La preuve de ce lemme peut être déduite des résultats présentés dans [EGH00] ou [EGHS98].

I.4.4.3 Estimation des translations en temps de la solution approchée $(u_{\mathcal{T},k})$

Lemme I.4.4.5 *Sous les hypothèses du lemme I.4.4.3, il existe $F_1 > 0$ et $F_2 > 0$, qui ne dépendent que de Ω , U , u_0 et v_0 tels que la fonction $u_{\mathcal{T},k}$ définie par (I.4.22, I.4.23) et (I.4.24) satisfait*

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt \leq \tau(2 \frac{F_1}{\alpha} + F_2), \quad (\text{I.4.51})$$

pour tout $\tau \in (0, T)$.

Preuve du lemme I.4.4.5 Cette preuve est aussi assez proche de celle donnée dans [EGH00] ou [EGHS98]. Cependant, comme un nouveau terme associé à la cinétique de dissolution doit être considéré, cette preuve est reprise et adaptée. Soit $\tau \in (0, T)$ et $t \in (0, T - \tau)$, alors

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))^2 dx dt = \int_0^{T-\tau} A(t) dt, \quad (\text{I.4.52})$$

avec, pour presque tout $t \in (0, T - \tau)$,

$$A(t) = \int_{\Omega} (u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t))(u_{\mathcal{T},k}(x, t + \tau) - u_{\mathcal{T},k}(x, t)) dx.$$

Utilisant la relation (I.4.24) et posant $n_0(t) = [t/k]$ et $n_1(t) = [(t + \tau)/k]$, il vient

$$A(t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)})(u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}), \quad (\text{I.4.53})$$

Il est alors utile d'introduire la fonction $\chi(m, s)$ définie, pour tout $(m, s) \in \mathbb{Z} \times \mathbb{R}$ par $\chi(m, s) = 1$ si $s < (m + 1)k \leq s + \tau$ sinon $\chi(m, s) = 0$. Avec cette fonction, (I.4.53) devient

$$A(t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}) \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n).$$

La première équation du schéma (I.4.23) est utilisée pour donner

$$A(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) \sum_{K \in \mathcal{T}} (u_K^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)}) \left(k \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) + m(K) (v_K^n - v_K^{n+1}) \right).$$

La somme sur les volumes de contrôle et leur voisins est remplacée par une somme sur les volumes de contrôle adjacents :

$$A(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \left(\sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_K^{n_1(t)} - u_L^{n_1(t)} - u_K^{n_0(t)} + u_L^{n_0(t)}) (u_L^n - u_K^n) \right) + A_3(t),$$

avec $A_3(t)$ borné supérieurement, à l'aide de (I.4.35), par

$$A_3(t) \leq 2U \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^n - v_K^{n+1}). \quad (\text{I.4.54})$$

L'inégalité $2ab \leq a^2 + b^2$ est utilisée pour obtenir

$$A(t) \leq \frac{1}{2} A_0(t) + \frac{1}{2} A_1(t) + A_2(t) + A_3(t), \quad (\text{I.4.55})$$

avec,

$$A_0(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^{n_0(t)} - u_K^{n_0(t)})^2, \quad (\text{I.4.56})$$

$$A_1(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^{n_1(t)} - u_K^{n_1(t)})^2, \quad (\text{I.4.57})$$

$$A_2(t) = \sum_{n=0}^{[T/k]} \chi(n, t) k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2. \quad (\text{I.4.58})$$

L'équation (I.4.56) implique

$$\int_0^{T-\tau} A_0(t) dt \leq \sum_{m=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^m - u_K^m)^2 \int_{mk}^{(m+1)k} \sum_{n \in \mathbb{N}} \chi(n, t) dt. \quad (\text{I.4.59})$$

Or, la définition de la fonction χ est équivalente à, pour tous $t \in \mathbb{R}^+$ et $n \in \mathbb{N}$, $\chi(n, t) = 1$ si $(n+1)k - \tau \leq t < (n+1)k$ sinon $\chi(n, t) = 0$. Cette propriété entraîne :

$$\int_{mk}^{(m+1)k} \sum_{n \in \mathbb{N}} \chi(n, t) dt \leq \sum_{n \in \mathbb{N}} \int_{(m-n-1)k+\tau}^{(m-n)k+\tau} \chi(-1, t - \tau) dt = \tau. \quad (\text{I.4.60})$$

Finalement, les inégalités (I.4.43) et (I.4.60) introduites dans (I.4.59), fournissent la majoration suivante

$$\int_0^{T-\tau} A_0(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.61})$$

Un résultat similaire est déduit pour le terme en A_1 :

$$\int_0^{T-\tau} A_1(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.62})$$

Le terme $\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt$ est maintenant étudiée en intégrant (I.4.58) de 0 à $T - \tau$:

$$\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt \leq \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n)^2 \int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt. \quad (\text{I.4.63})$$

L'intégrale figurant dans le membre de droite de l'inégalité (I.4.63) est majorable par

$$\int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt = \min(T - \tau, (n+1)k) - \max(0, (n+1)k - \tau) \leq \tau. \quad (\text{I.4.64})$$

Ainsi, les inégalités (I.4.43) et (I.4.64) sont introduites dans (I.4.63) pour donner

$$\int_0^{T-\tau} A_2(t) dt \leq \tau F_1. \quad (\text{I.4.65})$$

L'intégration du dernier terme en $A_3(t)$ entre 0 et $T - \tau$ conduit à

$$\int_0^{T-\tau} A_3(t) dt \leq 2U \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K)(v_K^n - v_K^{n+1}) \int_0^{T-\tau} \chi(n, t) dt, \quad (\text{I.4.66})$$

qui est majorable, à partir des inégalités (I.4.39) et (I.4.64), par

$$\int_0^{T-\tau} A_3(t) dt \leq \tau 2U \|v_0\|_{L^2(\Omega)} \sqrt{m(\Omega)}. \quad (\text{I.4.67})$$

Le résultat (I.4.51) est donc prouvé en regroupant (I.4.52), (I.4.55), (I.4.61), (I.4.62), (I.4.65) et (I.4.67), et la borne supérieure obtenue est une nouvelle fois indépendante de λ .

I.4.5 Convergence du schéma

Deux résultats sont encore nécessaires avant de formuler le théorème de convergence pour les solutions approchées obtenues par le schéma explicite. Le premier résultat est une conséquence du théorème de Kolmogorov (voir [Bre93]) et est prouvé dans [EGH00]. Il permet l'obtention d'une propriété de convergence forte dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ pour $u_{\mathcal{T},k}$ à partir des estimations (I.4.36), (I.4.50) et (I.4.51).

Lemme I.4.5.1 *Soit $(f_m)_{m \in \mathbb{N}}$ une suite de fonctions de $L^2(\Omega \times (0, T))$ vérifiant*

1. *il existe $M_1 > 0$ tel que pour tout $m \in \mathbb{N}$, $\|f_m\|_{L^\infty(\Omega \times (0, T))} \leq M_1$,*
2. *il existe $M_2 > 0$ tel que pour tous $m \in \mathbb{N}$ et $\tau \in (0, T)$,*

$$\int_{\Omega \times (0, T-\tau)} (f_m(x, t+\tau) - f_m(x, t))^2 dx dt \leq \tau M_2,$$

3. *il existe $M_3 > 0$ et une suite de réels strictement positifs $(h_m)_{m \in \mathbb{N}}$ avec $\lim_{m \rightarrow \infty} h_m = 0$ tels que pour tous $m \in \mathbb{N}$ et $\xi \in \mathbb{R}^N$,*

$$\int_{\Omega_\xi \times (0, T)} (f_m(x + \xi, t) - f_m(x, t))^2 dx dt \leq |\xi|(|\xi| + h_m) M_3,$$

avec $\Omega_\xi = \{x \in \Omega, [x + \xi, x] \subset \Omega\}$.

Alors, il existe une sous-suite de $(f_m)_{m \in \mathbb{N}}$ qui converge pour la topologie forte de $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers un élément de $L^2(0, T; H^1(\Omega))$.

Le second résultat est un théorème de densité pour la topologie de $H^1(\Omega \times (0, T))$ d'un sous espace $\mathcal{B}_T$ de $\mathcal{A}_T$ dans ce dernier. La preuve de ce théorème est assez technique car utilise des procédés de régularisation et de cartes locales. Elle est donc détaillée dans la dernière section de ce chapitre. La principale difficulté vient de la nécessité de construire une suite de

fonctions régulières qui respectent la nullité de la dérivée normale sur $\partial\Omega$.

Théorème I.4.5.2 Soient $T \in \mathbb{R}_+^*$ et Ω un ouvert borné de $\mathbb{R}^N$, à frontière $\partial\Omega = \Gamma$ régulière (au moins de classe C^2).

Alors, $\mathcal{B}_T = \left\{ \psi \in C^{2,1}(\bar{\Omega} \times [0, T]), \text{ avec } \frac{\partial\psi}{\partial n} = 0 \text{ sur } \Gamma \times [0, T], \text{ et } \psi(\cdot, T) = 0 \right\}$ est dense dans $\mathcal{A}_T = \{ \psi \in H^1(\Omega \times (0, T)) \text{ avec } \psi(\cdot, T) = 0 \}$ pour la topologie de $H^1(\Omega \times (0, T))$.

Le résultat principal de ce chapitre peut maintenant être énoncé :

Théorème I.4.5.3 Sous les hypothèses (I.4.1), et soient $T > 0$ et $\alpha \in (0, 1)$ donnés.

Alors, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe $h_0 > 0$ tel que pour tout $(\mathcal{T}, k)$ où

1. $\mathcal{T}$ est un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1 et $h = \text{taille}(\mathcal{T}) \leq h_0$,
2. k est un pas de temps avec $0 < k < T$ vérifiant la condition (I.4.42) pour le maillage $\mathcal{T}$,
3. $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ sont données par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24), pour le maillage $\mathcal{T}$ et le pas de temps k ,

les inégalités suivantes sont satisfaites :

$$\begin{cases} \|u_{\mathcal{T},k} - u_\lambda\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \varepsilon, \\ \|v_{\mathcal{T},k} - v_\lambda\|_{L^2(\Omega \times (0,T))} \leq \varepsilon, \end{cases} \quad (\text{I.4.68})$$

i.e. $(u_{\mathcal{T},k})$ et $(v_{\mathcal{T},k})$ convergent vers la solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) quand $h \rightarrow 0$.

Preuve du théorème I.4.5.3 Notons en premier lieu que la condition (I.4.42) assure la convergence de k vers zéro quand la taille du maillage $h = \text{taille}(\mathcal{T})$ converge vers zéro. L'estimation (I.4.40) et le lemme I.4.5.1 dont les hypothèses sont satisfaites avec les estimations (I.4.36), (I.4.50) et (I.4.51), impliquent que de toute suite de maillages et de pas de temps $(\mathcal{T}_m, k_m)_{m \in \mathbb{N}}$ satisfaisant,

1. $\mathcal{T}_m$ est un maillage admissible au sens de la définition I.4.3.1, avec $h_m = \text{taille}(\mathcal{T}_m)$ et $\lim_{m \rightarrow \infty} h_m = 0$,
2. k_m est un pas de temps avec $0 < k_m < T$ vérifiant la condition (I.4.42) pour le maillage $\mathcal{T}_m$,
3. $(u_m)_{m \in \mathbb{N}} = (u_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_m)_{m \in \mathbb{N}} = (v_{\mathcal{T}_m, k_m})_{m \in \mathbb{N}}$ sont les solutions approchées données par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24), pour le maillage $\mathcal{T}_m$ et le pas de temps k_m ,

il est possible d'extraire une sous-suite $(\mathcal{T}_{M(m)}, k_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ telle qu'il existe une fonction $u \in L^\infty(\Omega \times (0, T)) \cap L^2(0, T; H^1(\Omega))$ et $v \in L^2(\Omega \times (0, T))$ avec

- (i) $(u_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers u dans $L^2(\Omega \times (0, T))$,
- (ii) $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge vers v pour la topologie faible de $L^2(\Omega \times (0, T))$.

La preuve de convergence consiste à montrer que les fonctions u et v satisfont la définition I.4.1.1 d'une paire de solution faible (u_λ, v_λ) du problème (P_λ) et que la suite $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v . Deux étapes assurent ces résultats. La première étape démontre que les fonctions u et v satisfont l'équation (I.4.7.ii) pour l'espace des fonctions tests $\mathcal{B}_T$ introduit dans le théorème I.4.5.2. Ce dernier théorème implique alors que les fonctions u et v satisfont l'équation (I.4.7.ii) avec le bon espace de fonctions tests. La seconde étape utilise la deuxième équation du schéma et la propriété de convergence forte de $(u_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ pour établir que la suite $(v_{M(m)})_{m \in \mathbb{N}}$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v défini par (I.4.7.iii) avec u_λ remplacé par u . Dès lors, (u, v) est une paire de solution faible du problème (P_λ) et l'unicité de cette solution faible assure la convergence des suites entières $(u_m)_{m \in \mathbb{N}}$ et $(v_m)_{m \in \mathbb{N}}$.

Soient $T > 0$, $m \in \mathbb{N}$, les notations $\mathcal{T} = \mathcal{T}_{M(m)}$, $h = h_{M(m)}$ et $k = k_{M(m)}$ et $\psi \in \mathcal{B}_T$. La première équation de (I.4.23) est multipliée par $k\psi(x_K, nk)$ puis sommée sur $n = 0, \dots, [T/k]$ et $K \in \mathcal{T}$. Il vient

$$T_{1m} + T_{2m} + T_{3m} = 0, \quad (\text{I.4.69})$$

avec,

$$\begin{aligned} T_{1m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (u_K^{n+1} - u_K^n) \psi(x_K, nk), \\ T_{2m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) (v_K^{n+1} - v_K^n) \psi(x_K, nk), \\ T_{3m} &= - \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} (u_L^n - u_K^n) \psi(x_K, nk). \end{aligned}$$

Etudions en premier lieu la limite de T_{1m} . Ce terme peut être réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} T_{1m} &= \sum_{n=1}^{[T/k]} \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) u_K^n (\psi(x_K, (n-1)k) - \psi(x_K, nk)) \\ &\quad + \sum_{K \in \mathcal{T}} m(K) \left(u_K^{[T/k]+1} \psi(x_K, [T/k]k) - u_K^0 \psi(x_K, 0) \right). \end{aligned}$$

Si $k < T$ (ce qui est nécessairement vrai pour m grand), comme $0 \leq T - [T/k]k < k$ et $u_K^{[T/k]+1} < U$, il existe une constante $C_{1\psi} \geq 0$, qui ne dépend que de ψ , T et Ω telle que $|\psi(x_K, [T/k]k)| \leq C_{1\psi}k$. La convergence de $u_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et la convergence de $\sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^0 \psi(x_K, 0) \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ vers $u_0(\cdot) \psi(\cdot, 0)$ dans $L^1(\Omega)$ entraînent alors le résultat suivant :

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{1m} = - \int_0^T \int_\Omega u(x, t) \psi_t(x, t) dx dt - \int_\Omega u_0(x) \psi(x, 0) dx. \quad (\text{I.4.70})$$

La même démarche peut être adoptée pour le deuxième terme T_{2m} . La convergence faible de $v_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et la convergence de $\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \psi(x_K, 0) \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ vers $v_0(\cdot) \psi(\cdot, 0)$ dans $L^1(\Omega)$ conduisent à

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{2m} = - \int_0^T \int_{\Omega} v(x, t) \psi_t(x, t) dx dt - \int_{\Omega} v_0(x) \psi(x, 0) dx. \quad (\text{I.4.71})$$

Le dernier terme T_{3m} est réécrit sous la forme

$$T_{3m} = -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} m(e_{K,L}) (u_L^n - u_K^n) \frac{\psi(x_K, nk) - \psi(x_L, nk)}{d_{K,L}}. \quad (\text{I.4.72})$$

Il est alors utile d'introduire le terme T'_{3m} défini par

$$\begin{aligned} T'_{3m} &= \sum_{n=0}^{[T/k]} \int_{nk}^{(n+1)k} \int_{\Omega} u_{\mathcal{T},k}(x, t) \Delta \psi(x, nk) dx dt \\ &= \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^n \int_K \Delta \psi(x, nk) dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} (u_K^n - u_L^n) \int_{e_{K,L}} \nabla \psi(\gamma, nk) \cdot \mathbf{n}_{K,L} d\gamma. \end{aligned}$$

La convergence forte de $u_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u assure la convergence de T'_{3m} vers $\int_0^T \int_{\Omega} u(x, t) \Delta \psi(x, t) dx dt$ quand $m \rightarrow \infty$. Il reste donc à montrer que la somme $T_{3m} + T'_{3m}$ tend vers zéro. Cette dernière vaut

$$T_{3m} + T'_{3m} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{[T/k]} k \sum_{(K,L) \in \mathcal{E}} m(e_{K,L}) (u_K^n - u_L^n) R_{K,L}^n, \quad (\text{I.4.73})$$

avec

$$R_{K,L}^n = \frac{1}{m(e_{K,L})} \int_{e_{K,L}} \nabla \psi(\gamma, nk) \cdot \mathbf{n}_{K,L} d\gamma - \frac{\psi(x_L, nk) - \psi(x_K, nk)}{d_{K,L}}.$$

La régularité de la fonction ψ et la propriété (iii) de la définition I.4.3.1 d'un maillage admissible $\mathcal{T}$ entraînent l'existence d'une constante $C_{\psi} \geq 0$ qui ne dépend que de ψ , telle que $|R_{K,L}^n| \leq C_{\psi} h$. L'estimation (I.4.43) permet de conclure que $T_{3m} + T'_{3m} \rightarrow 0$ quand $m \rightarrow \infty$, et donc que

$$\lim_{m \rightarrow \infty} T_{3m} = \int_0^T \int_{\Omega} u(x, t) \Delta \psi(x, t) dx dt. \quad (\text{I.4.74})$$

Il est maintenant possible de passer à la limite dans l'équation (I.4.69) en utilisant les résultats (I.4.70), (I.4.71) et (I.4.74). Les limites u et v des suites $u_{\mathcal{T},k}$ et $v_{\mathcal{T},k}$ satisfont donc pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{B}_T$,

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} ([u(x, t) + v(x, t)] \psi_t(x, t) + u(x, t) \Delta \psi(x, t)) dx dt \\ + \int_{\Omega} [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) dx = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.4.75})$$

Comme $u \in L^2(0, T; H^1(\Omega))$, la formule de Green peut être appliquée au deuxième terme de l'intégrale portant sur $(0, T) \times \Omega$. Il vient, pour tout $T > 0$ et pour tout $\psi \in \mathcal{B}_T$

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\Omega} ([u(x, t) + v(x, t)] \psi_t(x, t) - \nabla u(x, t) \nabla \psi(x, t)) dx dt \\ + \int_{\Omega} [u_0(x) + v_0(x)] \psi(x, 0) dx = 0. \end{aligned} \quad (I.4.76)$$

Le théorème I.4.5.2, qui montre la densité des fonctions de $\mathcal{B}_T$ dans $\mathcal{A}_T$ pour la norme $H^1(\Omega \times (0, T))$, permet alors de conclure que les limites u et v satisfont la relation (I.4.7.ii) de la définition d'une solution faible du problème (P_{λ}) .

La deuxième étape prouvant la convergence forte de $v_{\mathcal{T},k}$ dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ et que les limites u et v satisfont la relation (I.4.7.iii) peut maintenant débiter. La seconde équation de (I.4.23) et l'inégalité (I.4.35) du lemme I.4.4.1 permettent de réécrire v_K^n sous la forme

$$v_K^n = \left(v_K^0 - \lambda \sum_{i=1}^n k(U - u_K^i) \right)^+, \text{ pour tout } K \in \mathcal{T} \text{ et pour tout } n \in \mathbb{N}^*. \quad (I.4.77)$$

Donc, $v_{\mathcal{T},k}$ satisfait

$$v_{\mathcal{T},k}(x, t) = \sum_{K \in \mathcal{T}} \sum_{n=0}^{[T/k]} \left(v_K^0 - \lambda \sum_{i=1}^n k(U - u_K^i) \right)^+ \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \quad (I.4.78)$$

soit encore,

$$v_{\mathcal{T},k}(x, t) = \left(\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) - \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n k \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \right)^+$$

Or, $\sum_{K \in \mathcal{T}} v_K^0 \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(\cdot)$ converge vers $v_0(\cdot)$ pour presque tout x dans Ω .

Montrons maintenant que le second terme du membre de droite de l'équation précédente converge vers $\lambda \int_0^t (U - u(x, \tau)) d\tau$ pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. Ce terme est réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n k \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t) \\ = \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \sum_{i=1}^n \int_{ik}^{(i+1)k} \left[U - \sum_{K \in \mathcal{T}} u_K^i \mathbf{1}_{\{y; y \in K\}}(x) \right] d\tau \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t), \\ = \lambda \sum_{n=0}^{[T/k]} \int_k^{(n+1)k} (U - u_{\mathcal{T},k}(x, \tau)) d\tau \mathbf{1}_{\{s; nk \leq s < n(k+1)\}}(t), \\ = \lambda \int_k^{([t/k]+1)k} (U - u_{\mathcal{T},k}(x, \tau)) d\tau. \end{aligned}$$

Cette dernière expression permet d'obtenir le résultat attendu car $u_{\mathcal{T},k}$ converge vers u pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. Donc, $v_{\mathcal{T},k}(x, t)$ converge vers

$$\left(v_0(x) - \lambda \int_0^t (U - u(x, \tau)) d\tau \right)^+, \quad (\text{I.4.79})$$

pour presque tout (x, t) dans $\Omega \times (0, T)$. En conséquence de l'estimation (I.4.40) et du théorème de convergence dominée de Lebesgue, $v_{\mathcal{T},k}(x, t)$ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers v défini par (I.4.79).

En conclusion, le couple de limites (u, v) constitue une paire (u_λ, v_λ) de solution faible du problème (P_λ) au sens de la définition I.4.1.1. L'unicité de cette solution faible assure alors la convergence de la suite complète $(u_{\mathcal{T},k}, v_{\mathcal{T},k})$.

Les estimations obtenues pour la preuve de convergence étant indépendantes de λ , il en est de même des estimations dans $L^2(0, T; H^1(\Omega))$ de la solution faible u_λ du problème (P_λ) et de ces translations en temps. De plus, une donnée initiale v_0 dans $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ fournit une estimation dans $L^\infty(\Omega \times (0, T))$ et indépendante de λ de la solution faible v_λ du problème (P_λ) . Alors, pour toute suite $\lambda \rightarrow 0$, il existe $u_I \in L^2(0, T; H^1(\Omega))$ et $v_I \in L^\infty(\Omega \times (0, T))$ telles que une sous-suite de la suite en λ satisfasse :

u_λ converge dans $L^2(\Omega \times (0, T))$ vers u_I ,

v_λ converge vers v_I pour la topologie faible étoile de $L^\infty(\Omega \times (0, T))$.

Eymard *et al.* montrent dans [EGH⁺98a] que le couple de limites (u_I, v_I) est alors la solution faible du problème (P_I) de dissolution instantanée. En conclusion, le schéma de volumes finis donné par (I.4.22), (I.4.23) et (I.4.24) peut aussi être utilisé quand $\lambda \rightarrow 0$ pour approcher les solutions du problème de dissolution instantanée (P_I) .

I.4.6 Preuve du théorème de densité I.4.5.2

Cette démonstration est longue car la technique de régularisation qui permet la construction d'une suite de fonctions régulières est mise en œuvre sur le domaine $\Omega \times (0, T)$. De plus, de façon à préserver la propriété $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ sur $\Gamma \times [0, T]$, les suites régularisantes ne peuvent pas être construites sur $\Omega \times (0, T)$ parce que le noyau régularisant de ce domaine n'assure pas la conservation de cette propriété.

Les notations suivantes sont introduites :

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_+^N &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, y_N > 0\}, \\ Q &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, |y'| < 1 \text{ et } |y_N| < 1\}, \\ Q(r) &= \{y = (y', y_N) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, y_N \in \mathbb{R}, |y'| < 1 \text{ et } |y_N| < r\}, \\ Q_+ &= Q \cap \mathbb{R}_+^N, \\ Q_0 &= \{y = (y', 0) \text{ avec } y' \in \mathbb{R}^{N-1}, |y'| < 1\}, \\ \gamma &= \{y \in \mathbb{R}^{N-1} \text{ avec } |y| < 1\}. \end{aligned}$$

I.4.6.1 Recouvrement de Ω par des ouverts

Ω étant un sous espace borné de $\mathbb{R}^N$ à frontière Γ de classe C^2 , il existe un recouvrement de Ω par un ensemble fini d'ouverts $\{\omega_m\}_{m=0}^M$ de $\mathbb{R}^N$ tels que

$$\overline{\omega_0} \subset \Omega, \quad \overline{\Omega} \subset \bigcup_{m=0}^M \omega_m, \quad \Gamma \subset \bigcup_{m=1}^M \omega_m. \quad (\text{I.4.80})$$

Soit $\Gamma_m = \Gamma \cap \omega_m$ pour tout $m = 1$ à M . Alors, la régularité de Γ entraîne l'existence, pour $m = 1$ à M , d'un difféomorphisme $\psi_m : \gamma \subset \mathbb{R}^{N-1} \rightarrow \Gamma_m \subset \mathbb{R}^N$ de classe C^2 qui paramètre la frontière de ω_m . De plus, les ouverts $\{\omega_m\}_{m=0}^M$ peuvent être choisis tels que les relations (I.4.80) soient satisfaites et pour $m = 1$ à M

$$\omega_m = \{x \in \mathbb{R}^N \text{ avec } d(x, \Gamma) < r_m \text{ et } \mathbb{P}_\Gamma(x) \in \Gamma_m\}.$$

avec $r_m > 0$ choisi tel qu'il existe un unique x_Γ vérifiant $\mathbb{P}_\Gamma(x) = x_\Gamma$ (i.e. x_Γ projection de x sur Γ) [Ned95]. Par exemple, en deux dimensions, r_m est l'inf des rayons de courbures associés à l'application ψ_m . Alors, pour tout $m = 1$ à M , il est possible de construire un difféomorphisme $\Phi_m : Q(r_m) \rightarrow \omega_m$ de classe C^2 tel que

$$\begin{aligned} \Phi_m : \quad Q(r_m) \subset \mathbb{R}^N &\rightarrow \omega_m \subset \mathbb{R}^N \\ y \in Q(r_m) &\rightarrow x = \Phi_m(y) \text{ tel que } x = \psi_m(y') - y_N \mathbf{n}(\psi_m(y')), \end{aligned}$$

avec $\mathbf{n}$ la normale unitaire sortante à Ω . L'unicité de la projection pour les éléments de ω_m et les propriétés de ψ_m assurent que l'application Φ_m est bijective et de classe C^2 . De plus, son application inverse Φ_m^{-1} est aussi de classe C^2 et est donnée par

$$\begin{aligned} \Phi_m^{-1} : \quad \omega_m \subset \mathbb{R}^N &\rightarrow Q(r_m) \subset \mathbb{R}^N \\ x &\rightarrow y = \Phi_m^{-1}(x) \in Q(r_m), \text{ tel que,} \\ &y' = \psi_m^{-1}(\mathbb{P}_\Gamma(x)) \text{ et } y_N = -\frac{(x - \mathbb{P}_\Gamma(x)) \cdot \mathbf{n}(\mathbb{P}_\Gamma(x))}{|x - \mathbb{P}_\Gamma(x)|} d(x, \Gamma). \end{aligned}$$

qui satisfait la propriété suivante

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Phi_m^{-1})_k(x) = 0, \text{ pour tout } x \in \Gamma_m \text{ et pour tout } k = 1, \dots, N-1, \quad (\text{I.4.81})$$

où $(\Phi_m^{-1})_k$ est la $k^{\text{ème}}$ composante de l'application Φ_m^{-1} pour $k = 1, \dots, N$.

Une nouvelle application, encore notée Φ_m , mais qui opère maintenant depuis Q vers ω_m peut être définie en composant l'application Φ_m avec une similitude de direction y_N et de rapport r_m . Donc, maintenant, $\Phi_m : Q \rightarrow \omega_m$ de classe C^2 et est telle que

$$\Phi_m(Q_+) = \omega_m \cap \Omega, \quad \Phi_m(Q_0) = \Gamma_m,$$

avec la relation (I.4.81) qui reste vraie.

I.4.6.2 Partition de l'unité

La partition de l'unité (voir par exemple [Ada75] page 51) donne l'existence des fonctions $\{\theta_m\}_{m=0}^M \in C_c^\infty(\omega_m)$ telles que

$$\sum_{m=0}^M \theta_m(x) = 1, \text{ sur } \overline{\Omega}. \quad (\text{I.4.82})$$

Il est aussi possible de supposer l'existence des fonctions β_0 et $\beta_T \in C^\infty([0, T])$ telles que (voir Dautray et Lions [DL88] page 572)

$$\begin{cases} \beta_0(t) + \beta_T(t) = 1, \text{ sur } [0, T], \\ 0 \leq \beta_0(t) \leq 1 \text{ et } 0 \leq \beta_T(t) \leq 1, \text{ sur } [0, T], \\ d(\text{supp } \{\beta_0\}, T) = d_0 > 0 \text{ et } d(\text{supp } \{\beta_T\}, 0) = d_T > 0. \end{cases} \quad (\text{I.4.83})$$

Soit maintenant $u \in \mathcal{A}_T$, ou de façon équivalente, $u \in H^1(\Omega \times (0, T))$ avec $u(\cdot, T) = 0$. Montrons qu'il existe une suite $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ d'éléments de $\mathcal{B}_T$ telle que $u_i \rightarrow u$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$.

Les relations (I.4.82) et (I.4.83) permettent d'écrire u sous la forme

$$u(x, t) = \sum_{m=0}^M \underbrace{\beta_0(t)\theta_m(x)u(x, t)}_{u^{0,m}(x, t)} + \sum_{m=0}^M \underbrace{\beta_T(t)\theta_m(x)u(x, t)}_{u^{T,m}(x, t)}. \quad (\text{I.4.84})$$

Donc, pour tout $m = 0$ à M , $u^{0,m}$ et $u^{T,m}$ appartiennent à $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour tout $t \in [0, T]$ $\text{supp } \{u^{0,m}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_m$ (i.e. le support de $\{u^{0,m}(\cdot, t)\}$ est un compact $\subset \omega_m$) et $\text{supp } \{u^{T,m}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_m$. De plus, pour tout $x \in \Omega$ $d(\text{supp } \{u^{0,m}(x, \cdot)\}, T) \geq d_0$ et $d(\text{supp } \{u^{T,m}(x, \cdot)\}, 0) \geq d_T$.

I.4.6.3 Prolongement et régularisation de $u^{0,0}$

Soit $\widetilde{u^{0,0}}$ le prolongement de $u^{0,0}$ par zéro en dehors de Ω pour tout $t \in (0, T)$:

$$\widetilde{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} u^{0,0}(x, t) & \text{si } x \in \Omega \\ 0 & \text{si } x \in \mathbb{R}^N \setminus \Omega \end{cases} \text{ pour tout } t \in (0, T).$$

Alors $\widetilde{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (0, T))$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp } \{u^{0,0}(\cdot, t)\} \subset\subset \omega_0 \subset \Omega$. Soit maintenant $\overline{u^{0,0}}$ le prolongement de $\widetilde{u^{0,0}}$ par zéro pour tout $t > T$

$$\overline{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} \widetilde{u^{0,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t < T \\ 0 & \text{si } T < t \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Alors $\overline{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}_+)$ car pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $d(\text{supp } \{\widetilde{u^{0,0}}(x, \cdot)\}, T) \geq d_0$. $\overline{u^{0,0}}$ peut maintenant être prolongée par symétrie par rapport à la frontière $\{(x, 0) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$:

$$\widehat{u^{0,0}}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{0,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t \\ \overline{u^{0,0}}(x, -t) & \text{si } t < 0 \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

D'après Brezis ([Bre93] page 158), $\widehat{u^{0,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $\text{supp } \{\widehat{u^{0,0}}\} \subset\subset \omega_0 \times (-T, T)$. La fonction $\widehat{u^{0,0}}$ va maintenant être régularisée en espace et en temps à l'aide du noyau régularisant $\rho \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ défini par

$$\rho(x, t) = C \begin{cases} e^{\frac{1}{|x|^2 + t^2 - 1}} & \text{si } |x|^2 + t^2 < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \text{ avec } C \text{ tel que, } \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho(x, t) dt dx = 1.$$

Une suite régularisante $\{\rho_i\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ avec $\rho_i(x, t) = i^{N+1} \rho(ix, it)$ est alors introduite. Cette suite permet la définition par convolution d'une autre suite $\{u_i^{0,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ par

$$u_i^{0,0}(x, t) = (\rho_i * \widehat{u^{0,0}})(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho_i(x - y, t - s) \widehat{u^{0,0}}(y, s) ds dy.$$

Selon Brezis ([Bre93] pages 71 et 151), $u_i^{0,0} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $u_i^{0,0} \rightarrow \widehat{u^{0,0}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$. De plus, si i est pris tel que $1/i \leq d(\text{supp } \{u^{0,0}\}, \partial(\omega_0 \times (-T, T)))/2$ alors $u_i^{0,0} \in C_c^\infty(\omega_0 \times (-T, T))$.

Ainsi, la suite $\{u_i^{0,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $u_i^{0,0}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{0,0}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour $i > N^{0,0}$, $\text{supp } \{u_i^{0,0}\} \subset\subset \omega_0 \times (-T, T)$.

I.4.6.4 Prolongement et régularisation de $u^{T,0}$

Soit $\widetilde{u^{T,0}}$ le prolongement de $u^{T,0}$ par zéro en dehors de Ω pour tout $t \in (0, T)$. Alors $\widetilde{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (0, T))$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp } \{u^{T,0}(., t)\} \subset\subset \omega_0 \subset \Omega$. Soit maintenant $\overline{u^{T,0}}$ le prolongement de $\widetilde{u^{T,0}}$ par zéro pour tout $t < 0$

$$\overline{u^{T,0}}(x, t) = \begin{cases} \widetilde{u^{T,0}}(x, t) & \text{si } 0 < t < T \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Alors $\overline{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times (-\infty, T))$ car pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $d(\text{supp } \{\overline{u^{T,0}}(x, .)\}, 0) \geq d_T$. Soit enfin $\widehat{u^{T,0}}$ le prolongement anti-symétrique de $\overline{u^{T,0}}$ par rapport à la frontière $\{(x, T) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$

$$\widehat{u^{T,0}}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{T,0}}(x, t) & \text{si } t < T \\ -\overline{u^{T,0}}(x, 2T - t) & \text{si } t > T \end{cases} \text{ pour presque tout } x \in \mathbb{R}^N.$$

Ainsi, comme pour le prolongement symétrique, la fonction $\widehat{u^{T,0}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $\text{supp } \{\widehat{u^{T,0}}\} \subset\subset \omega_0 \times (0, 2T)$. La suite $\{u_i^{T,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ est alors définie par $u_i^{T,0}(x, t) = (\rho_i * \widehat{u^{T,0}})(x, t)$. Cette nouvelle suite vérifie bien $u_i^{T,0}(x, T) = 0$ pour tout $x \in \mathbb{R}^N$, car,

$$u_i^{T,0}(x, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{-\infty}^T \overline{u^{T,0}}(y, s) (\rho_i(x - y, t - s) - \rho_i(x - y, t + s - 2T)) ds dy.$$

Donc la parité de ρ implique

$$u_i^{T,0}(x, T) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{-\infty}^T \overline{u^{T,0}}(y, s) (\rho_i(x - y, T - s) - \rho_i(x - y, s - T)) ds dy = 0.$$

La suite $u_i^{T,0} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $u_i^{T,0} \rightarrow \widehat{u^{T,0}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ (Brezis [Bre93]). De plus, pour i tel que $1/i \leq d(\text{supp}\{u^{T,0}\}, \partial(\omega_0 \times (0, 2T)))/2$ alors $u_i^{T,0} \in C_c^\infty(\omega_0 \times (0, 2T))$.

En résumé, la suite $\{u_i^{T,0}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $u_i^{T,0}|_{\Omega \times (0,T)} \rightarrow u^{T,0}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$. De plus, pour $i > N^{T,0}$, $\text{supp}\{u_i^{T,0}\} \subset \subset \omega_0 \times (-T, T)$ et pour tout $x \in \Omega$, $u_i^{T,0}(x, T) = 0$.

I.4.6.5 Transport de $u^{0,m}$ sur Q et prolongement à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

Soit $\overline{u^{0,m}}$ la restriction de $u^{0,m}$ à $(\omega_m \cap \Omega) \times (0, T)$. Alors $\overline{u^{0,m}} \in H^1((\omega_m \cap \Omega) \times (0, T))$. Cette fonction $\overline{u^{0,m}}(\cdot, t)$ est transportée sur Q_+ pour tout $t \in (0, T)$ à l'aide de l'application Φ_m :

$$v^{0,m}(y, t) = \overline{u^{0,m}}(\Phi_m(y), t), \text{ pour presque tout } y \in Q_+ \text{ et pour tout } t \in (0, T). \quad (\text{I.4.85})$$

Alors, d'après Brezis ([Bre93] page 156), $v^{0,m} \in H^1(Q_+ \times (0, T))$ du fait de $\overline{u^{0,m}} \in H^1((\omega_m \cap \Omega) \times (0, T))$ et de la régularité de Φ_m . Soit maintenant $\widetilde{v^{0,m}}$ le prolongement de $v^{0,m}$ par symétrie à $Q \times (0, T)$: pour presque tout $y \in Q$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\widetilde{v^{0,m}}(y, t) = \begin{cases} v^m((y', y_N), t) & \text{si } y_N > 0 \\ v^m((y', -y_N), t) & \text{si } y_N < 0 \end{cases} \quad (\text{I.4.86})$$

Selon Brezis ([Bre93] page 158), $\widetilde{v^{0,m}} \in H^1(Q \times (0, T))$ et pour presque tout $y \in Q$ et pour tout $t \in (0, T)$,

$$\frac{\partial \widetilde{v^{0,m}}}{\partial y_N}(y, t) = \begin{cases} + \frac{\partial v^m}{\partial y_N}((y', y_N), t) & \text{si } y_N > 0 \\ - \frac{\partial v^m}{\partial y_N}((y', -y_N), t) & \text{si } y_N < 0 \end{cases} \quad (\text{I.4.87})$$

De plus, pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp}\{\widetilde{v^{0,m}}(\cdot, t)\} \subset \subset Q$ car pour tout $t \in (0, T)$ $\text{supp}\{u^{0,m}(\cdot, t)\} \subset \subset \omega_m$ et Φ_m régulière. $\widetilde{v^{0,m}}$ est maintenant prolongé par zéro dans $\mathbb{R}^N \times (0, T)$. Comme pour $\widetilde{u^{0,0}}$, ce dernier prolongement est étendu par zéro pour tout $t > T$ puis par symétrie par rapport au bord $\{(x, 0) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$. Ce nouveau prolongement est noté $\overline{v^{0,m}}$ et vérifie $\overline{v^{0,m}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ avec $\text{supp}\{\overline{v^{0,m}}\} \subset \subset Q \times (-T, T)$. Finalement, d'après la relation (I.4.87), $\overline{v^{0,m}}$ satisfait pour presque tout $((y', y_N), t) \in \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

$$\frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((y', y_N), t) = - \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((y', -y_N), t). \quad (\text{I.4.88})$$

I.4.6.6 Régularisation sur $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$

Soit la nouvelle suite $\{v_i^{0,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*}$ définie par $v_i^{0,m}(y, t) = (\rho_i * \overline{v^{0,m}})(y, t)$.

Alors, $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et $v_i^{0,m} \rightarrow \overline{v^{0,m}}$ dans $H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ [Bre93]. De plus, pour i tel que $1/i \leq d(\text{supp}\{\overline{v^{0,m}}\}, \partial(Q \times (-T, T)))/2$ alors $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(Q \times (-T, T))$. En outre, la dérivée normale de $v_i^{0,m}$ s'annule aux points pour lesquels $y_N = 0$ et pour tout $t \in \mathbb{R}$. En effet, comme $\overline{v^{0,m}} \in H^1(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$, il vient d'après Brezis ([Bre93] page 69)

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}(y, t) = \left(\rho_i * \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N} \right)(y, t) = \int_{\mathbb{R}^N} \int_{\mathbb{R}} \rho_i(y - z, t - s) \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}(z, s) ds dz. \quad (\text{I.4.89})$$

Donc, utilisant (I.4.88),

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', y_N), t) = \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}^{N-1}} \int_0^{+\infty} G((z', z_N), s) dz_N dz' ds. \quad (\text{I.4.90})$$

avec

$$G((z', z_N), s) = \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((z', z_N), s) \left[\rho_i((y' - z', y_N - z_N), t - s) - \rho_i((y' - z', y_N + z_N), t - s) \right]$$

Donc, pour tous les points de $Q_0 \times \mathbb{R}$, il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', 0), t) &= \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}^{N-1}} \int_0^{+\infty} \frac{\partial \overline{v^{0,m}}}{\partial y_N}((z', z_N), s) \\ &\quad \left[\rho_i((y' - z', -z_N), t - s) - \rho_i((y' - z', z_N), t - s) \right] dz_N dz' ds, \end{aligned}$$

qui conduit, avec la parité de ρ , à

$$\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((y', 0), t) = 0. \quad (\text{I.4.91})$$

En résumé, la suite $\{v_i^{0,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*} \in C_c^\infty(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ et satisfait $\frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_N}((\cdot, 0), \cdot) = 0$, $v_i^{0,m}|_{Q_+ \times (0, T)} \rightarrow v^{0,m}$ dans $H^1(Q_+ \times (0, T))$ et pour $i > N^{0,m}$, $\text{supp}\{v_i^{0,m}\} \subset \subset Q \times (-T, T)$.

I.4.6.7 Retour sur ω_m en conservant la nullité de la dérivée normale

Soit $i > N^{0,m}$, alors $v_i^{0,m}|_{Q \times \mathbb{R}}$ est rapportée sur $\omega_m \times \mathbb{R}$ à l'aide de Φ_m^{-1} par

$$w_i^{0,m}(x, t) = v_i^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t), \text{ pour tout } x \in \omega_m \text{ et pour tout } t \in \mathbb{R}. \quad (\text{I.4.92})$$

Alors $w_i^{0,m} \in C_c^{2,\infty}(\omega_m \times (-T, T))$ car $v_i^{0,m} \in C_c^\infty(Q \times (-T, T))$ et l'application Φ_m^{-1} est régulière (au moins de classe C^2). De plus, si $u_i^{0,m}$ est le prolongement par zéro de $w_i^{0,m}$ à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$ alors $u_i^{0,m} \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ avec $\text{supp}\{u_i^{0,m}\} \subset \subset \omega_m \times (-T, T)$. Enfin, $u_i^{0,m}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{0,m}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$, car pour tout $t \in (0, T)$

$$u^{0,m}(x, t) = \begin{cases} \overline{u^{0,m}} = v^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t) & \text{pour tout } x \in \Omega \cap \omega_m, \\ 0 & \text{pour tout } x \in \Omega \setminus \omega_m. \end{cases} \quad (\text{I.4.93})$$

Calculons maintenant la dérivée normale de $u_i^{0,m}$ pour un point $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$,

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = \sum_{j=1}^N \frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) n_j(x). \quad (\text{I.4.94})$$

Or, pour tout $x \in \Gamma_m$,

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \frac{\partial w_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x_j} [v_i^{0,m}(\Phi_m^{-1}(x), t)], \quad (\text{I.4.95})$$

qui conduit à

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial x_j}(x, t) = \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial x_j}(x). \quad (\text{I.4.96})$$

Les équations (I.4.94) et (I.4.96) entraînent

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) &= \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \sum_{j=1}^N n_j(x) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial x_j}(x) \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{\partial v_i^{0,m}}{\partial y_k}(\Phi_m^{-1}(x), t) \frac{\partial (\Phi_m^{-1})_k}{\partial \mathbf{n}}(x). \end{aligned} \quad (\text{I.4.97})$$

Finalement, les relations (I.4.81), (I.4.91) et (I.4.97) assurent que pour tout $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$

$$\frac{\partial u_i^{0,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = 0. \quad (\text{I.4.98})$$

I.4.6.8 Cas de $u^{T,m}$

Pour cette fonction, les mêmes étapes I.4.6.5, I.4.6.6 et I.4.6.7 que pour $u^{0,m}$ sont appliquées. La différence vient du fait que, comme pour $u^{T,0}$, un prolongement par zéro pour tout $t < 0$ est d'abord effectué et est suivi d'un prolongement anti-symétrique par rapport au bord $\{(x, T) \text{ avec } x \in \mathbb{R}^N\}$. Ainsi, une suite $\{u_i^{T,m}\}_{i \in \mathbb{N}_*, i > N^{T,m}}$ telle que $u_i^{T,m} \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$ est construite et satisfait $\text{supp } \{u_i^{T,m}\} \subset \subset \omega_m \times (0, 2T)$ et pour tout $x \in \mathbb{R}^N$ $u_i^{T,m}(x, T) = 0$. De plus, $u_i^{T,m}|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u^{T,m}$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ et pour tout $(x, t) \in \Gamma_m \times (0, T)$,

$$\frac{\partial u_i^{T,m}}{\partial \mathbf{n}}(x, t) = 0.$$

I.4.6.9 Conclusion

En conclusion, il est possible de bâtir une suite $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}_*, i > \max\{N^{0,0}, N^{T,0}, \dots, N^{0,M}, N^{T,M}\}}$ par

$$u_i(x, t) = \sum_{m=0}^M \left(u_i^{0,m} + u_i^{T,m} \right), \quad (\text{I.4.99})$$

telle que $u_i \in C_c^{2,\infty}(\mathbb{R}^N \times \mathbb{R})$, $u_i(\cdot, T) = 0$, $\frac{\partial u_i}{\partial \mathbf{n}}(x_\Gamma, \cdot) = 0$, et $u_i|_{\Omega \times (0, T)} \rightarrow u$ dans $H^1(\Omega \times (0, T))$ car

$$\begin{aligned} \|u_i - u\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} &= \left\| \sum_{m=0}^M \left(u_i^{0,m} - u^{0,m} + u_i^{T,m} - u^{T,m} \right) \right\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} \\ &\leq \sum_{m=0}^M \left(\|u_i^{0,m} - u^{0,m}\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} + \|u_i^{T,m} - u^{T,m}\|_{H^1(\Omega \times (0, T))} \right) \end{aligned}$$

Chapitre I.5

Diffusion et sorption des ions chlorures

De nombreuses structures du Génie civil sont exposées au sel. Il s'agit par exemple du sel marin dans le cas des ouvrages situés en bord de mer et des sels de déverglaçage en environnement routier. Dans le cadre de cette partie sur les milieux poreux saturés, les applications visées par ce chapitre concernent plus particulièrement les structures en béton immergées en mer. Dans ces conditions, les ions chlorures pénètrent dans les matériaux cimentaires par diffusion en phase liquide. Lorsqu'ils atteignent les armatures métalliques de l'ouvrage en proportion significative, les ions chlorures favorisent le développement de la corrosion [Hau67, PT82], fragilisant ainsi la structure. Comme dans le cas de la dissolution des matériaux cimentaires, il est alors important de disposer de modèles prédictifs fiables permettant une meilleure connaissance de la zone du matériau touchée par le sel. En outre, de tels modèles peuvent être utilisés pour caractériser le coefficient de diffusion du chlorure dans les matériaux du génie civil à partir d'expériences réalisées en laboratoire. Ce coefficient de diffusion constitue en effet un indicateur de durabilité important pour les matériaux cimentaires.

Ce chapitre étudie plus particulièrement le couplage entre la sorption des ions chlorures dans les matériaux cimentaires et le transport diffusif de ces ions dans la solution interstitielle saturant le milieu poreux. La modélisation de ces phénomènes est semblable à celle développée dans les chapitres précédents. Dans le cas de la lixiviation, l'espèce chimique permettant le suivi de la dégradation chimique des bétons est le calcium. Dans ce chapitre, l'attaque des matériaux cimentaires par le sel est étudiée à partir des ions chlorures. Ces ions peuvent être présents dans les matériaux du Génie civil sous une forme dite "libre", qui s'applique aux ions présents en solution et libres de se déplacer (sous l'effet de leur diffusion ou du mouvement global de la phase liquide). Ces ions chlorures libres sont le plus souvent associés à des chlorures dits "fixés" et considérés comme faisant partie de la phase solide du milieu poreux. Dans le cas de la lixiviation étudié précédemment, l'interaction entre le calcium en solution et sous forme solide était régie par une loi de dissolution. En ce qui concerne les chlorures, l'interaction entre ses formes libre et fixée est décrite par une isotherme de fixation qui caractérise la sorption des ions chlorures. Le cas d'une isotherme de fixation de Freundlich conduit, comme dans le cas de la dissolution instantanée, à un problème dégénéré dans les zones du matériau où la concentration en chlorure est initialement nulle. Cependant, le front de chlorures qui en résulte est moins marqué que les fronts de dissolution constatés dans les chapitres précédents.

Comme il a déjà été signalé précédemment, le coefficient de diffusion des ions chlorures en milieu poreux saturé constitue un indicateur de durabilité important pour les matériaux du Génie civil. Différentes méthodes permettant d'en évaluer sa valeur sont présentées dans la section suivante. La deuxième section rappelle les éléments d'une modélisation des transferts diffusifs avec fixation des ions chlorures à la phase solide du milieu poreux. Une attention particulière est portée sur la résolution numérique de cette équation dans le cas d'une isotherme de Freundlich qui peut conduire à certains problèmes numériques. Enfin, un exemple d'application est présenté dans la dernière section à partir des résultats d'une expérience de diffusion rapportée dans la littérature.

I.5.1 Mesure d'un coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion des ions chlorures dans les matériaux poreux cimentaires peut être caractérisé par plusieurs méthodes. Ces dernières sont généralement regroupées en trois catégories : méthodes en régime permanent, méthode en régime transitoire et méthodes accélérées sous champ électrique.

I.5.1.1 Méthodes en régime permanent

Les méthodes en régime permanent sont les plus anciennes. Elles consistent à imposer un gradient de concentration entre les deux faces d'une éprouvette¹. Deux possibilités sont alors envisageables selon que les solutions amont et aval soient renouvelées ou pas.

- en l'absence de renouvellement des solutions au cours du temps : soient c_1 la concentration en chlorure dans la cellule amont et c_2 la concentration mesurée dans la cellule aval. Cussler (voir [Cus97] page 23) donne, par application de la seconde loi de Fick à chaque cellule, l'expression du coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}$ du matériau en fonction de la différence de concentrations dans chaque cellule :

$$\mathcal{D} = \frac{L}{At} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \ln \left(\frac{c_1^0 - c_2^0}{c_1 - c_2} \right) \quad (\text{I.5.1})$$

avec L la longueur de l'échantillon testé, A l'aire de la surface traversée par diffusion, t le temps, V_1 et V_2 les volumes respectifs des compartiments amont et aval et c_1^0 et c_2^0 les concentrations initiales respectivement des cellules amont et aval. Dans la plupart des expériences, le volume du compartiment amont est grand devant le volume du compartiment aval (*i.e.* $V_1 \gg V_2$) de sorte que la concentration de la cellule amont est supposée constante (*i.e.* $c_1 \simeq c_1^0$). Si en outre la concentration initiale du compartiment aval est prise nulle (*i.e.* $c_2^0 = 0$), l'équation (I.5.1) se réécrit sous la forme :

$$\frac{c_2}{c_1} \simeq 1 - \exp \left(- \frac{A\mathcal{D}}{LV_2} t \right) \quad (\text{I.5.2})$$

1. Cette méthode peut être vue comme l'analogue de la mesure de la perméabilité d'un matériau poreux.

Un développement limité à l'ordre un pour des temps t grands fournit alors une expression du coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}$ sous la forme :

$$\mathcal{D} \simeq \frac{c_2 L V_2}{c_1 A t} \quad (\text{I.5.3})$$

Le régime permanent correspond à la gamme de temps pendant laquelle la concentration en chlorure dans la cellule aval varie linéairement en fonction du temps. L'expression (I.5.3) permet ainsi le calcul du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans les matériaux cimentaires (voir Page *et al.* [PST81] et MacDonald et Northwood [MN95]). Cette technique est aussi décrite de façon critique par Chatterji et Kawamura dans [CK91] et Marchand *et al.* dans [MGD95] page 60.

- avec un renouvellement des solutions amont et aval au cours du temps : ce deuxième cas conduit à un gradient de concentration constant entre les deux extrémités de l'échantillon. La valeur mesurée au cours du test est la quantité Q d'ions chlorures traversant l'échantillon par unité de surface. Lorsqu'un régime permanent est atteint, la variation ΔQ de la quantité d'ions chlorures sortant par unité de surface devient proportionnelle à la variation de temps Δt et au coefficient de diffusion. En particulier, pour un coefficient de diffusion indépendant de la concentration en chlorure, une cellule amont à la concentration c_1 , une cellule aval de concentration nulle et un échantillon de longueur L , le coefficient de diffusion effectif se calcule par l'expression :

$$\mathcal{D} = \frac{L \Delta Q}{c_1 \Delta t} \quad (\text{I.5.4})$$

Bigas [Big94] donne les expressions asymptotiques du débit de chlorure sortant de l'échantillon par unité de surface et de temps lorsque les interactions des ions chlorures libres avec la phase solide sont nulles ou linéaires. En l'absence d'interaction, cette expression permet en même temps que la mesure du coefficient de diffusion la mesure de la porosité. Si cette dernière est déjà connue et pour des interactions linéaires, il est possible d'identifier à partir du résultat de l'expérience de diffusion un terme d'interaction relié au coefficient de partage de l'isotherme linéaire. La présence d'interactions non-linéaires empêche l'utilisation d'une solution analytique de l'équation de diffusion dans la recherche de l'expression du débit de chlorure sortant de l'échantillon par unité de surface et de temps. De fait, pour traiter le cas des isothermes de Freundlich et de Langmuir, Bigas utilise les résultats obtenus pour l'isotherme linéaire et définit ensuite une équivalence avec les autres isothermes qui lui permet d'évaluer leur coefficient à partir d'une mesure de diffusion [Big94, BLO96].

Les méthodes de mesure sur cellule de diffusion en régime permanent présentent l'intérêt de ne pas être affectées par la fixation des chlorures sur la matrice cimentaire. Cependant, ces mesures en régime stationnaire supposent généralement le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures constant dans le matériau. En outre, du fait de transfert lent dans les matériaux cimentaires peu perméables, l'établissement d'un régime permanent peut être très long conduisant à des temps d'expérience importants. Cette dernière limitation constitue l'inconvénient principal de cette méthode. En conséquence, de nombreux auteurs se sont dirigés vers des mesures de coefficient de diffusion en régime transitoire.

I.5.1.2 Méthodes en régime transitoire

Ces méthodes reposent sur la détermination expérimentale d'un profil en concentration en chlorures libres ou totaux dans le matériau à un instant donné avant le régime permanent. Les expériences consistent le plus souvent à mettre un échantillon cylindrique saturé en contact avec une solution à base de chlorure de sodium de concentration connue. Le mode de calcul du coefficient de diffusion diffère alors suivant l'existence et le type de l'isotherme d'interaction.

- En l'absence de fixation ou pour une isotherme d'interaction linéaire, l'évolution de la concentration en chlorures libres ou totaux dans le matériau est décrite par une équation de diffusion linéaire. Sans interaction, le coefficient de diffusion apparaissant dans cette équation est le coefficient de diffusion effectif des chlorures, alors que pour une isotherme linéaire, il s'agit d'un coefficient de diffusion apparent. L'utilisation d'une équation de diffusion linéaire dans le cas d'un milieu semi-infini permet ainsi la caractérisation de ce coefficient de diffusion (effectif ou apparent) à partir de la solution analytique basée sur la fonction erreur [MM94, BBCR96], ou de son approximation [BBRCC97, Car98]. Ces méthodes fournissent de bonnes estimations des coefficients de diffusion effectifs ou apparents dans des temps d'essais raisonnables. Cependant, le cas où les interactions entre les chlorures libres et fixés ne sont plus linéaires ne peut pas être traité directement en l'absence de solution analytique.

- Dans le cas des isothermes d'interaction non-linéaires de Freundlich ou de Langmuir, une modélisation numérique peut pallier à l'absence de solution analytique. Pour une isotherme de Langmuir, Sergi *et al.* [SYP92] montrent que les profils expérimentaux en chlorure peuvent être restitués avec une plus grande précision qu'avec une isotherme linéaire. Ces auteurs utilisent pour la restitution des résultats expérimentaux la résolution par la méthode des différences finies d'une équation de diffusion non-linéaire. Cette méthode comme les précédentes suppose le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures indépendant de la concentration en chlorure. Cette hypothèse n'est plus nécessaire dans la méthode proposée par Francy qui étudie dans [Fra98] la dépendance en concentration en chlorure du coefficient de diffusion de ces ions dans des mortiers. Sa méthode repose sur la mesure en régime transitoire d'un profil en concentration totale en chlorure. L'interaction étant supposée instantanée, Francy en déduit le profil en concentration en chlorures libres pour une isotherme de Freundlich. Le changement de variable de Boltzmann ($y = x/\sqrt{t}$) permet alors à cet auteur d'exprimer le coefficient de diffusion des ions chlorures comme fonction de leur concentration en solution sous la forme (pour une concentration initiale en chlorure nulle dans le matériau) :

$$\mathcal{D}_{Cl}(\rho_f) = -\frac{1}{2\rho'_f(y)} \int_0^{\rho_t} y d\rho_t \quad (I.5.5)$$

avec ρ_f la concentration massique en ions chlorures libres, ρ_t la concentration massique totale en chlorures et $\mathcal{D}_{Cl}$ le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans le matériau. Les profils expérimentaux reproduits en fonction de la variable de Boltzmann permettent alors la détermination de $\mathcal{D}_{Cl}$ en fonction de ρ_f selon la relation (I.5.5). Cette méthode est en fait la même que celle utilisée par Daïan ([Daï86] page 254) pour déterminer la diffusivité hydrique de matériaux cimentaires en fonction de leur teneur en eau. Les résultats de Francy mettent

en évidence une dépendance importante du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures en fonction de la concentration en ions chlorures libres.

I.5.1.3 Méthodes accélérées sous champ électrique

Malgré le gain de temps significatif consécutif à une mesure en régime transitoire, ces expériences peuvent encore paraître longues et certains auteurs ont cherché à raccourcir leur durée en travaillant sous champ électrique. Le principe de la méthode consiste à imposer une différence de concentration en chlorure entre les deux extrémités d'un échantillon et à accélérer le transport des chlorures par une différence de potentiel électrique entre les deux compartiments amont et aval. La détermination du coefficient de diffusion effectif repose alors sur les équations de Nernst-Planck (voir équation (A.32) de l'annexe A) et diffère suivant qu'un régime stationnaire soit atteint ou pas. Dans la plupart des cas, le transport par migration électrique est supposé dominant devant le transport diffusif permettant ainsi une simplification des équations de Nernst-Planck. Le lecteur intéressé par ces méthodes pourra consulter par exemple la référence [MGD95] .

La modélisation des transferts des ions chlorures en milieu poreux saturé avec prise en compte d'une isotherme de fixation linéaire et non-linéaire est rappelée dans la section suivante.

I.5.2 Modélisation de la diffusion des ions chlorures avec fixation instantanée

A l'échelle macroscopique, la conservation de la masse des chlorures libres présents en solution peut être décrite par une équation de la forme (voir par exemple [SD91, Big94]) :

$$\phi \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{\partial \rho_b}{\partial t} - \text{div}(\phi D_{Cl} \text{grad} \rho_f) = 0 \quad (I.5.6)$$

avec ρ_f la masse volumique des chlorures libres en solution par rapport au volume occupé par la phase liquide (kg/m^3) et ρ_b la masse volumique des chlorures fixés à la matrice solide par rapport au volume occupé par la phase solide (kg/m^3). De plus, ϕ est la porosité totale du matériau et D_{Cl} le coefficient de diffusion des ions chlorures dans la solution interstitielle saturant le milieu poreux. Le produit $\mathcal{D}_{Cl} = \phi D_{Cl}$ est le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau. Le deuxième terme de (I.5.6) représente les échanges de chlorure qui ont lieu entre la phase liquide sous forme de chlorures libres et la phase solide sous forme de chlorures fixés. Le dernier terme de (I.5.6) rend quant à lui compte du mouvement diffusif des ions chlorures dans la solution interstitielle selon la loi de Fick. En l'absence de différence de pressions de la phase liquide entre les extrémités du matériau, cette dernière est supposée immobile conduisant à une absence de transport convectif des chlorures dans l'équation (I.5.6).

L'équation (I.5.6) est proche de l'équation (I.2.3) introduite dans le chapitre I.2 sur la dissolution. Il s'agit maintenant de préciser les lois d'état caractérisant l'équilibre entre les ions chlorures libres et fixés.

I.5.2.1 Fixation des ions chlorures

L'équilibre entre les chlorures libres et fixés peut être décrit par différentes expressions. Une revue complète de ces expressions est proposée par Travis et Etnier dans [TE81]. Dans le cas des matériaux cimentaires, l'équilibre de fixation des chlorures est le plus souvent décrit par les isothermes linéaire, de Freundlich et de Langmuir. L'isotherme linéaire relie les concentrations en chlorure fixé et libre par une équation de la forme :

$$\rho_b = K \rho_f \quad (\text{I.5.7})$$

Le coefficient K est sans dimension et est souvent qualifié de coefficient de partage. Cette expression ne traduit cependant pas le ralentissement du processus de sorption avec l'augmentation de la concentration en soluté. Ce phénomène peut être pris en compte avec l'isotherme non-linéaire de Freundlich donnée par :

$$\rho_b = f(\rho_f) = \rho_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_0} \right)^\gamma \quad (\text{I.5.8})$$

où ρ_s est la masse volumique réelle du squelette solide du milieu poreux (*i.e.* définie par rapport au volume de la phase solide) et possède la même dimension que ρ_f et ρ_b . $\rho_0 > 0$ et $\gamma \in (0, 1)$ sont les paramètres de l'isotherme de Freundlich. Les isothermes linéaire et de Freundlich ne rendent pas compte de l'apparition d'un seuil lorsque la concentration en soluté atteint des valeurs importantes. L'isotherme non-linéaire de Langmuir permet une bonne restitution de ce phénomène, avec une expression de la forme (voir par exemple van Duijn et Knabner [vDK92])

$$\rho_b = \rho_{eq} \frac{\alpha \rho_f}{1 + \alpha \rho_f} \quad (\text{I.5.9})$$

où ρ_{eq} (exprimé en kg/m^3) est la quantité maximale de soluté qui peut être fixé par la matrice solide et α (exprimé en m^3/kg) est un coefficient qui s'interprète comme l'intensité de la force de liaison retenant le soluté adsorbé à la surface de la matrice [TE81].

Francy [Fra98] décrit les mécanismes d'interaction des chlorures avec les gels de CSH et les aluminates présents dans les matériaux cimentaires et qui conduisent à la fixation des ions chlorures. Cette fixation peut être modélisée à l'équilibre par une isotherme de Freundlich qui est bien adaptée pour les matériaux à base cimentaire. La connaissance des paramètres de l'isotherme (I.5.8) est donc essentielle pour modéliser les transferts des ions chlorures en milieu poreux. Ces paramètres sont le plus souvent obtenus en cherchant la meilleure restitution de points expérimentaux d'une isotherme. Ces points expérimentaux s'obtiennent quant à eux par immersion d'un échantillon de matériau dans une solution saline de concentration initiale connue. La mesure de la concentration en chlorure, lorsque l'équilibre est atteint, permet d'en déduire la masse volumique de chlorure fixé. Lors de ces expériences, le temps de stabilisation de la concentration en chlorure en solution est assez court devant le temps de diffusion dans les matériaux à base cimentaire [Fra98]. L'hypothèse d'un équilibre instantané décrit par l'expression (I.5.8) est donc admise pour la modélisation des transferts des chlorures en milieu poreux saturé par une phase liquide immobile.

I.5.2.2 Existence d'un front de pénétration des chlorures

Partant de l'équation (I.5.6), deux formes d'équations sont intéressantes à faire apparaître. La première forme considère la masse volumique de chlorures libres comme inconnue principale et s'écrit :

$$(\phi + (1 - \phi)\rho_b'(\rho_f))\frac{\partial \rho_f}{\partial t} - \text{div}(\phi D_{Cl} \text{grad} \rho_f) = 0 \quad (\text{I.5.10})$$

Sans d'autres hypothèses, la simplification de cette équation ne peut pas être menée plus loin. De fait, de nombreux auteurs considèrent une fixation linéaire décrite par (I.5.7) pour laquelle l'équation (I.5.10) devient :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} - \text{div}(D_a \text{grad} \rho_f) = 0 \quad (\text{I.5.11})$$

avec,

$$D_a = D_{Cl} \frac{1}{1 + r_0} \text{ et } r_0 = \frac{(1 - \phi)}{\phi} K \quad (\text{I.5.12})$$

Pour un coefficient de diffusion des ions chlorures libres D_{Cl} constant, l'équation (I.5.11) est une équation de diffusion linéaire dont le nouveau coefficient de diffusion D_a est qualifié de coefficient de diffusion apparent puisqu'il inclut les effets de l'interaction liquide-solide. Lorsque l'isotherme n'est pas linéaire, une telle équation n'est plus possible et il est préférable de travailler avec la concentration totale en chlorure ρ_t définie par :

$$\rho_t = \phi \rho_f + (1 - \phi)\rho_b \quad (\text{I.5.13})$$

Avec cette nouvelle variable, l'équation (I.5.6) se réécrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} - \text{div}(D_t(\rho_t) \text{grad} \rho_t) = 0 \quad \text{avec} \quad D_t(\rho_t) = \phi D_{Cl} \rho_f'(\rho_t) \quad (\text{I.5.14})$$

En particulier, pour une isotherme linéaire, le coefficient de diffusion D_t de cette équation est identique au coefficient de diffusion apparent D_a de l'équation (I.5.11). Par la suite, le coefficient de diffusion D_t est aussi qualifié de coefficient de diffusion apparent. Dans le cas d'une isotherme de Langmuir (I.5.9), le coefficient de diffusion D_t prend la forme :

$$D_t(\rho_f) = D_{Cl} \frac{(1 + \alpha \rho_f)^2}{(1 + \alpha \rho_f)^2 + r_1} \quad \text{avec} \quad r_1 = \frac{(1 - \phi)}{\phi} \alpha \rho_{eq} \quad (\text{I.5.15})$$

Quand la concentration totale en ions chlorures en solution tend vers zéro, le coefficient de diffusion D_t devient identique au coefficient de diffusion apparent D_a de l'équation (I.5.12) lorsque le coefficient de partage K est donné par $K = \alpha \rho_{eq}$. Dans le cas de l'isotherme de Freundlich (I.5.8), le coefficient de diffusion D_t est donné par :

$$D_t(\rho_f) = D_{Cl} \frac{\rho_f^{1-\gamma}}{\rho_f^{1-\gamma} + r} \quad \text{avec} \quad r = \frac{(1 - \phi)}{\phi} \gamma \rho_s \rho_0^{-\gamma} \quad (\text{I.5.16})$$

Notons que les expressions des coefficients de diffusion (I.5.12), (I.5.15) et (I.5.16) mettent en évidence le ralentissement de la pénétration des ions chlorures dans le matériau par rapport au cas sans fixation. Ce ralentissement se traduit dans les expressions précédentes

par un coefficient de diffusion apparent plus faible que le coefficient de diffusion D_{Cl} . Dans le cas des isothermes linéaire et de Langmuir, ces coefficients de diffusion restent strictement positifs lorsque la concentration totale en ions chlorures ou la concentration en ions chlorures libres tend vers zéro. Au contraire, dans le cas de l'isotherme de Freundlich, le coefficient de diffusion apparent s'annule quand la concentration en chlorure libre tend vers zéro (voir équation (I.5.16) avec $\gamma \in (0, 1)$). L'annulation du coefficient de diffusion et donc l'arrêt de la diffusion peuvent s'interpréter à partir de la capacité de fixation des ions chlorures à faible concentration. Cette capacité de fixation s'écrit sous la forme :

$$\frac{1 - \phi}{\phi} \frac{d\rho_b}{d\rho_f} = r \rho_f^{\gamma-1} \quad (I.5.17)$$

Cette capacité est infinie pour une concentration en chlorure nulle, de sorte que le processus de fixation des ions chlorures empêche la diffusion des ions chlorures libres lorsque la concentration en chlorure tend vers zéro [MC99].

L'équation (I.5.14) est donc uniformément parabolique dans toutes les régions de l'espace où la concentration en soluté est strictement positive. Cependant, elle devient dégénérée au voisinage d'une concentration nulle (voir [Aro75, Hor90, KvD90]). Dans le cas d'un matériau avec une concentration initiale en chlorure nulle, une frontière libre apparaît lors de la mise en contact du milieu avec une solution à base de chlorure (voir figure I.5.1). Cette frontière libre progresse à vitesse finie et sépare la zone encore non touchée par la diffusion des chlorures d'une zone où les chlorures sont déjà présents sous forme libre en solution et sous forme fixée. Cependant, contrairement au problème de diffusion-dissolution traité dans les chapitres précédents, la frontière libre liée au problème de diffusion-sorption est moins marquée. En particulier, la concentration en chlorure libre satisfait les propriétés suivantes à la position de la frontière libre (voir [vDGD97]) :

$$\rho_f = 0, \quad \frac{\partial \rho_f}{\partial n} = 0.$$

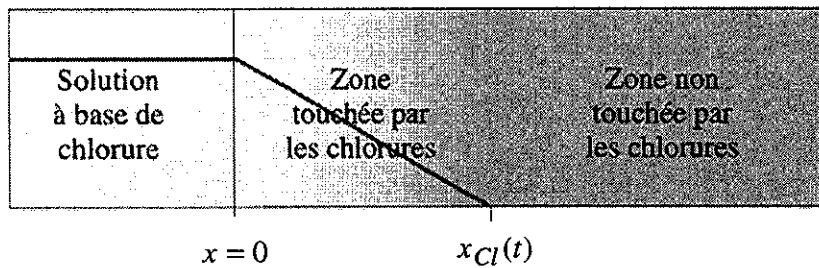


FIG. I.5.1 – Front de pénétration des chlorures dans un matériau initialement sans chlorure.

Introduisant l'expression (I.5.8) de l'isotherme de Freundlich dans (I.5.6), il vient :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + r \frac{\partial \rho_f^\gamma}{\partial t} - \text{div} (D_{Cl} \text{grad } \rho_f) = 0. \quad (I.5.18)$$

Effectuant les changements de variables $c = r^{-1/(1-\gamma)}\rho_f$ et $s = D_{Cl}t$, l'équation (I.5.18) devient :

$$\frac{\partial}{\partial s}(c + c^\gamma) - \Delta c = 0. \quad (I.5.19)$$

L'étude mathématique de ce problème est réalisée par de nombreux auteurs. Elle peut par exemple être menée à partir d'un schéma numérique de volumes finis comme c'est le cas dans [EGH98b, EGHS98, Gut98]. Barrett et Knabner [BK95, BK98] étudient aussi ce problème où ils considèrent en plus le transport convectif du soluté en phase liquide et les effets d'une cinétique de sorption du premier ordre. Leur étude est basée sur une approximation par éléments finis d'un problème avec régularisation linéaire de l'isotherme de sorption de Freundlich dans l'intervalle $(0, \epsilon^{\gamma/(1-\gamma)})$. Barrett et Knabner montrent les convergences quand ϵ tend vers zéro des solutions approchées des problèmes instantané et non-instantané ainsi que la convergence de ce dernier vers le cas instantané quand le paramètre de la cinétique tend vers l'infini. Van Duijn *et al.* [vDKvdZ93, vDGD97] étudient le comportement aux temps grands des solutions de l'équation (I.5.19) avec un terme de transport convectif.

Le cas unidimensionnel d'un milieu semi-infini ($x > 0$) permet d'expliciter davantage la position du front de pénétration des ions chlorures. Dans ces conditions, l'équation (I.5.18) se réécrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + r \frac{\partial \rho_f^\gamma}{\partial t} - D_{Cl} \frac{\partial^2 \rho_f}{\partial x^2} = 0. \quad (I.5.20)$$

Cette équation peut être complétée par les conditions à la limite et initiale suivantes :

$$\rho_f(0, t) = \rho_l \text{ pour tout } t > 0 \text{ et } \rho_f(x, 0) = 0 \text{ pour tout } x \geq 0 \quad (I.5.21)$$

où ρ_l est la concentration massique (kg/m^3) en ions chlorures de la solution à base de chlorure en contact avec le matériau. La première des conditions (I.5.21) correspond par exemple au cas d'une structure en béton immergée en mer. La seconde condition rend quant à elle compte de l'absence de chlorure dans l'état initial du matériau. Une analyse dimensionnelle des équations (I.5.20-I.5.21) révèle que la solution de ce système est de la forme :

$$\frac{\rho_f}{\rho_l} = g(y, \bar{r}, \gamma) \quad (I.5.22)$$

où les deux premiers arguments de la fonction g sont définis par

$$y = \frac{x}{\sqrt{D_{Cl}t}}, \quad \bar{r} = \frac{1-\phi}{\phi} \gamma \frac{\rho_s}{\rho_l} \left(\frac{\rho_l}{\rho_0} \right)^\gamma. \quad (I.5.23)$$

Ces nouvelles variables peuvent être introduites dans le système d'équations (I.5.20-I.5.21) pour montrer que la fonction g définie par (I.5.22) satisfait l'équation différentielle ordinaire suivante :

$$y (1 + \bar{r} g^{\gamma-1}) \frac{dg}{dy} + 2 \frac{d^2 g}{dy^2} = 0, \quad g(0) = 1 \text{ et } g(\infty) = 0. \quad (I.5.24)$$

La position du front de pénétration des ions chlorures satisfait alors :

$$x_{Cl}(t) = \delta \sqrt{D_{Cl}t} \quad (I.5.25)$$

avec $\delta = \inf\{y > 0 \text{ tels que } g(y, \bar{r}, \gamma) = 0\}$. Par conséquent, dans un cas unidimensionnel, la distance de pénétration des ions chlorures dans un milieu poreux saturé peut être étudiée à partir de la seule résolution de l'équation différentielle (I.5.24). Cette résolution permet le calcul de l'invariant δ gérant la position du front de pénétration des ions chlorures et qui est indépendant du coefficient de diffusion D_{Cl} . Finalement, si ce coefficient de diffusion est connu, il est possible de prévoir la profondeur de matériau affectée par les chlorures. Dans le cas contraire, une estimation du coefficient de diffusion D_{Cl} peut être obtenue à partir de la donnée expérimentale du front de pénétration des ions chlorures dans le milieu poreux.

I.5.3 Résolution numérique par volumes finis

Cette section présente différentes approches numériques qui peuvent être utilisées dans la recherche d'une solution approchée des équations (I.5.6, I.5.8) par une méthode de volumes finis. La première idée consiste à retenir comme variable d'état du système la concentration en chlorure en solution ρ_f . Le schéma numérique correspondant est alors donné par (voir [EGH98b, Gut98]) :

$$m(K) \left[\phi \frac{c_K^{n+1} - c_K^n}{k} + (1 - \phi) \frac{f(c_K^{n+1}) - f(c_K^n)}{k} \right] - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1} - c_K^{n+1}) = 0 \quad (I.5.26)$$

Les notations introduites dans l'équation (I.5.26) sont détaillées dans le chapitre I.4. Rappelons uniquement que k est le pas de temps, L un volume de contrôle voisin de K et c_K^n l'approximation de ρ_f sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Dans le cas unidimensionnel étudié par la suite, $m(K)$ désigne la longueur de l'élément K et $\tau_{K,L}$ l'inverse de la distance entre les centres de deux éléments voisins. La mise en œuvre informatique de ce schéma pose certains problèmes lorsque le système d'équations non-linéaires constitué par les équations (I.5.26) pour tous les éléments du maillage est résolu par la méthode de Newton-Raphson. En effet, cette méthode nécessite en particulier le calcul de la dérivée de la fonction f donnée par (I.5.8). Cependant, comme $\gamma \in (0, 1)$, il vient :

$$\lim_{\rho_f \rightarrow 0} f'(\rho_f) = \lim_{\rho_f \rightarrow 0} \gamma \frac{\rho_s}{\rho_0} \left(\frac{\rho_f}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = +\infty$$

Le cas d'une concentration en chlorure libre nulle apparaît dans l'exemple suivant et ne peut par conséquent pas être résolu à partir de la méthode de Newton-Raphson. Van Duijn *et al.* [vDGD97] proposent alors d'utiliser une méthode de point fixe de Picard pour trouver la solution du système non-linéaire. Le point fixe suivant peut ainsi être utilisé :

- condition initiale : pour tous les éléments K du maillage,

$$c_K^{n+1,0} = c_K^n, \quad (I.5.27)$$

- suite en m : pour tous les éléments K du maillage et pour tous les $m \in \mathbb{N}$,

$$\begin{aligned} \phi m(K) \frac{c_K^{n+1,m+1} - c_K^n}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^n)}{k} \\ - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1,m} - c_K^{n+1,m+1}) = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.5.28})$$

L'équation (I.5.28) se réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \left(\phi \frac{m(K)}{k} + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} \right) c_K^{n+1,m+1} + (1 - \phi) \frac{m(K)}{k} f(c_K^{n+1,m+1}) = \\ \phi \frac{m(K)}{k} c_K^n + (1 - \phi) \frac{m(K)}{k} f(c_K^n) + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} c_L^{n+1,m} \end{aligned} \quad (\text{I.5.29})$$

La fonction f étant croissante, il existe une unique valeur de $c_K^{n+1,m+1}$. Cependant cette valeur ne peut pas être déterminée directement et nécessite de nouveau le recours à une résolution numérique. La méthode de Newton ne pouvant toujours pas être utilisée, la méthode de la False Position (voir [PTVF92] page 354) permet par exemple une bonne détermination de $c_K^{n+1,m+1}$. Il reste à montrer que la méthode de point fixe converge vers l'équation (I.5.26) pour tous les éléments du maillage. Pour cela, une propriété de contraction de la suite $\{c_K^{n+1,m}\}_{m \in \mathbb{N}}$ définie par les équations (I.5.27, I.5.28) peut être montrée en étudiant la différence des équations (I.5.28) aux ordres m et $m - 1$:

$$\begin{aligned} \phi m(K) \frac{c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^{n+1,m})}{k} + \\ \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}) = \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (c_L^{n+1,m} - c_L^{n+1,m-1}) \end{aligned} \quad (\text{I.5.30})$$

En tenant compte du fait que $f(c_K^{n+1,m+1}) - f(c_K^{n+1,m})$ est de même signe que $c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}$ car la fonction f est strictement croissante, il vient

$$\left(m(K) \frac{\phi}{k} + \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} \right) |c_K^{n+1,m+1} - c_K^{n+1,m}| \leq \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} |c_L^{n+1,m} - c_L^{n+1,m-1}|$$

Cette inégalité fournit, pour tous les éléments du maillage, la propriété de contraction recherchée pour la suite $\{c_K^{n+1,m}\}_{m \in \mathbb{N}}$. La méthode de point fixe (I.5.27, I.5.28) a été programmée. Elle demande cependant des temps de calcul assez longs dus à l'utilisation d'un petit pas de temps afin de limiter la diffusion numérique. En outre, elle fait appel à une méthode itérative pour la résolution de l'équation (I.5.29). Une autre méthode plus performante a donc été recherchée.

Une autre idée consiste à utiliser comme inconnue principale la concentration totale en chlorure ρ_t définie par (I.5.13). Introduisant l'expression de la masse volumique de chlorures fixés ρ_b donnée par (I.5.8) dans l'expression de la concentration totale en chlorure, il vient :

$$\rho_t = \phi \rho_f + (1 - \phi) f(\rho_f) = \bar{f}(\rho_f) \quad (\text{I.5.31})$$

La résolution numérique requiert l'expression de ρ_f comme une fonction de ρ_t . Compte tenu du fait que la fonction $\bar{f}$ est strictement croissante, l'expression (I.5.31) implique bien, pour chaque valeur de ρ_t , une unique valeur de $\rho_f = h(\rho_t)$. Un schéma numérique de la forme de celui proposé par Eymard *et al.* dans [EGHS98] est alors envisageable :

$$m(K) \frac{w_K^{n+1} - w_K^n}{k} - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (h(w_L^{n+1}) - h(w_K^{n+1})) = 0, \quad (\text{I.5.32})$$

avec w_K^n l'approximation de ρ_t sur le volume de contrôle K dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Au contraire du cas du schéma (I.5.26), la méthode de Newton-Raphson peut maintenant être utilisée puisque :

$$\lim_{\rho_t \rightarrow 0} h'(\rho_t) = \lim_{\rho_t \rightarrow 0} (\phi + \phi r h(\rho_t)^{\gamma-1})^{-1} = 0 \quad (\text{I.5.33})$$

Le schéma numérique donné par (I.5.32) permet donc l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson pour la résolution du système d'équations non-linéaires. Cependant, la fonction h ne pouvant pas être déterminée explicitement, l'inversion de l'équation (I.5.31) doit encore se faire avec une méthode itérative.

La meilleure solution consiste en fait à utiliser comme variable d'état l'inconnue ρ_b puisque la fonction f donnée par (I.5.8) est directement inversible sous la forme :

$$\rho_f = \rho_0 \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{1/\gamma} = q(\rho_b) \quad (\text{I.5.34})$$

Avec cette variable, un schéma de volumes finis intermédiaire aux schémas (I.5.26) et (I.5.32) et permettant la résolution numérique des équations (I.5.6, I.5.8) est :

$$\begin{aligned} \phi m(K) \frac{q(s_K^{n+1}) - q(s_K^n)}{k} + (1 - \phi) m(K) \frac{s_K^{n+1} - s_K^n}{k} \\ - \sum_{L \in N(K)} \mathcal{D}_{Cl} \tau_{K,L} (q(s_L^{n+1}) - q(s_K^{n+1})) = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.5.35})$$

avec s_K^n l'approximation de ρ_b sur le volume de contrôle K et dans l'intervalle de temps $[nk, (n+1)k)$. Le calcul de la dérivée de la fonction q en zéro ne pose aucun problème puisque :

$$q'(\rho_b) = \frac{1}{\gamma} \frac{\rho_0}{\rho_s} \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

et que l'exposant $(1-\gamma)/\gamma$ reste strictement positif. Le schéma numérique donné par (I.5.35) est donc optimal dans le sens où il permet l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson et qu'il ne nécessite aucune résolution d'équation non-linéaire intermédiaire. Il est donc retenu pour l'application présentée dans la section suivante.

I.5.4 Exemple d'application

L'expérience modélisée consiste à mettre une face d'un échantillon cylindrique au contact d'une solution à base de chlorure de sodium, l'autre face étant au contact d'une solution sans chlorure. La cellule de diffusion utilisée pour sa réalisation est représentée sur la figure I.5.2. Les solutions amont et aval sont renouvelées fréquemment afin d'assurer des conditions aux limites constantes au cours de l'essai. Au départ de l'expérience, les échantillons sont saturés par leur solution interstitielle. L'expérience est réalisée de façon à assurer une diffusion unidirectionnelle des chlorures selon la hauteur de l'échantillon.

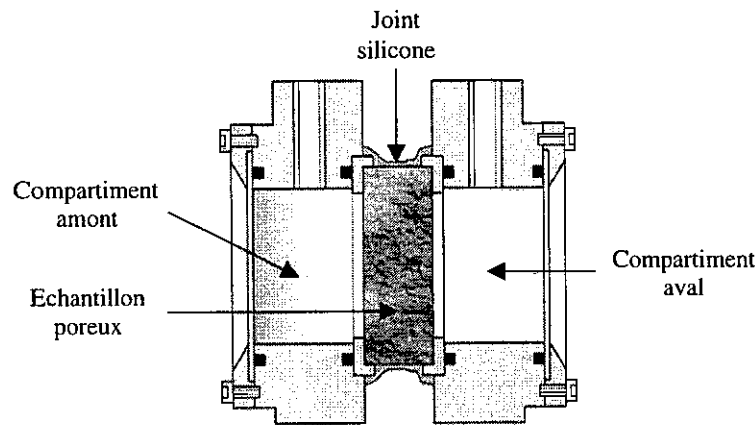


FIG. I.5.2 – Cellule de diffusion d'après Francy [Fra98].

L'expérience modélisée a été réalisée par Francy [Fra98]. Le matériau placé au centre de la cellule de diffusion est un mortier (M1-N) dit normal de rapport eau sur ciment (E/C) égal à 0.5. La porosité ϕ du matériau est de 0.12 et sa masse volumique réelle ρ_s de 2522 kg/m³. Les paramètres ρ_0 et γ de l'isotherme de Freundlich (I.5.8) du matériau sont donnés par Francy :

$$\rho_0 = 1.38 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^3 \quad \gamma = 0.55. \quad (\text{I.5.36})$$

Les points expérimentaux de l'isotherme de Freundlich et la courbe continue déduite de l'équation (I.5.8) et des valeurs des paramètres (I.5.36) de cette isotherme sont représentés sur la figure I.5.3.

L'échantillon testé possède une hauteur de 1.15 cm et le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau est $\mathcal{D}_{Cl} = 2.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ soit $D_{Cl} = 1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. La concentration en chlorures libres dans la cellule amont (*i.e.* ρ_l) est fixée à 20 kg/m³ alors que la concentration de la cellule aval est maintenue à zéro. Ces conditions aux limites ont été prises en compte dans le schéma numérique (I.5.35) afin de réaliser une simulation de la progression du front de pénétration des ions chlorures. La figure I.5.4 reproduit les profils en concentration en chlorures totaux mesurés par Francy après 1, 7 et 32 jours de diffusion et les prédictions numériques obtenues aux mêmes échéances.

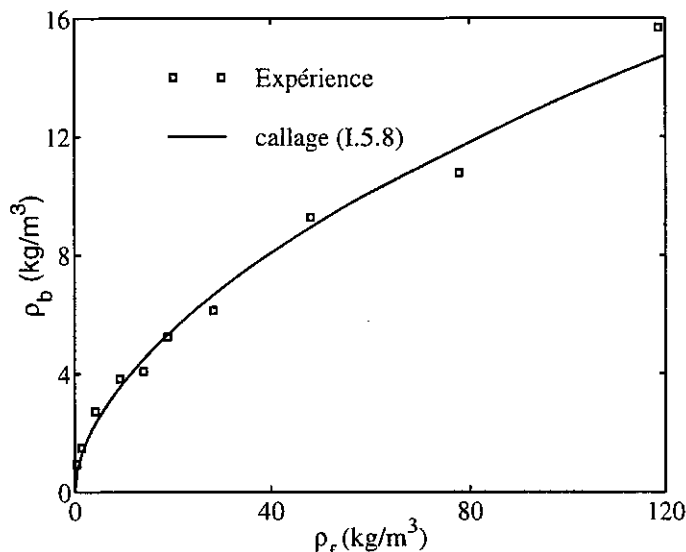


FIG. I.5.3 – Isotherme de fixation du chlorure du mortier M1-N d'après Francy [Fra98].

La figure I.5.4 montre que les résultats numériques restituent de façon satisfaisante les valeurs expérimentales. Le modèle de diffusion et sorption donné par les équations (I.5.6,I.5.8) modélise donc correctement le transport des chlorures dans un matériau poreux pour lequel l'interaction entre les ions libres et fixés est décrite par une isotherme de Freundlich. De plus, la résolution de cette équation par le schéma numérique (I.5.35) s'est montrée très performante et rapide. En particulier, elle permet de bien prendre en compte la frontière libre séparant la partie du matériau touchée par les chlorures de celle où ces derniers n'ont pas encore diffusé. Cette frontière libre progressant à vitesse finie se constate sur les solutions numériques de la figure I.5.4. Sa position aux deux premiers instants satisfait l'expression (I.5.25), avec un coefficient δ égal à 1.73. Avec cette valeur et l'expression (I.5.25), il faut environ 26 jours et demi au front de pénétration pour atteindre le bord du matériau en contact avec la solution aval. Le front de pénétration des chlorures prédit sur la figure I.5.4 après 32 jours de diffusion a donc atteint la solution aval, sans pour autant que le régime permanent ne soit encore obtenu.

D'un point de vue physique, il est intéressant de calculer une tortuosité à partir du coefficient de diffusion effectif utilisé dans la modélisation et du coefficient de diffusion du chlorure de sodium hors milieu poreux. A 20 kg de chlorure par m³ de solution, soit 0.56 moles de chlorure de sodium par litre de solution, le coefficient de diffusion du chlorure de sodium en solution D_{Cl}^* est environ $1.5 \cdot 10^{-9}$ m²/s (voir tableau A.1 de l'annexe A). Une estimation du facteur de tortuosité du matériau d'étude est alors donnée par :

$$\tau = \frac{D_{Cl}}{D_{Cl}^*} = \frac{1.9 \cdot 10^{-11}}{1.5 \cdot 10^{-9}} = 0.013 \quad (I.5.37)$$

La faible valeur de tortuosité ainsi calculée pour une porosité de 12% ne peut pas être expliquée à partir des théories classiques d'homogénéisation. Elle doit donc être attribuée

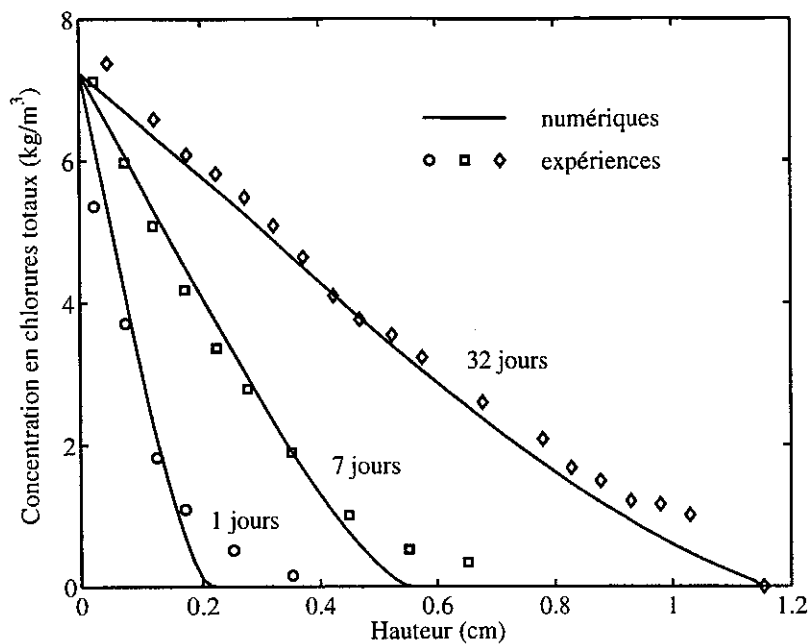


FIG. I.5.4 – Comparaison entre les profils en chlorure expérimentaux et numériques.

à d'autres effets que les effets d'allongement de parcours classiquement retenus pour son explication. Différents phénomènes peuvent alors être évoqués :

1. Le coefficient de diffusion des ions chlorures dépend de l'ion auquel il est associé dans son transport. Or la solution interstitielle des matériaux cimentaires contient une variété importante d'ions. Par exemple, si le transport des ions chlorures se fait préférentiellement avec les ions calcium, le coefficient de diffusion D_{Cl}^* qui sert de référence dans (I.5.37) est de $1.33 \cdot 10^{-9}$ (coefficient de diffusion d'une solution diluée à base de chlorure de calcium). Ce changement de référence n'est cependant pas assez important pour expliquer la faible valeur de tortuosité constatée.
2. Il est aussi possible de s'interroger sur la validité de la loi de Fick utilisée dans (I.5.6) pour décrire le transport diffusif des ions chlorures. En effet, les gradients de concentration des différentes espèces présentes dans la solution interstitielle des matériaux cimentaires peuvent également intervenir comme force motrice du transport des chlorures en solution (voir par exemple [LCJR62]). La présence de ces différentes espèces ioniques peut aussi engendrer des effets électriques et donc un transport par migration des chlorures en solution non pris en compte dans (I.5.6) (voir par exemple [MGD95]).
3. Enfin, la faible tortuosité calculée en (I.5.37) peut être attribuée à l'existence de forces physiques s'exerçant entre les molécules en solution et la matrice cimentaire. Ces forces de courtes portées réduisent les transferts près des parois solides. Elles peuvent conduire à une augmentation de la viscosité de la solution au voisinage de ces parois (voir [SD91] page 473) et donc à une réduction de la diffusion dans ces zones selon l'expression de Stokes-Einstein (A.54) (voir annexe A).

Pour toutes ces raisons, il est plus prudent de qualifier le facteur de tortuosité calculé par (I.5.37) de facteur de tortuosité apparent, comme le suggèrent Shackelford et Daniel [SD91].

Enfin, Francy met en évidence dans [Fra98] une dépendance en concentration en chlorures libres du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures plus importante que celle constatée hors milieu poreux. En outre, l'augmentation du coefficient de diffusion du chlorure de sodium hors milieu poreux pour des fortes concentrations en soluté n'est pas observable sur les résultats de Francy. De fait, cette variation du coefficient de diffusion effectif montre que les mécanismes expliquant la faible valeur du facteur de tortuosité apparent doivent dépendre de la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle.

I.5.5 Conclusion

La modélisation du transport des chlorures en milieu poreux saturé avec fixation instantanée à la matrice solide a été décrite. Le cas d'une isotherme de Freundlich a été plus particulièrement traité car il pose des problèmes numériques du fait d'une pente infinie de cette isotherme au voisinage d'une concentration nulle. Cette pente infinie est à l'origine dans le modèle d'une profondeur de matériau atteinte par les chlorures, la diffusion des chlorures étant nulle en dehors de cette zone. Un schéma numérique (I.5.35) permettant de s'affranchir de ce problème a été introduit et a permis la modélisation d'une expérience de la littérature. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numérique est satisfaisante et met en évidence un facteur de tortuosité apparent très faible. Cette faible tortuosité a alors été expliquée par d'autres effets qu'un allongement de parcours des ions chlorures en solution.

Le schéma numérique utilisé constitue donc un moyen puissant de caractériser les épaisseurs de matériaux touchés par les chlorures. Il est aussi facilement adaptable afin de prendre par exemple en compte les effets de la concentration en chlorure libre sur son coefficient de diffusion en solution. La simplicité de la méthode des volumes finis autorise aussi la résolution du modèle sur des géométries complexes comme des structures réelles du Génie civil. La méthode proposée fournit ainsi à l'ingénieur un outil permettant d'estimer les risques de corrosion des armatures métalliques de tels ouvrages. En outre, lorsque le coefficient de diffusion des chlorures dans un matériau donné n'est pas connu, la méthode numérique proposée peut être utilisée sur des expériences de laboratoire pour son estimation. Elle constitue donc aussi une méthode de mesure d'un coefficient de diffusion en régime transitoire avec prise en compte d'une isotherme de fixation non-linéaire.

Chapitre I.6

Bilan et perspectives des travaux

Le chapitre I.3 a mis en évidence la complexité du phénomène de lixiviation des matériaux cimentaires. De fait, le modèle de dissolution d'un unique minéral présenté dans les deux premiers chapitres permet une compréhension du couplage entre diffusion et dissolution dans les milieux poreux. En particulier, les solutions analytiques construites apparaissent comme des outils puissants pour la validation de codes de calcul ou l'estimation d'ordres de grandeur. Cette modélisation simplifiée a aussi permis l'étude de l'effet d'une cinétique de dissolution sur la dégradation chimique. Cet effet devient difficile à observer pour des temps grands devant le temps caractéristique de la dissolution, pour lesquels le comportement obtenu en dissolution instantanée est retrouvé. Une méthode a cependant été proposée afin d'estimer ce temps caractéristique de dissolution à partir de la donnée expérimentale d'un front de dissolution.

Les bétons, et plus généralement les matériaux cimentaires, étant peu perméables et poreux, le transport d'espèces ioniques est la plupart du temps purement diffusif et très lent. Par conséquent, dans le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires, l'hypothèse d'un équilibre instantané entre les phases liquide et solide est le plus souvent vérifiée. Il n'en est pas de même pour les sols dans lesquels le transport convectif d'une ou de plusieurs phases liquides prédomine ou fait jeu égal avec le transfert diffusif. La prise en compte d'une cinétique de dissolution pour modéliser le mouvement d'espèces chimiques en phase liquide apparaît alors plus adaptée à ce type de milieu poreux.

L'étude de la lixiviation des matériaux cimentaires a été menée à partir d'un modèle connu reposant sur la seule équation de conservation de la masse de calcium en solution. Par rapport aux résultats déjà établis, ce travail a considéré un front de dissolution de la portlandite réellement raide, conduisant à un problème dit dégénéré. Ce choix est le plus en accord avec les profils constatés sur matériaux cimentaires pour lesquels ce front de dissolution est toujours bien marqué. La comparaison avec les résultats expérimentaux de Adenot [Ade92] a alors donné lieu à une bonne concordance, en terme d'épaisseurs dégradées comme de quantité de calcium lixivié. Par ailleurs, une étude de sensibilité de la modélisation à ses paramètres d'entrée a montré l'importance d'une détermination précise de la variation de la porosité au cours de la dégradation du matériau. Enfin, deux calculs bidimensionnels correspondant à la lixiviation accélérée d'un échantillon en pâte de ciment fissuré ont été présentés. La compa-

raison de ces résultats avec les expériences illustrées par Tognazzi [Tog98] a mis en évidence l'importance d'un transport convectif dans la fissure modèle de l'échantillon et son effet sur la dégradation chimique du matériau. Bien que peu probable, la présence de fissures larges et rectilignes sur un site de stockage généreraient alors un risque de re-larguage d'éléments radioactifs pour l'environnement.

Le chapitre sur le couplage entre diffusion et fixation des ions chlorures dans les matériaux cimentaires saturés a souligné les effets d'une isotherme de fixation de Freundlich sur la pénétration des chlorures. La pente infinie à l'origine de cette isotherme entraîne dans la modélisation une épaisseur finie de matériau touché par les chlorures. La restitution de résultats expérimentaux de la littérature (Francy [Fra98]) par cette modélisation utilise une très faible valeur du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les matériaux cimentaires. Le faible facteur de tortuosité apparent qui en résulte doit par conséquent être attribué à la nature complexe de la solution interstitielle de ces matériaux.

Du point de vue numérique, le schéma de volumes finis mis en œuvre dans le cas de la sorption des ions chlorures permet une résolution simple et la prédiction des épaisseurs de matériau affecté par le sel. Dans le cas de la dissolution, les fronts de dissolution sont difficiles à bien capter car très raides. La méthode des volumes finis a montré ses capacités à bien situer ces fronts. Ce résultat est en partie dû à la stabilité de cette méthode et au fait qu'elle assure une conservation discrète des grandeurs extensives, en particulier ici des flux entre éléments. La qualité d'une approximation numérique à base de volumes finis a par exemple été démontrée avec la solution analytique obtenue dans le premier chapitre pour une dissolution instantanée. Dans ce cas, la solution numérique a en effet permis une prédiction précise de la position du front de dissolution. La méthode des volumes finis s'est aussi montrée particulièrement efficace pour modéliser la dégradation au nitrate d'ammonium où elle a été mise en œuvre sur un maillage à pas d'espace variables et en présence d'une forte non linéarité.

La fissure modèle analysée dans le chapitre I.3 a pu être prise en compte dans les maillages bidimensionnels utilisées du fait de son caractère géométrique simple. L'utilisation d'éléments unidimensionnels pour représenter la fissure simplifierait cependant la mise en œuvre du schéma, et permettrait la modélisation d'éléments de structure possédant un réseau complexe de fissures. Le schéma devrait alors être modifié afin de prendre en considération la largeur exacte des fissures. De tels développements autoriseraient alors une étude plus générale des effets de la fissuration sur la dégradation chimique des matériaux cimentaires.

Enfin, quelle que soit la méthode de résolution utilisée pour le traitement des fronts de dissolution, ces discontinuités requièrent un maillage assez dense des zones du matériau susceptibles d'être dégradées. Cette contrainte limite ainsi l'emploi des méthodes à maillage fixe pour la prédiction de l'altération de structures plus grandes comme un site complet de stockage de déchets nucléaires. L'utilisation de maillage évolutif pour ce type de problème mériterait alors une plus grande attention.

Deuxième partie

Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés

Chapitre II.1

Séchage et durabilité du béton

Une bonne prédiction du transfert de l'humidité dans les bétons est déterminante pour les études de durabilité des structures du Génie civil. Le transport de contaminants dans ces matériaux est en effet souvent assuré principalement en phase liquide comme c'est par exemple le cas des ions chlorures, apportés par les sels de deverglage ou un environnement marin. Lorsque la distance de pénétration des chlorures devient importante, il peut se produire une corrosion des armatures métalliques (voir [RAC⁺98]) et à terme la rupture de la structure métallique. En phase gazeuse, le contaminant extérieur peut être le gaz carbonique. Lorsque le béton est partiellement désaturé en eau liquide, le dioxyde de carbone pénètre au cœur du matériau par diffusion gazeuse. En se dissolvant dans la solution interstitielle du matériau, le gaz carbonique peut provoquer une dissolution partielle de la phase solide du béton (voir [Cha97]). La structure devient alors plus fragile et les risques de corrosion plus importants du fait de la diminution de PH liée à la dissolution de la portlandite. Enfin, la diminution de la teneur en eau dans le béton engendre des effets capillaires importants. Ces derniers peuvent induire des fortes contraintes de traction dans le matériau et des risques de fissuration lorsque le retrait du matériau est empêché (voir [Las94], [CEL98]). Dans les exemples précédents, les propriétés (en particulier mécaniques) du matériau sont affectées. La maîtrise de la durabilité des structures exige ainsi de comprendre et de prévoir comment s'effectuent les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires.

La principale cause de changement de teneur en eau liquide des matériaux cimentaires des structures du Génie civil est leur séchage représenté sur la figure II.1.1. Une bonne prédiction de ce séchage ne peut s'effectuer qu'avec la connaissance de certains paramètres propres au matériau étudié. Beaucoup de ces paramètres sont accessibles par des mesures classiques. C'est en particulier le cas de la porosité et de la perméabilité au gaz et, dans une moindre mesure, celui de la relation entre la pression capillaire et la saturation en eau du matériau à travers des expériences de sorption isotherme (voir [BB94], [Rao97]). D'autres paramètres clés du matériau restent néanmoins plus difficilement accessibles par des mesures classiques. C'est particulièrement le cas de la perméabilité à l'eau des bétons modernes dont la mesure directe nécessiterait le recours à des gradients de pression de l'eau liquide souvent trop élevés pour les perméamètres traditionnels. L'étude des transferts d'humidité au cours du séchage des matériaux cimentaires conduira à la proposition d'une méthode alternative de mesure de la perméabilité intrinsèque. Cette méthode repose sur l'analyse de la perte en poids subie

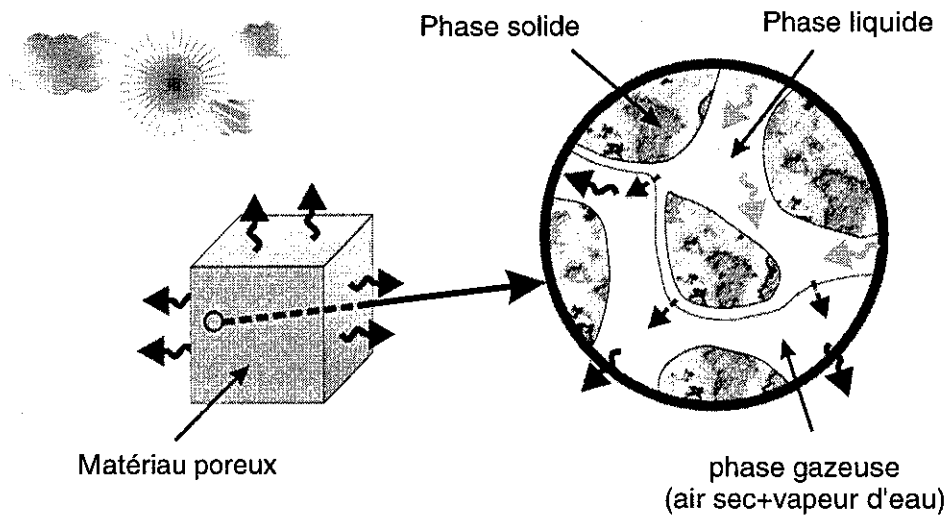


FIG. II.1.1 – Représentation du séchage des matériaux cimentaires.

au cours du séchage qui met en jeu des gradients de pression très élevés provoquant des flux d'eau liquides significatifs.

Visant souvent à représenter les mêmes phénomènes physiques, les modélisations des transferts hydriques sont pourtant variées et complexes. Il est ainsi souvent mal aisé de cerner le domaine exact de validité des hypothèses qui tendent à simplifier ces modélisations pour fournir à l'ingénieur un outil qui soit plus immédiatement opérationnel. Ceci rend souvent difficile une caractérisation des propriétés de transfert d'un matériau particulier qui soit à la fois intrinsèque, quantitative et validée. De fait, cette caractérisation est fortement tributaire du modèle retenu *in fine* pour représenter les transferts hydriques. Ceci est d'autant plus marqué pour des matériaux peu perméables comme le sont les matériaux à base cimentaire.

Parmi les hypothèses les plus couramment utilisées pour décrire le séchage des milieux poreux, se trouve souvent celle d'une pression de gaz constante et uniforme dans le matériau et égale à la pression atmosphérique. Cette hypothèse, naturelle pour les sols, repose sur une idée assez familière : toute variation de la pression du gaz au sein du matériau, quelle qu'en soit son origine, se dissipera quasi-instantanément (à l'échelle du temps de séchage) sous l'action de très rapides transports convectifs darcéens du mélange gazeux qui sont rendus possibles par la forte perméabilité du matériau au gaz du fait de la faible viscosité de ce dernier. Si de plus, le transport d'humidité en phase gazeuse est supposé purement diffusif, les transferts hydriques peuvent être décrits par une seule équation de diffusion gouvernant la teneur en eau. Ce type d'équation est attrayant car il permet d'identifier un coefficient global de diffusion hydrique à partir des résultats expérimentaux accessibles, qu'ils soient sous forme de perte de poids ou de profils en humidité ou teneur en eau. Malheureusement, cette démarche d'identification ne valide en rien les hypothèses supposées *a priori* et ne permet pas une compréhension avérée des processus de transport mis en jeu au cours du séchage.

Une modélisation complète des transferts hydriques considérant en particulier une pression de gaz non nécessairement constante et les transports diffusif et darcéen des constituants gazeux (*i.e.* l'air sec et la vapeur d'eau) apparaît donc plus adaptée. Par la comparaison *in fine* entre les résultats qu'elle prédit et les résultats expérimentaux, cette approche doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes réellement actifs au cours du séchage. En outre, si tous les paramètres du modèle sont *a priori* connus, cette comparaison doit conduire à sa validation. Inversement, si un paramètre est inconnu au départ, il peut être identifié à partir du résultat expérimental. Dans la perspective finale d'une caractérisation plus fiable des propriétés intrinsèques de transferts hydriques des matériaux à base cimentaire, c'est cette démarche plus complète qui est retenue dans ce mémoire. Cependant, afin de bien comprendre la différence entre les deux démarches évoquées, celle basée sur une pression de gaz constante et conduisant à une seule équation de diffusion est parallèlement mise en œuvre dans cette étude. La comparaison entre les deux modèles permet en particulier de comprendre les restrictions imposées lorsque la pression de la phase gazeuse est supposée constante et uniforme, restrictions qui se révéleront inadéquates pour les matériaux faiblement perméables.

Le plan de cette partie le suivant :

Comme préalable et comme référent commun possible à toutes les modélisations, la loi de Fick de la diffusion d'un gaz par rapport à un autre est tout d'abord rappelée, hors du contexte plus spécifique des milieux poreux. Le fait que l'expression de la vitesse de diffusion d'un constituant dépende du choix retenu pour décrire la vitesse du mélange est en particulier souligné. Les différentes formulations possibles de cette loi de diffusion sont précisées, ainsi que l'expression du coefficient de diffusion qu'elles introduisent, en liaison avec la théorie cinétique des gaz.

Dans le troisième chapitre, les éléments d'une modélisation macroscopique isotherme du séchage d'un milieu poreux sont introduits. Cette modélisation considère une phase liquide d'eau pure et incompressible et un mélange gazeux idéal constitué d'air sec et de vapeur d'eau. La formulation des différentes lois de transferts hydriques au sein du milieu poreux est alors entreprise. Cette formulation est replacée dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles qui donne un argument décisif en faveur du choix d'une vitesse molaire moyenne à retenir dans la loi de Darcy de filtration du mélange gazeux, disqualifiant ainsi d'autres choix *a priori* envisageables. Les cas limites où le transfert darcéen du gaz peut être négligé et d'une modélisation à pression de mélange gazeux constante en l'absence de mouvement convectif de la vapeur d'eau sont aussi étudiés.

Le quatrième chapitre présente des expériences de séchage rapportées dans la littérature ainsi que les matériaux à base de ciment utilisés dans ces essais. Les paramètres nécessaires à la modélisation sont introduits, soit à partir de données expérimentales, soit d'expressions théoriques. Le seul paramètre pour lequel aucune estimation fiable n'est disponible est la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. La mise en œuvre numérique, fondée sur la méthode des volumes finis, est détaillée dans le cas des modèles introduits dans le deuxième chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à une comparaison entre les résultats des expériences de séchage et ceux issus des différentes mises en œuvre numériques. Dans un premier temps, la modélisation à pression de gaz constante ne permet pas une bonne restitution de l'histoire des pertes en poids d'éprouvettes en pâte de ciment ou béton. Au contraire, la modélisation complète permet d'identifier, à partir de ces cinétiques expérimentales, la perméabilité dite absolue ou intrinsèque des matériaux cimentaires d'étude. Cette identification est discriminante puisque, pour représenter l'histoire complète expérimentale des pertes en poids, une seule valeur numérique est à déterminer. L'étude des résultats met en évidence le mode de transport de l'humidité au cours du séchage et explique pourquoi la modélisation à pression de gaz constante échoue dans la restitution des cinétiques de séchage expérimentales. Finalement, ces résultats autorisent une nouvelle modélisation plus simple des transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires. Cette modélisation débouche alors sur une méthode indirecte permettant la caractérisation du paramètre clef du séchage des matériaux faiblement perméables : la perméabilité intrinsèque mesurée avec de l'eau liquide.

Chapitre II.2

Diffusion des gaz

La diffusion de la vapeur d'eau à travers l'air est un phénomène qui doit être pris en compte dans les modèles de séchage. Le phénomène de diffusion d'un gaz par rapport à un autre est régi par la loi de Fick. Cette dernière loi nécessite la définition d'une vitesse de référence du mélange gazeux au sein duquel s'effectue la diffusion. Ce premier chapitre rappelle tout d'abord quelques éléments de la théorie des transferts de masses gazeuses par diffusion. Soit un mélange idéal de deux gaz, A et B , initialement au repos, à pression totale de gaz constante p_g , et supposons que la concentration en A (respectivement en B) dans la partie droite de l'espace est plus grande (respectivement plus petite) que sa concentration dans la partie gauche de l'espace. La diffusion du gaz A vers la gauche et celle du gaz B vers la droite traduit alors la tendance spontanée du rétablissement de l'uniformité de leur état dans tout l'espace. Si les vitesses de diffusion de ces deux gaz sont différentes, il se crée une variation de pression totale du gaz par rapport à la pression de départ p_g . Cette variation de pression du mélange gazeux engendre donc également un mouvement global du gaz. Le mouvement d'un constituant est donc la superposition du mouvement advectif global du mélange gazeux (qui tend à égaliser sa pression) et du mouvement diffusif de ce constituant à travers le mélange gazeux (qui tend uniformiser son état). La formulation de la loi de diffusion des masses gazeuses nécessite donc le choix d'une vitesse de référence pour le mélange gazeux, vitesse dont dépendra l'expression de la vitesse ou du flux de diffusion.

II.2.1 Vitesse de référence d'un mélange

Ce paragraphe rappelle les expressions des différentes vitesses de référence possibles pour un mélange. Ces expressions ainsi que les lois de diffusion qui en découlent sont présentées dans [TK93].

Soit maintenant un mélange gazeux comportant n constituants possédant chacun sa propre vitesse notée $\mathbf{v}_i$. La vitesse de référence du gaz $\mathbf{v}_g^a$ est une combinaison barycentrique des n vitesses de chaque constituant :

$$\mathbf{v}_g^a = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{v}_i. \quad (\text{II.2.1})$$

Les coefficients a_i sont les poids de la vitesse de référence et ne possèdent pas de dimension. Ils doivent vérifier :

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (\text{II.2.2})$$

Afin de donner les expressions des vitesses de référence les plus usuelles, les notations suivantes sont introduites :

TAB. II.2.1 – Notations massiques et molaires.

ρ_i	masse volumique du constituant gazeux i ,	kg/m^3
ρ_g	masse volumique du mélange gazeux : $\rho_g = \sum_{i=1}^n \rho_i$,	kg/m^3
$E_i = \frac{\rho_i}{\rho_g}$	fraction massique en constituant gazeux i ,	(-)
c_i	concentration molaire en constituant gazeux i ,	mol/m^3
c_g	concentration du mélange gazeux : $c_g = \sum_{i=1}^n c_i$,	mol/m^3
$C_i = \frac{c_i}{c_g}$	fraction molaire en constituant gazeux i .	(-)

Les vitesses de référence les plus utilisées sont la vitesse molaire moyenne $\mathbf{v}_g^c$ et la vitesse massique moyenne ou vitesse barycentrique $\mathbf{v}_g^\rho$:

$$\mathbf{v}_g^c = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.3})$$

$$\mathbf{v}_g^\rho = \sum_{i=1}^n E_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.4})$$

Certains auteurs [dGM84], [RPP87], [Smi97] et plus particulièrement [Cus97] considèrent également comme vitesse de référence une vitesse volumique moyenne $\mathbf{v}_g^v$ définie par :

$$\mathbf{v}_g^v = \sum_{i=1}^n c_i \bar{v}_i \mathbf{v}_i, \quad (\text{II.2.5})$$

avec $\bar{v}_i$ volume molaire partiel du constituant i défini par (voir par exemple [Did84] page 18) :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.2.6})$$

avec V volume occupé par le mélange, p_g sa pression, T sa température et n_i le nombre de moles de constituant i . Les volumes molaires des constituants du mélange satisfont l'égalité suivante (voir [Did84] page 18 ou [dGM84] page 458) :

$$V = \sum_{i=1}^n n_i \bar{v}_i \quad (\text{II.2.7})$$

Cette dernière égalité montre que les poids $a_i = c_i \bar{v}_i$ de (II.2.5) vérifient bien la relation (II.2.2) car :

$$\sum_i c_i \bar{v}_i = \sum_i \frac{n_i}{V} \bar{v}_i = 1 \quad (\text{II.2.8})$$

La vitesse volumique moyenne se confond avec la vitesse massique moyenne lorsque la masse volumique du mélange est constante. Ce résultat est démontré par Cussler [Cus97] page 55 de la façon suivante :

$$c_i \bar{v}_i = c_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = \rho_i \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p_g, T, m_{j \neq i}} \quad (\text{II.2.9})$$

De plus, par définition de la masse volumique du mélange, le volume V s'exprime sous la forme :

$$V = \frac{1}{\rho_g} \sum_k m_k \quad (\text{II.2.10})$$

Comme ρ_g est constant par hypothèse, (II.2.9) devient :

$$c_i \bar{v}_i = \frac{\rho_i}{\rho_g} \sum_k \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_i} \right)_{p_g, T, m_{j \neq i}} = \frac{\rho_i}{\rho_g} = E_i \quad (\text{II.2.11})$$

Ainsi, pour un mélange à masse volumique constante, la vitesse volumique moyenne et la vitesse massique moyenne sont identiques. Lorsque c'est la concentration du mélange qui est constante, la vitesse volumique moyenne équivaut cette fois ci à la vitesse molaire moyenne. En effet, de façon similaire au cas à masse volumique constante, il vient pour c_g constant :

$$c_i \bar{v}_i = c_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = \frac{c_i}{c_g} \sum_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial n_i} \right)_{p_g, T, n_{j \neq i}} = C_i \quad (\text{II.2.12})$$

Donc, pour un système à concentration totale constante, les vitesses molaire et volumique moyennes sont identiques. Dans le cas particulier d'un mélange idéal de gaz parfaits, la concentration totale est proportionnelle à la pression totale du mélange. De fait, les vitesses molaire et volumique moyennes d'un mélange idéal de gaz parfaits à pression constante sont identiques. Ce résultat reste d'ailleurs vrai lorsque la pression du mélange idéal n'est pas constante et peut être démontré à partir de l'expression du volume molaire partiel donnée dans [Did84] page 19 :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_g} \right)_{T, n_j} \quad (\text{II.2.13})$$

avec μ_i potentiel chimique molaire du constituant i . Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, ce potentiel n'est une fonction que de la température et de la pression partielle p_i du constituant i et vérifie en particulier :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T, n_j} = \frac{1}{c_i} \quad (\text{II.2.14})$$

Donc, dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits pour lequel, $p_i = (n_i/n_g)p_g$, le volume molaire partiel devient :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T, n_j} \left(\frac{\partial p_i}{\partial p_g} \right)_{T, n_j} = \frac{1}{c_i} C_i = \frac{1}{c_g} = \bar{v} \quad (\text{II.2.15})$$

avec $\bar{v}$ volume molaire du mélange. Les poids de la vitesse volumique moyenne s'écrivent alors pour un mélange idéal de gaz parfaits sous la forme :

$$c_i \bar{v}_i = \frac{c_i}{c_g} = C_i. \quad (\text{II.2.16})$$

qui sont aussi les poids de la vitesse molaire moyenne.

En résumé, la vitesse volumique moyenne est la vitesse molaire moyenne dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits ou lorsque la concentration du mélange reste constante. C'est la vitesse massique moyenne quand la masse volumique du mélange reste constante.

Enfin il est également possible de prendre un constituant particulier du mélange gazeux pour définir la vitesse de référence du gaz. La vitesse du constituant majoritaire dans le mélange est en général celle retenue. En repérant par l'indice s ce constituant particulier, ce choix de vitesse de référence correspond à un poids $a_s = 1$ et les autres poids nuls.

II.2.2 Vitesse de diffusion par rapport à une vitesse de référence

Les vitesses et les flux de diffusion des constituants vont maintenant être exprimés en fonction de la vitesse de référence choisie et la nature physique du flux. Soient tout d'abord les vitesses molaire $\mathbf{w}_i^c$ et massique $\mathbf{w}_i^p$ de chaque constituant i :

$$\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_i \quad \mathbf{w}_i^p = \rho_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.2.17})$$

Bien entendu ces vitesses sont liées entre elles par l'intermédiaire de la masse molaire de chaque constituant :

$$\mathbf{w}_i^p = M_i \mathbf{w}_i^c \quad (\text{II.2.18})$$

avec $M_i = \rho_i/c_i$ masse molaire du constituant i du mélange gazeux.

Les vitesses massique ou molaire de diffusion (ou flux de diffusion) du constituant gazeux i par rapport à la vitesse de référence du gaz sont aussi définies par :

$$\mathbf{J}_i^\rho = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho), \quad (\text{II.2.19})$$

$$\mathbf{J}_i^c = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c), \quad (\text{II.2.20})$$

$$\mathbf{J}_i^v = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v). \quad (\text{II.2.21})$$

$\mathbf{J}_i^\rho$ est la vitesse massique de diffusion du constituant i par rapport à la vitesse de référence $\mathbf{v}_g^\rho$ du gaz. $\mathbf{J}_i^c$ et $\mathbf{J}_i^v$ sont les vitesses molaires de diffusion du constituant i respectivement par rapport aux vitesses de référence $\mathbf{v}_g^c$ et $\mathbf{v}_g^v$ du gaz.

Les expressions (II.2.19) à (II.2.21) conduisent aux relations suivantes entre la vitesse massique ou molaire de chaque constituant i et sa vitesse massique ou molaire de diffusion :

$$\mathbf{w}_i^\rho = \rho_i \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_i^\rho, \quad (\text{II.2.22})$$

$$\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_i^c, \quad (\text{II.2.23})$$

$$\mathbf{w}_i^v = c_i \mathbf{v}_g^v + \mathbf{J}_i^v. \quad (\text{II.2.24})$$

Il est possible d'exprimer la différence entre les vitesses de référence massique et molaire moyennes en fonction de la différence entre les vitesses de diffusion massique $\mathbf{J}_i^\rho$ et molaire $\mathbf{J}_i^c$ pour tout constituant du mélange. En effet, utilisant (II.2.18), les deux expressions (II.2.22) et (II.2.23) entraînent :

$$\rho_i (\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c) = M_i \mathbf{J}_i^c - \mathbf{J}_i^\rho \quad (\text{II.2.25})$$

Il existe une relation liant les vitesses de diffusion (molaire ou massique) de tous les constituants gazeux relatifs à la même vitesse de référence (*i.e.* $\mathbf{v}_g^\rho$, $\mathbf{v}_g^c$ ou $\mathbf{v}_g^v$). Cette propriété peut être obtenue à partir des définitions (II.2.19-II.2.21) des flux de diffusion, des définitions (II.2.3-II.2.5) des vitesses de référence et de la propriété (II.2.2). Selon la vitesse de référence, il vient :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho) = 0 \quad (\text{II.2.26})$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^c = \sum_{i=1}^n c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c) = 0 \quad (\text{II.2.27})$$

$$\sum_{i=1}^n \bar{v}_i \mathbf{J}_i^v = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v) = 0 \quad (\text{II.2.28})$$

A ce stade des seules définitions aucune vitesse de référence n'est à privilégier *a priori*. La question ne se posera que lors de la formulation des lois physiques, en particulier celle de la convection d'un mélange gazeux à travers un milieu poreux, à savoir la loi de Darcy. Le tableau II.2.2 récapitule les différentes expressions des vitesses de référence ainsi que les relations sur les vitesses massique ou molaire de diffusion qui en découlent.

TAB. II.2.2 – *Récapitulatif des vitesses de référence.*

poids	vitesse de référence	flux de diffusion	propriété sur les vitesses de diffusion
E_i	$\mathbf{v}_g^\rho = \sum_{i=1}^n E_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^\rho = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^\rho)$	$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\rho = 0$
C_i	$\mathbf{v}_g^c = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^c = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^c)$	$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^c = 0$
$c_i \bar{v}_i$	$\mathbf{v}_g^v = \sum_{i=1}^n c_i \bar{v}_i \mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^v = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g^v)$	$\sum_{i=1}^n \bar{v}_i \mathbf{J}_i^v = 0$

Le cas d'un mélange à deux constituants va maintenant être détaillé afin de pouvoir énoncer la loi de Fick. Le cas d'un mélange idéal de trois constituants gazeux est présenté en annexe B. Il constitue une bonne introduction au cas général à n constituants et fait apparaître deux gradients de fractions molaires dans l'expression des flux de diffusion.

II.2.3 Cas d'un mélange binaire

Soit un mélange de deux gaz repérés respectivement par les indices 1 et 2. Ce paragraphe donne l'expression de la loi de Fick de diffusion mutuelle d'un gaz dans l'autre telle qu'issue de la théorie cinétique des gaz pour une vitesse de référence molaire moyenne. Les expressions de la loi de Fick pour les autres vitesses de référence en sont alors déduites. L'expression du coefficient de diffusion issu de la théorie cinétique des gaz est également rappelée.

II.2.3.1 Loi de Fick

La loi de Fick donne l'expression du flux de diffusion du constituant 1 ou 2 relativement au mélange gazeux. Sa forme diffère suivant le choix de la vitesse de référence adopté pour le mélange gazeux. Dans le cas d'une vitesse de référence molaire moyenne, la loi de Fick s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^c = -D_i c_g \text{grad } C_i \quad (\text{II.2.29})$$

Cette expression est donnée dans de nombreux ouvrages : [BSL60] page 502, [dGM84] page 252, [RPP87] page 579, [TK93] page 50, [Cus97] page 54. Elle décrit le transfert diffusif de chaque constituant indépendamment des effets de la pression totale du mélange gazeux et de sa température. L'expression (II.2.29) du flux diffusif de matière consécutif à un gradient de fraction molaire peut donc être considérée valable pour une pression totale de gaz et une température variables.

Le coefficient D_i qui apparaît dans cette relation s'appelle le coefficient de diffusion du constituant i et s'exprime en m^2/s . Son expression à partir des résultats de la théorie cinétique des

gaz [HCB54] est donnée dans la partie II.2.3.4. Il est néanmoins déjà possible de montrer que ce coefficient est le même pour les deux constituants du mélange. En effet, sommant (II.2.29) sur les deux constituants et utilisant la propriété (II.2.27) et la relation $C_1 + C_2 = 1$, il vient :

$$D_1 = D_2 = D$$

Les coefficients de diffusion pour les deux constituants du mélange sont donc égaux à un même coefficient D . Dans le cas d'une vitesse de référence molaire moyenne, la loi de Fick (II.2.29) est ainsi réécrite sous la forme :

$$\mathbf{J}_i^c = -D c_g \text{grad } C_i \quad (\text{II.2.30})$$

L'expression de la loi de Fick correspondant au choix d'une vitesse de référence massique moyenne va maintenant être obtenue à l'aide de (II.2.30). Fixons $i = 1$, l'expression (II.2.20) du flux de diffusion est alors réécrite en utilisant la définition de la vitesse molaire moyenne (II.2.3) :

$$\mathbf{J}_1^c = c_1((1 - C_1)\mathbf{v}_1 - C_2\mathbf{v}_2) = c_1 C_2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.31})$$

La même démarche est menée avec la vitesse massique de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^\rho$ et conduit à :

$$\mathbf{J}_1^\rho = \rho_1((1 - E_1)\mathbf{v}_1 - E_2\mathbf{v}_2) = \rho_1 E_2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.32})$$

Les équations (II.2.31) et (II.2.32) fournissent l'expression de la vitesse de diffusion massique par rapport à $\mathbf{v}_g^\rho$ comme fonction de la vitesse de diffusion molaire par rapport à $\mathbf{v}_g^c$:

$$\mathbf{J}_1^\rho = \frac{\rho_1 E_2}{c_1 C_2} \mathbf{J}_1^c = M_1 M_2 \frac{c_g}{\rho_g} \mathbf{J}_1^c \quad (\text{II.2.33})$$

L'équation (II.2.30) injectée dans la précédente donne alors une première expression de la loi de Fick dans le cas d'une vitesse de référence massique :

$$\mathbf{J}_1^\rho = -D M_1 M_2 \frac{c_g^2}{\rho_g} \text{grad } C_1 \quad (\text{II.2.34})$$

Cette relation peut être modifiée pour faire apparaître une forme plus connue de l'expression de la vitesse de diffusion massique à partir du gradient de E_1 . Pour cela, une relation liant E_1 et C_1 est nécessaire.

Or,

$$\frac{1}{C_1} = \frac{c_g}{c_1} = 1 + \frac{c_2}{c_1},$$

et comme

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1},$$

l'expression suivante de C_1 est obtenue

$$C_1 = \frac{M_2 E_1}{M_2 E_1 + M_1 E_2}.$$

Comme $E_1 + E_2 = 1$ et $\frac{E_i}{C_i} = M_i \frac{c_g}{\rho_g}$ par définition de C_i et E_i , il vient successivement :

$$\frac{\partial C_1}{\partial E_1} = \frac{M_1 M_2}{(M_2 E_1 + M_1 E_2)^2} = \frac{C_1 C_2}{E_1 E_2} = \frac{1}{M_1 M_2} \frac{\rho_g^2}{c_g^2} \quad (\text{II.2.35})$$

Combinant (II.2.34) et (II.2.35), une forme plus connue de la loi de Fick pour le constituant 1 dans le cas d'une vitesse de référence massique moyenne est déduite :

$$\mathbf{J}_1^p = -D \rho_g \text{ grad } E_1$$

Comme pour l'équation (II.2.30) cette expression est valable pour une pression totale du mélange gazeux et une température variables. Le même résultat pouvant être obtenu pour le deuxième constituant, le flux de diffusion massique du constituant i par rapport à une vitesse de référence massique moyenne s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^p = -D \rho_g \text{ grad } E_i \quad (\text{II.2.36})$$

En résumé, les différentes formes des flux de diffusion sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i^c &= -D c_g \text{ grad } C_i = -\frac{\rho_g^2}{M_1 M_2 c_g} D \text{ grad } E_i \\ \mathbf{J}_i^p &= -D \rho_g \text{ grad } E_i = -\frac{M_1 M_2 c_g^2}{\rho_g} D \text{ grad } C_i \end{aligned} \quad (\text{II.2.37})$$

Ces expressions sont identiques à celles que l'on peut trouver dans [dGM84] page 252 et [Smi97] chapitre 2.

La loi de Fick peut être également formulée en adoptant une vitesse de référence volumique. Les égalités

$$\mathbf{J}_1^v = c_1((1 - c_1 \bar{v}_1) \mathbf{v}_1 - c_2 \bar{v}_2 \mathbf{v}_2) = c_1 c_2 \bar{v}_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (\text{II.2.38})$$

et (II.2.31) fournissent en effet la relation entre $\mathbf{J}_1^v$, vitesse molaire de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^v$ et $\mathbf{J}_1^c$, vitesse molaire de diffusion par rapport à $\mathbf{v}_g^c$:

$$\mathbf{J}_1^v = \frac{c_1 c_2 \bar{v}_2}{c_1 C_2} \mathbf{J}_1^c = \frac{c_2 \bar{v}_2}{C_2} \mathbf{J}_1^c \quad (\text{II.2.39})$$

Grâce à (II.2.30), une première expression de la loi de Fick en adoptant une vitesse de référence volumique (pour $j \neq i$) est déduite :

$$\mathbf{J}_i^v = -D \frac{c_j \bar{v}_j}{C_j} c_g \text{ grad } C_i \quad (\text{II.2.40})$$

Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits $C_i = c_i \bar{v}_i$ et l'égalité $\mathbf{J}_i^v = \mathbf{J}_i^c$ est bien satisfaite. Dans le cas contraire, il est possible d'obtenir une expression plus connue de la vitesse molaire de diffusion lorsque la pression et la température du mélange restent constantes. Cette expression nécessite le calcul de la dérivée partielle de C_1 par rapport à c_1 à température et pression constantes. La définition (II.2.6) du volume molaire partiel permet d'écrire :

$$(dV)_{T,p_g} = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2$$

Utilisant $C_1 + C_2 = 1$, il vient pour la quantité spécifique $\bar{v} = 1/c_g$,

$$(d\bar{v})_{T,p_g} = (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) dC_1$$

qui entraîne

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} = (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)$$

La dérivée partielle de c_g par rapport à C_1 à température et pression constantes vérifie donc :

$$\left(\frac{\partial c_g}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} = -\frac{1}{\bar{v}^2} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) = -c_g^2 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \quad (\text{II.2.41})$$

Les relations (II.2.8) et (II.2.41) permettent alors les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} &= \left(\frac{\partial (C_1 c_g)}{\partial C_1} \right)_{T,p_g} \\ &= c_g - c_1 c_g (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \\ &= c_g (1 - c_1 \bar{v}_1 + c_1 \bar{v}_2) \\ &= c_g^2 \bar{v}_2 \end{aligned}$$

Cette dernière équation introduite dans (II.2.40) fournit une deuxième expression de la vitesse de diffusion molaire par rapport à la vitesse volumique moyenne à température et pression constantes. Dans le cas du constituant 1, cette expression est donnée par :

$$\mathbf{J}_1^v = -D \frac{c_2 \bar{v}_2}{C_2} c_g \left(\frac{\partial C_1}{\partial c_1} \right)_{T,p_g} \text{ grad } c_1 = -D \text{ grad } c_1$$

Un résultat similaire est possible pour le second constituant gazeux. Finalement l'expression de la loi de Fick, dans le cas d'une vitesse de référence volumique et sous température et pression de gaz constantes, s'écrit :

$$\mathbf{J}_i^v = -D \text{ grad } c_i \quad (\text{II.2.42})$$

Cette forme de loi de diffusion est identique aux expressions données dans [dGM84] page 252, [RPP87] page 579, [BB91] page 138 et aussi [TK93] page 51. L'expression (II.2.42) est la forme la plus simple du flux de diffusion car elle ne fait apparaître que le seul coefficient de diffusion D en facteur d'un gradient. C'est sans doute cette raison qui en fait l'expression la plus souvent utilisée pour décrire la diffusion dans un mélange à deux constituants. Cette forme simple de la loi de Fick n'est toutefois valide que sous température et pression du mélange gazeux constantes. Cette dernière hypothèse n'étant pas toujours justifiée pour décrire la phase gazeuse d'un milieu poreux lors de son séchage, les expressions (II.2.30) et (II.2.36) seront en général préférées.

II.2.3.2 Comparaison des vitesses de référence molaire et massique moyennes

Cette partie met en évidence l'écart entre la vitesse molaire moyenne et la vitesse massique moyenne en fonction du coefficient de diffusion. Ce calcul est réalisé à partir de l'expression (II.2.25) de la différence de ces vitesses en fonction des flux de diffusion maintenant connus. Les différentes expressions de la loi de Fick données par (II.2.37) sont donc introduites dans (II.2.25) pour exprimer la différence des vitesses de diffusion en fonction du coefficient de diffusion et d'un gradient. Par exemple, pour le constituant 1 et pour un gradient de fraction massique, il vient :

$$\rho_1(\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c) = M_1 \mathbf{J}_1^c - \mathbf{J}_1^\rho = \left(1 - \frac{\rho_g}{M_2 c_g}\right) \rho_g D \text{ grad } E_1.$$

Cette expression, la relation $\rho_i = M_i c_i$, et les expressions des fractions E_i et C_i conduisent à une première expression de la différence des vitesses molaire et massique moyennes en fonction du gradient de E_1 :

$$\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c = \frac{C_1 - E_1}{E_1 E_2} D \text{ grad } E_1 \quad (\text{II.2.43})$$

Cette équation et la relation (II.2.35) donnent une expression équivalente de la différence des vitesses en fonction du gradient de C_1 :

$$\mathbf{v}_g^\rho - \mathbf{v}_g^c = \frac{C_1 - E_1}{C_1 C_2} D \text{ grad } C_1 \quad (\text{II.2.44})$$

Les relations (II.2.43) et (II.2.44) mettent en évidence la différence entre les vitesses molaire et massique moyennes pour un mélange binaire soumis à une diffusion. Elles montrent en particulier qu'il est différent d'appliquer la loi de Darcy à l'une ou l'autre de ces vitesses.

II.2.3.3 Cas d'un mélange à pression constante

Dans le cas de la diffusion dans les milieux poreux, l'hypothèse que la pression totale du mélange est constante et égale à la pression atmosphérique est souvent formulée. Afin de mieux comprendre ce qu'implique cette hypothèse sur les vitesses de référence, elle est ici envisagée dans le cas d'un milieu non poreux constitué d'un mélange idéal de deux gaz parfaits 1 et 2.

Ecrivons les équations de conservation du nombre de moles des gaz 1 et 2. Avec les notations introduites dans les parties précédentes, et pour une vitesse de référence molaire moyenne, ces équations prennent la forme :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_1^c &= \frac{\partial c_1}{\partial t} + \operatorname{div} (c_1 \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_1^c) = 0 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_2^c &= \frac{\partial c_2}{\partial t} + \operatorname{div} (c_2 \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_2^c) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.45})$$

Sommant les deux relations de (II.2.45) et utilisant $c_g = c_1 + c_2$ et (II.2.27), une équation traduisant la conservation du nombre total de moles du mélange est obtenue :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} (c_g \mathbf{v}_g^c) = 0 \quad (\text{II.2.46})$$

Comme $p_g = RTc_g$, si la pression de gaz est constante, $\mathbf{v}_g^c$ est alors solution de :

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_g^c = 0 \quad (\text{II.2.47})$$

Comme le font remarquer Hirschfelder, Curtis et Bird [HCB54] page 518, cette équation n'implique pas nécessairement que la vitesse molaire moyenne est indépendante de la coordonnée d'espace. Ce résultat n'est en fait valide que pour un problème unidirectionnel. Dans le cas contraire, il est simplement possible de dire que la vitesse molaire moyenne est à divergence nulle. Un résultat similaire à (II.2.47) sur la vitesse massique moyenne peut être obtenu en procédant de la même façon à partir des équations de conservation de la masse des gaz 1 et 2 et de l'expression des vitesses massiques de chaque constituant (II.2.22) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_1^\rho &= \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_1 \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_1^\rho) = 0 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_2^\rho &= \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_2 \mathbf{v}_g^\rho + \mathbf{J}_2^\rho) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.48})$$

La première équation est divisée par M_1 et la seconde par M_2 . Ces deux nouvelles équations sont sommées pour donner avec les relations $\rho_i = M_i c_i$ et $c_1 + c_2 = c_g$:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \mathbf{v}_g^\rho + \frac{1}{M_1} \mathbf{J}_1^\rho + \frac{1}{M_2} \mathbf{J}_2^\rho \right] = 0$$

L'expression des vitesses de diffusion massiques (II.2.36) permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \mathbf{v}_g^\rho + \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \rho_g D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0$$

ou encore,

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} + \operatorname{div} \left[c_g \left(\mathbf{v}_g^\rho + \frac{E_1 - C_1}{E_1 E_2} \right) D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0 \quad (\text{II.2.49})$$

Si la pression de gaz est constante, $\mathbf{v}_g^\rho$ est donc solution de¹ :

$$\operatorname{div} \mathbf{v}_g^\rho + \operatorname{div} \left[\frac{E_1 - C_1}{E_1 E_2} D \operatorname{grad} E_1 \right] = 0 \quad (\text{II.2.50})$$

1. L'équation (II.2.50) aurait pu être établie directement à partir de (II.2.43) et (II.2.47).

Cette dernière égalité permet de remarquer que pour un problème sans diffusion $\mathbf{v}_g^p$ est alors comme $\mathbf{v}_g^c$ à divergence nulle. Dans le cas contraire, et même pour une diffusion unidirectionnelle, la vitesse massique moyenne ne pourra être considérée constante.

II.2.3.4 Expression du coefficient de diffusion binaire

La théorie cinétique des gaz prédit la valeur du coefficient de diffusion D dans le cas d'un mélange binaire et pour une pression totale de gaz faible à modérée. Ce résultat, dû à Chapman et Enskog, est établi à partir de la résolution de l'équation de Boltzmann. Ces auteurs expriment le coefficient de diffusion D d'un constituant du mélange binaire gazeux à partir d'intégrales dites de collision. Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, Reid, Prausnitz et Poling ([RPP87] page 582) recommandent l'expression suivante du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{0.00266 T^{3/2}}{p_g \sqrt{M} \sigma^2 \Omega_D} \quad (\text{II.2.51})$$

avec,

D	coefficient de diffusion,	cm^2/s
T	température,	K
p_g	pression totale du mélange,	bar
M_i	masse molaire du constituant gazeux i ,	kg/mol
M	$M = 2 \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$,	(-)
σ	distance caractéristique,	Å
Ω_D	intégrale de collision.	(-)

Une expression similaire à (II.2.51) est donnée dans [Gos99] page 4, où l'auteur propose de prendre au lieu du coefficient 0.00266 de (II.2.51) la valeur très proche donnée par :

$$1,858 \cdot 10^{-7} \times \sqrt{2} \times 10^4 = 0.00263$$

Les intégrales de collision ont des valeurs différentes selon le type de gaz. Pour les gaz non polaires, l'estimation de ces intégrales se fait à partir du potentiel de Lennard-Jones est recommandé, alors que pour les gaz polaires, le potentiel de Stockmayer est préférable. Les résultats issus du potentiel non polaire de Lennard-Jones sont utilisés ici et appliqués au cas du mélange gazeux air sec et vapeur d'eau. Pour un gaz particulier d'indice i , ce potentiel est défini à partir d'une énergie ϵ_i et d'une longueur caractéristique σ_i . Les valeurs de ces paramètres se trouvent dans [RPP87] page 733 pour certains gaz. Ils permettent d'en déduire l'énergie et la distance caractéristique du mélange des deux gaz d'indices 1 et 2 :

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (\text{II.2.52})$$

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{II.2.53})$$

Des approximations de l'intégrale de collision sont fournies dans de nombreuses références. Cette intégrale est fonction de la température adimensionnée $T^* = kT/\epsilon$, avec k constante de Boltzmann (J/K). Ici encore l'expression présentée dans [RPP87] est utilisée :

$$\Omega_D(T^*) = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)} \quad (\text{II.2.54})$$

Appliquons ces résultats au cas de la diffusion de la vapeur d'eau par rapport à un air sec à 296 K et sous une pression de 1 bar. Comme $M_a = 28.96$ g/mol et $M_v = 18.01$ g/mol, il vient $M = 22.21$. D'autre part, le tableau page 733 de [RPP87] fournit les valeurs suivantes :

$$\sigma_a = 3.711 \text{ \AA} \quad \epsilon_a = 78.6 k$$

Les valeurs caractéristiques de la vapeur d'eau ne sont pas données dans [RPP87], mais peuvent être trouvées dans [dVK66] page 64 :

$$\sigma_v = 2.649 \text{ \AA} \quad \epsilon_v = 356 k$$

Les valeurs $\sigma = 3.18 \text{ \AA}$ et $T^* = 1.77$ peuvent ainsi être déduites. La valeur de l'intégrale de collision est alors calculée à l'aide de (II.2.54), il vient $\Omega_D = 1.124$. Finalement, le coefficient de diffusion à 296 K et sous 1 bar de pression est estimé à $0.253 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est très proche de celle obtenue par le même type de calcul dans [dVK66] ainsi que des résultats expérimentaux présentés dans cet article.

Enfin, l'expression (II.2.51) du coefficient de diffusion donne explicitement sa dépendance en fonction de la pression totale du mélange par l'intermédiaire d'un facteur $1/p_g$. La dépendance en température est plus difficile à estimer car cette dernière intervient directement dans (II.2.51) mais aussi par l'intermédiaire de l'intégrale de collision. L'estimation la plus utilisée du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air est donnée dans [dVK66] à partir des résultats de la théorie cinétique et d'expériences :

$$D = D_{va}(p_g, T) = 0.217 \frac{p_{atm}}{p_g} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.88} \quad (\text{II.2.55})$$

avec,

D_{va}	coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air,	cm^2/s
T	température,	K
$T_0 = 273$	température de référence,	K
p_g	pression totale du mélange,	Pa
$p_{atm} = 101325$	pression de référence ou pression atmosphérique.	Pa

Les expressions données dans ce paragraphe sont valides dans le domaine des pressions basses à modérées. Dans le domaine des hautes pressions, le facteur $1/p_g$ n'est pas suffisant pour traduire l'influence des fortes pressions sur la diffusion gazeuse. L'expression du coefficient de diffusion doit donc être modifiée (voir par exemple [RPP87] page 589). Enfin, la théorie cinétique des gaz donne aussi une estimation de la valeur de la viscosité d'un gaz. Cette estimation est décrite en annexe B de [MCE99].

II.2.3.5 Comparaison des vitesses des deux constituants

Il sera par la suite intéressant de disposer d'une expression de la différence des vitesses entre les deux constituants du mélange binaire. La loi de Fick (II.2.30) pour une vitesse de référence molaire moyenne $\mathbf{v}_g^c$ permet ainsi d'écrire :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c &= -\frac{c_g}{c_1} D \text{ grad } C_1 \\ \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c &= +\frac{c_g}{c_2} D \text{ grad } C_1\end{aligned}$$

dont il est déduit

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\left(\frac{c_g}{c_1} + \frac{c_g}{c_2}\right) D \text{ grad } C_1 = -\frac{D}{C_1 C_2} \text{ grad } C_1 \quad (\text{II.2.56})$$

Ainsi, la connaissance des vitesses molaires de diffusion par rapport à la vitesse de référence molaire moyenne donne l'expression de la différence des vitesses des deux constituants. Réciproquement, connaissant cette différence de vitesses, il est possible de retrouver l'expression des vitesses molaires de diffusion relatives à la vitesse de référence molaire moyenne. Par exemple pour retrouver (II.2.30) pour le premier constituant, l'égalité (II.2.56) est multipliée par C_2 . Il vient,

$$C_2 \mathbf{v}_1 - C_2 \mathbf{v}_2 = (C_1 + C_2) \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c = -\frac{D}{C_1} \text{ grad } C_1$$

qui implique bien le résultat attendu. L'équivalence suivante a ainsi été démontrée :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{C_1 C_2} \text{ grad } C_1 \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J}_1^c = c_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c) = -c_g D \text{ grad } C_1 \\ \mathbf{J}_2^c = c_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c) = -c_g D \text{ grad } C_2 \end{cases}$$

Cette équivalence est essentielle car montre qu'il est possible de travailler indifféremment avec l'une ou l'autre des formulations. La première formulation est cependant plus intéressante que la deuxième car elle ne fait intervenir qu'une équation. Cela signifie que la différence des vitesses des deux constituants contient toute l'information relative à la diffusion. De plus, cette première formulation est parfaitement symétrique et donc ne privilégie aucun des deux constituants. Cette expression sera en particulier utile pour l'étude des dissipations thermodynamiques dans le chapitre II.3.

Le même calcul que celui qui a conduit à (II.2.56) est envisageable dans le cas où la vitesse barycentrique est privilégiée. Une expression équivalente à (II.2.56), mais avec E_1 comme variable dans le terme en gradient, est alors obtenue :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{E_1 E_2} \text{ grad } E_1 \quad (\text{II.2.57})$$

Comme dans le cas précédent, l'équivalence suivante est satisfaite :

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\frac{D}{E_1 E_2} \text{ grad } E_1 \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{J}_1^\rho = \rho_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^\rho) = -\rho_g D \text{ grad } E_1 \\ \mathbf{J}_2^\rho = \rho_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^\rho) = -\rho_g D \text{ grad } E_2 \end{cases}$$

Le cas où un constituant du mélange est immobile est souvent étudié. Ainsi, dans leur article sur la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air [dVK66], De Vries et Kruger proposent de prendre une expression de la vitesse massique w_v de vapeur d'eau dans le cas d'un mélange de gaz parfaits à pression totale constante sous la forme :

$$w_v = -D_{va} \frac{M_v p_g}{RT p_a} \text{grad } p_v = -D_{va} \frac{p_g}{p_a} \text{grad } \rho_v \quad (\text{II.2.58})$$

Cette expression, comme le disent les auteurs, correspond à un **air sec stagnant**, c'est à dire à une vitesse v_a de l'air sec nulle. En effet, posant $v_a = 0$ dans (II.2.56) où les indices 1 et 2 sont au préalable remplacés par v et a , il vient à pression totale constante :

$$v_v = -\frac{D_{va}}{C_v C_a} \text{grad } C_v = -D_{va} \frac{p_g}{p_v p_a} \text{grad } p_v$$

Donc la vitesse massique de la vapeur d'eau w_v correspondante est,

$$w_v = \rho_v v_v = -D_{va} \frac{M_v p_g}{RT p_a} \text{grad } p_v$$

et est bien celle donnée par (II.2.58). Ainsi, le facteur p_g/p_a qui différencie (II.2.30) de (II.2.58) à pression de gaz constante n'est pas destiné à prendre en compte des concentrations non négligeables de vapeur d'eau, mais correspond à un air sec immobile. Cependant, cette expression semble présenter peu d'intérêt, puisque une expérience où la vapeur d'eau se déplace, l'air sec reste immobile et la pression totale reste égale à la pression atmosphérique, apparaît irréalisable.

Chapitre II.3

Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux

Ce chapitre introduit différents modèles décrivant les transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Ces transferts d'eau isothermes se produisent lorsque le matériau est placé dans un environnement dont l'humidité relative diffère de son humidité relative interne. On parle alors d'adsorption ou de désorption. Les mouvements de la phase liquide peuvent aussi se produire lorsque le milieu poreux est en contact avec une eau liquide. On parle alors d'imbibition. La première partie de ce chapitre décrit le milieu poreux comme la superposition de trois phases : solide, liquide et gazeuse. La modélisation des transferts d'humidité au sein du matériau est menée à partir d'une approche macroscopique qui moyenne les hétérogénéités du milieu poreux sur un volume élémentaire représentatif. Cette approche autorise la description des transferts de masse par un système d'équations aux dérivées partielles continues. Après avoir rappeler les principaux modèles de la littérature, une modélisation des transferts hydriques est proposée. Cette dernière considère la phase gazeuse constituée d'air sec et de vapeur d'eau. Ces constituants gazeux peuvent bouger par diffusion et convection (ou advection) consécutive au mouvement darcéen du gaz. La phase liquide obéit à une loi de Darcy. Les différentes expressions des lois de comportement des fluides sont identifiées à l'aide de la thermodynamique. Enfin, les effets capillaires et l'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et gazeuse sont pris en compte. A partir de cette modélisation complète, il est possible d'étudier deux cas limites. Le premier suppose les mouvements convectifs des constituants gazeux négligeables devant leur transport diffusif respectif. Le second considère la pression du mélange gazeux constante et un transport purement diffusif de la vapeur d'eau.

II.3.1 Milieu poreux

Les milieux poreux sont des milieux constitués d'une phase solide et de la phase complémentaire à cette phase solide et occupée par un ou plusieurs fluides. Cette dernière phase doit être partiellement connectée pour que le transport des fluides à travers le matériau soit possible. Les relations présentées dans le chapitre II.2 décrivent les transferts diffusifs de matière hors milieu poreux. Ces relations peuvent être utilisées pour décrire le transport diffusif des gaz dans le réseau poreux, c'est à dire à l'échelle microscopique. A cette échelle, le matériau est

bien entendu trop complexe pour être exactement décrit par un modèle. Pour cette raison, différentes théories sont utilisées pour décrire le comportement des fluides d'un milieu poreux. Citons par exemple les méthodes de réseau basées sur la notion de percolation [Sal84, QS92], de gaz sur réseaux [Pot94] et enfin les méthodes d'homogénéisation [AP86, BAMAB98].

L'approche utilisée, dite "macroscopique", est basée sur l'existence d'un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R). Ce volume permet la définition de quantités macroscopiques (par exemple une pression, une porosité ...) comme la moyenne sur ce V.E.R de la même quantité prise à l'échelle microscopique. La taille de ce V.E.R doit être suffisamment grande pour que les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne soient plus apparentes à l'échelle macroscopique (voir par exemple [Daï86] page 79, [BB91] page 11 et [GMT96] page 6). Si l désigne le rayon de la boule servant de volume de référence pour la prise de moyenne alors $l > l_{min}$. Ce rayon est bien entendu limité par la dimension du milieu étudié : $l < L$. Selon Bear ([BB91] page 18), il existe aussi une autre limite supérieure repérée par la distance à partir de laquelle la distribution spatiale d'une quantité caractérisant l'espace vide du milieu poreux dévie d'un comportement linéaire $l < l_{max} < L$. Les deux limites sont représentées sur la figure II.3.1 qui donne la variation de la porosité en fonction du rayon l de la boule servant de volume de référence pour la prise de moyenne. La taille du V.E.R peut ainsi être définie dans l'intervalle (l_{min}, l_{max}) .

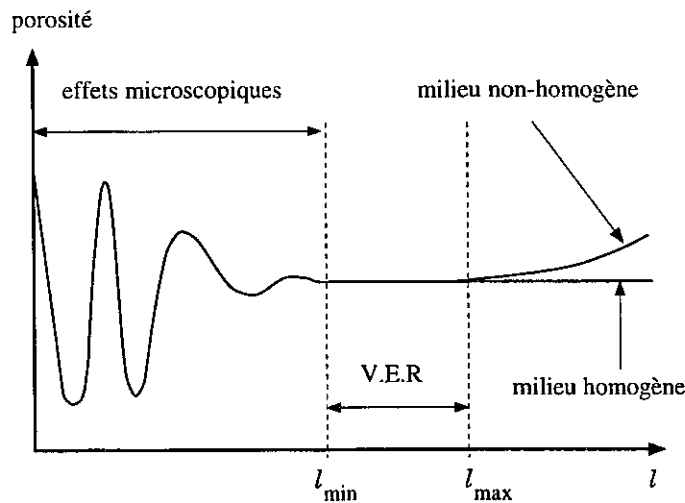


FIG. II.3.1 – Porosité en fonction de la taille du V.E.R.

L'existence d'un V.E.R pour les matériaux utilisés par la suite est maintenant admise. Les équations gérant les transferts de fluide dans le milieu poreux à l'échelle macroscopique peuvent ainsi être obtenue par prise de moyenne sur le V.E.R des équations données à l'échelle microscopique. Cette méthode est décrite dans [BB91] page 35, où Bear décrit les règles de passage micro-macro en particulier pour la prise de moyenne d'une quantité définie à partir de dérivées spatiales. Cette technique est aussi présentée par Daïan [Daï97] et Dormieux et Lemarchant [DL98]. Elle est par exemple utilisée par Moyne [MBD88] sur l'équation

de la chaleur et par Plumb et Whitaker [PW88] sur une équation de convection-diffusion en l'absence d'adsorption et de réaction chimique. Cette démarche conduit dans ce dernier cas à l'existence d'un terme de dispersion qui vient s'ajouter au terme de diffusion. Ne-Zheng Sun définit la dispersion hydrodynamique comme le résultat combiné de la diffusion moléculaire et d'une dispersion mécanique ([Sun96] page 20). Selon cet auteur, cette dispersion mécanique traduit les variations à l'échelle microscopique de la distribution des vitesses du fluide dans le réseau poreux. Ces variations microscopiques favorisent alors la dispersion du fluide dans le milieu poreux. Ce phénomène se traduit à l'échelle macroscopique par un tenseur de dispersion qui vient s'ajouter aux effets purement diffusifs. Par exemple, dans [SS93a], Sleep et Sykes utilisent dans leur expression de la loi de Fick un tenseur de dispersion qui prend en compte les effets de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire. Dans notre étude, la dispersion mécanique des gaz sera négligée devant les effets diffusifs.

Certaines définitions et notations utiles dans les modèles de transfert d'humidité en milieu poreux sont maintenant introduites. Soit un volume V_t de référence d'un milieu poreux, constitué d'une phase solide aussi appelée matrice solide. La partie restante du milieu poreux est le volume poreux connecté et se compose d'une phase liquide et gazeuse. A l'échelle macroscopique, le milieu poreux peut être représenté schématiquement par la figure II.3.2 dans le cas d'une répartition homogène de la porosité et des phases liquide et gazeuse.

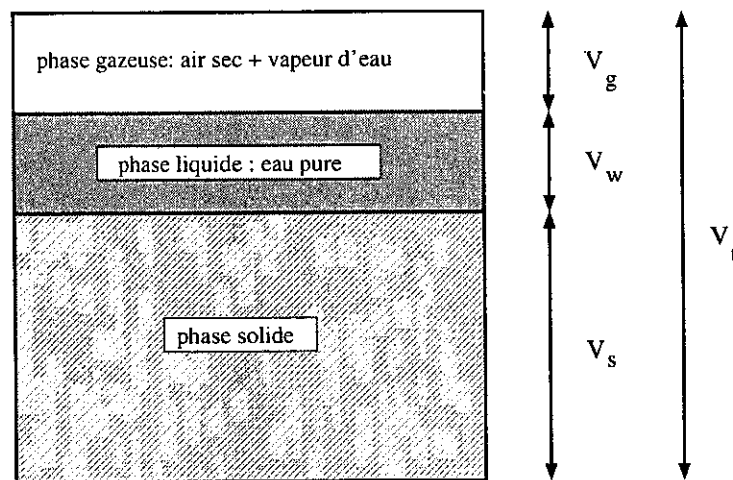


FIG. II.3.2 – Représentation macroscopique d'un milieu poreux.

Les volumes occupés par chacune des phases sont introduits par :

- volume occupé par la phase liquide : V_w ,
- volume occupé par la phase gazeuse : V_g ,
- volume occupé par la phase solide : V_s ,
- volume total du matériau poreux : $V_t = V_w + V_g + V_s$.

Ces notations autorisent la définition des quantités macroscopiques suivantes :

- une teneur en eau volumique :

$$\phi_w = \frac{V_w}{V_t}, \quad (\text{II.3.1})$$

- une teneur en gaz volumique :

$$\phi_g = \frac{V_g}{V_t}, \quad (\text{II.3.2})$$

- une porosité totale du milieu :

$$\phi = \phi_w + \phi_g = \frac{V_w + V_g}{V_t}, \quad (\text{II.3.3})$$

- une saturation en eau :

$$S_w = \frac{\phi_w}{\phi} = \frac{V_w}{V_w + V_g}, \quad (\text{II.3.4})$$

- une saturation en gaz :

$$S_g = \frac{\phi_g}{\phi} = \frac{V_g}{V_w + V_g}, \quad (\text{II.3.5})$$

- une teneur en eau massique :

$$\omega = \frac{m_w}{m_s} = \frac{\rho_w}{\rho_s} \phi_w, \quad (\text{II.3.6})$$

avec ρ_s masse volumique apparente du milieu poreux. Cette masse volumique est définie par rapport au volume total V_t du matériau, même si sa partie solide n'occupe en réalité que l'espace V_s . La masse à sec du matériau est notée m_s , et est supposée assimilable à la masse de solide (la partie due au gaz étant raisonnablement négligeable). La masse volumique apparente du matériau poreux peut alors être calculée par :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_t}$$

II.3.2 Bibliographie sur les modèles de transfert hydrique

L'étude des transferts hydriques dans les milieux poreux suscite depuis longtemps de nombreux travaux. Les domaines d'applications concernés par ce sujet dépassent en effet très largement le cadre des matériaux cimentaires. Les sols constituent en effet une large gamme de matériaux touchés par l'étude des transferts hydriques et plus particulièrement leurs couplages avec les effets mécaniques (voir par exemple [ZRG98, YRLC98]). Le séchage du bois est aussi un problème souvent rencontré (voir par exemple [PD90, BQP91]), et rendu délicat par les hétérogénéités de ce type de milieu poreux. D'autres matériaux peuvent encore être concernés comme par exemple les matériaux de construction pour les problèmes d'isolation thermique, les aliments pour leur conservation ou leur cuisson, les vêtements pour les problèmes de transpiration et d'isolation, ...

La bibliographie présentée dans cette partie n'est pas exhaustive mais se contente de décrire certains travaux jugés représentatifs de l'évolution des modèles macroscopiques de transfert d'eau en milieu poreux. Le lecteur pourra par exemple consulter la thèse de Moyne [Moy87] pour une bibliographie plus complète des transferts hydriques en milieu poreux.

- Philip [Phi58] est l'un des premiers auteurs à décrire les transferts hydriques en milieu poreux. Cet auteur justifie l'application de la loi de Darcy à la phase liquide d'un système non saturé à partir de résultats expérimentaux. Il précise alors que la perméabilité au liquide décroît très rapidement en fonction de la teneur en eau car :

1. la section disponible pour les flux de liquide décroît avec la teneur en eau,
2. les plus gros pores se vident au début quand la teneur en eau diminue. Or, comme la perméabilité varie en fonction du carré du rayon des pores dans le cas de cylindre, il est naturelle qu'elle diminue encore plus rapidement en fonction de la teneur en eau,
3. au fur et à mesure que la teneur en eau diminue, de plus en plus d'îlots liquides se forment diminuant ainsi la continuité de la phase liquide. Les mouvements d'eau diminuent donc et se produisent alors à partir d'évapo-condensation dans le réseau poreux.

Pour la phase gazeuse, Philip et De Vries [PV57] considèrent un mouvement purement diffusif de la vapeur d'eau à partir du gradient de sa masse volumique. Leur loi de diffusion est modifiée par la réduction d'espace offerte au gaz, une tortuosité et un facteur devant prendre en compte le fait que la condition aux limites porte sur l'air et non pas la vapeur d'eau.

- Bažant [BN72] étudie plus particulièrement les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires et leurs effets sur le retrait de séchage [Baž70, BK91]. L'analyse des transferts d'eau est menée à pression de gaz constante à partir d'une équation de diffusion non-linéaire sur l'humidité relative dans le matériau. Cette équation de diffusion fait apparaître une capacité hydrique identifiable à partir de l'isotherme d'adsorption [XBJ94] et une diffusivité hydrique calculable à partir de profils en humidité relative [XBMJ94]. Les effets du rapport eau sur ciment, de la température, du type de ciment et du temps de cure du matériaux sont aussi particulièrement étudiés.

- Bénét [Bén81] considère la phase gazeuse comme constituée d'air sec et de vapeur d'eau. Le modèle décrit par cet auteur est fondé sur une étude thermodynamique des processus irréversibles et met en évidence la source d'entropie de son système. Il peut alors, à partir de chaque dissipation, identifier les moteurs de chaque transfert. Son étude prend en compte le changement de phase de l'eau et un transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases. Bénét fait le choix d'une vitesse massique moyenne (ou barycentrique) pour décrire la vitesse du mélange gazeux et suppose cette vitesse négligeable et la pression de gaz constante. Pour le traitement de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, cet auteur distingue deux domaines séparés par une teneur en eau critique dite d'adsorption maximale. Les teneurs en eau supérieures à cette valeur critique sont dans un domaine dit humide. Dans ce domaine les effets capillaires sont faibles et ne jouent par conséquent pas sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. La pression au dessus de la solution interstitielle est donc la pression de vapeur saturante.

Pour des teneurs en eau inférieures à la teneur en eau critique, les effets capillaires sont plus importants (les rayons des ménisques des pores cylindriques sont très faibles) de sorte qu'il y a modification de l'équilibre liquide-vapeur. Cette modification est alors donnée par la loi de Kelvin.

- Daïan [Dai86, Dai87] décrit les processus fondamentaux de transfert isotherme en milieu poreux pour la phase gazeuse et la phase liquide. Pour la phase gazeuse, il ne considère pas de transfert visqueux global du mélange sous l'effet d'un gradient de pression totale (Darcy). Cet auteur étudie plus particulièrement la diffusion moléculaire sous forme libre et avec effet Knudsen lorsque les diamètres des pores d sont très petits devant le libre parcours moyen l_m des molécules du gaz. Dans le cas de l'effusion, il donne une expression du flux massique d'effusion de la vapeur d'eau basée sur une étude microscopique dans un pore cylindrique de grande longueur devant son rayon [Dai88]. Cette expression a alors la même forme que celle issue de la diffusion libre, ce qui lui permet de regrouper les deux modes de diffusion en une unique expression. Enfin, il constate un effet des pores de diamètre inférieur à 25 Å sur la viscosité dynamique de l'eau.

- Moyne [Moy87, AMD88, MBD88] prend en compte dans sa modélisation les mouvements du mélange gazeux sous l'effet d'un gradient de pression. Cet auteur considère une phase gazeuse constituée d'air sec et de vapeur d'eau et un régime non isotherme. Il justifie la prise en compte du gradient de pression totale par la forte sensibilité de la conductivité thermique apparente au mouvement de la phase gazeuse. D'autre part, Degiovanni et Moyne soulignent dans [DM87] la contradiction entre les hypothèses d'une pression totale constante en phase gazeuse et l'immobilité du composant inerte de la phase gazeuse (*i.e.* l'air sec), faite dans de nombreux modèles. En conséquence du choix d'une vitesse de référence du mélange barycentrique, ces auteurs expriment la vitesse de diffusion d'un constituant gazeux en fonction du gradient de sa fraction massique. Par rapport au cas microscopique, cette vitesse de diffusion est modifiée par un facteur de résistance à la diffusion prenant en particulier en compte la réduction de l'espace disponible à la diffusion et les effets de tortuosité.

Cette bibliographie peut être complétée par les travaux de Crausse [Cra83] et Duforestel [Duf92] qui étudient les transferts couplés de chaleur et d'humidité à partir de deux équations de diffusion non-linéaires écrites en température et saturation (Crausse) ou pression de vapeur (Duforestel). Les modélisations utilisées par Baggio *et al.* [BBS97] et Perré [Per92] sont assez proches de celle retenue par Moyne. Nicolas [Nic92] utilise la thermodynamique des milieux continus pour identifier les lois phénoménologiques de transfert (Darcy, Fick et Fourier). Wang [WC96] et Beckermann [WB93] modélisent les différentes phases fluides du milieu poreux comme un seul élément afin de réduire le nombre d'équations à résoudre. Enfin, de nombreux modèles macroscopiques décrivant le comportement d'un milieu poreux saturé par plusieurs phases à base de différents constituants sont présents dans la littérature. Citons par exemple les travaux de Adenekan *et al.* [APP93] et Sleep et Sykes [SS93a]. Ces travaux ont été développés en vue de la modélisation de système triphasique eau-air-huile en sous-sol. Cependant leur généralité les rend applicables à la modélisation des transferts d'eau dans les matériaux du génie civil.

II.3.3 Modélisation avec prise en compte de la pression de gaz

II.3.3.1 Introduction

Le modèle présenté est basé sur la thermodynamique des milieux poreux ouverts [Cou91, Cou95]. Le milieu poreux est vu comme la superposition d'une particule liquide, d'une particule gazeuse et d'un squelette. Ce dernier comprend l'ensemble constitué de la phase solide ou matrice solide du milieu poreux et l'espace poreux connecté occupé par les fluides eau et gaz. Dans cette vision, la matrice solide peut éventuellement contenir une porosité occluse. De la même manière, les particules liquide ou gazeuse sont constituées de la phase liquide ou gazeuse et de l'espace complémentaire à la phase considérée dans le milieu poreux. L'intérêt de cette vision réside alors dans l'expression de toute quantité physique comme somme de trois quantités attachées respectivement au squelette et aux particules. Les résultats de la thermodynamique classique peuvent alors être étendus aux milieux poreux.

- **Le squelette** est supposé indéformable. Cette hypothèse ignore donc la possibilité d'un retrait du milieu poreux pendant son séchage [Las94]. Ce retrait n'influençant pas de façon significative le séchage des matériaux, cette hypothèse ne gêne en rien l'étude des transferts d'humidité en milieu poreux. La modélisation est alors plus simple, car les vitesses des fluides par rapport au squelette deviennent des vitesses absolues et non relatives (comme c'est le cas pour un milieu déformable).
- **La phase liquide** regroupe les différentes formes d'eau liquide présentes dans le matériau et susceptibles de s'évaporer. Cette phase est considérée comme de l'eau pure malgré la présence de différentes espèces ioniques dans la solution interstitielle des matériaux à base cimentaire et issues en particulier de la réaction d'hydratation du ciment. L'eau étant cependant le constituant majoritaire de la solution interstitielle, cette hypothèse pourra être considérée comme acceptable. La phase liquide est aussi supposée incompressible, ou de façon équivalente, sa masse volumique est indépendante de la pression de la solution interstitielle. En effet, les fortes tractions régnant au sein de la phase liquide dans le milieu poreux ont un effet négligeable sur le volume molaire de l'eau (voir Mercury et Tardy [MT97]).
- **La phase gazeuse** est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Ces deux gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits, et le mélange obéit aussi à la loi des gaz parfaits (mélange idéal). Le mélange gazeux n'est pas forcément à pression totale constante et égale à la pression atmosphérique. En effet, des variations de la pression totale du gaz peuvent se produire lors d'imbibition, ou à la suite des phénomènes d'évaporation ou de condensation de l'eau. Les surpressions ou dépressions engendrées au sein du milieu sont alors d'autant plus importantes que le milieu poreux est peu perméable.
- **Les forces de gravité** sont négligées devant les forces capillaires. Cette hypothèse ne pose pas de problème pour la phase gazeuse, et est aussi particulièrement vraie pour la phase liquide à faible saturation. Elle paraît moins probable à saturation proche de 1 car alors les

forces capillaires sont quasi-nulles. Cependant, la perméabilité à l'eau étant maximale dans ce domaine de saturation, les effets de gravité pourront aussi être négligés devant les forces dues aux pressions de liquide à forte saturation.

- **La température** est uniforme et constante au sein du milieu poreux. Cette hypothèse peut paraître en contradiction avec l'importance de la chaleur latente de vaporisation nécessaire au processus complet de séchage. De fait, un séchage isotherme n'est possible que si le processus de séchage est principalement gouverné par le transport d'humidité (voir [BBS97]). Ceci est le cas des matériaux cimentaires considérés ici pour lesquels, la forte conductivité thermique comparée à leur faible perméabilité, assure que le temps caractéristique associé à la restauration de la température par échange avec l'air environnant est bien inférieur au temps caractéristique associé au transport d'humidité. Dans le cas d'une pâte de ciment ordinaire, une baisse maximale de la température de $1/4^\circ \text{C}$ est calculée en annexe C et confirme ainsi la validité de l'hypothèse d'isothermie. Néanmoins, cette dernière peut être relaxée dans l'extension de ces travaux faite par Heukamp [Heu99].

Le modèle qui suit fait suite à de nombreux travaux déjà réalisés au LCPC par Coussy [Cou95, CEL98] et Lassabatère [Las94]. Cependant, les paramètres des lois de transfert de diffusion du modèle utilisé par ces auteurs n'avaient pas été précédemment reliés aux mêmes lois données hors milieux poreux. Ce travail est néanmoins nécessaire afin de limiter le nombre des paramètres à identifier à partir d'une expérience de séchage. Les parties qui suivent rappellent donc les éléments d'une modélisation isotherme des transferts d'humidité en milieux poreux et utilisent les résultats du chapitre II.2 sur la diffusion des gaz pour identifier un paramètre de diffusion.

II.3.3.2 Conservation de la masse

Les équations de conservation de la masse de chacun des constituants mobiles présents au sein du milieu poreux constituent la base de la modélisation. Ces équations sont écrites ici à l'échelle macroscopique et donc continue. Pour un volume élémentaire $d\Omega$, la conservation des masses d'eau liquide (w), de vapeur d'eau (v) et d'air sec (a), s'écrit respectivement :

$$\begin{cases} \frac{\partial m_w}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_w - \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_v + \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \frac{\partial m_a}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_a \end{cases} \quad (\text{II.3.7})$$

où $m_i d\Omega$ est la masse de constituant $i = w, v$ et a contenue dans le volume élémentaire $d\Omega$. Dans (II.3.7), les opérateurs de divergence portent sur les vecteurs vitesses massiques (ou flux massiques) $\mathbf{w}_i$ des constituants $i = w, v$ et a . Les termes $\text{div } \mathbf{w}_i d\Omega dt$ représentent donc les échanges de masse en constituant i avec l'extérieur du volume élémentaire $d\Omega$ pendant le temps dt . Enfin, $\mu_{l \rightarrow g}^w dt d\Omega$ désigne la masse d'eau qui passe de la phase liquide à gazeuse dans le volume élémentaire $d\Omega$ et pendant le temps dt . La modélisation présentée prend donc en considération les phénomènes d'évaporation $\mu_{l \rightarrow g}^w > 0$, de condensation $\mu_{l \rightarrow g}^w < 0$ ou

d'équilibre entre les deux phases $\mu_{l \rightarrow g}^w = 0$.

Les termes m_i intervenant dans (II.3.7) sont reliés à la porosité totale ϕ , la saturation en eau liquide S_w et la masse volumique intrinsèque ρ_i de chaque constituant par ([Cou95, DL98]) :

$$\begin{cases} m_w = \phi_w \rho_w = \phi S_w \rho_w \\ m_v = \phi_g \rho_v = \phi(1 - S_w) \rho_v \\ m_a = \phi_g \rho_a = \phi(1 - S_w) \rho_a \end{cases} \quad (\text{II.3.8})$$

où les quantités ϕ_w , ϕ_g , ϕ et S_w sont définies par les relations (II.3.1) à (II.3.4) en prenant comme volume de référence $d\Omega$.

De la même façon, les flux massiques $\mathbf{w}_i$ de constituant i sont reliés à la porosité totale ϕ , la saturation en eau liquide S_w et à la vitesse $\mathbf{v}_i$ de chaque constituant par ([Cou95, DL98]) :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_w = \phi_w \rho_w \mathbf{v}_w = \phi S_w \rho_w \mathbf{v}_w \\ \mathbf{w}_v = \phi_g \rho_v \mathbf{v}_v = \phi(1 - S_w) \rho_v \mathbf{v}_v \\ \mathbf{w}_a = \phi_g \rho_a \mathbf{v}_a = \phi(1 - S_w) \rho_a \mathbf{v}_a \end{cases} \quad (\text{II.3.9})$$

Les équations de conservation de la masse sont complétées par des équations d'état pour chaque fluide. La masse volumique de l'eau liquide ρ_w est constante car supposée indépendante de la pression du liquide p_w . Quant aux masses volumiques de l'air sec et de la vapeur d'eau, elles sont reliées aux pressions partielles p_i de ces constituants par la loi des gaz parfaits. Pour $i = v$ et a , cette dernière s'écrit :

$$p_i M_i = RT \rho_i \quad (\text{II.3.10})$$

avec M_i la masse molaire du constituant i , R la constante des gaz parfaits et T la température. De plus, le mélange étant idéal, la pression totale de gaz p_g est la somme des pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau :

$$p_g = p_a + p_v \quad (\text{II.3.11})$$

D'autre part, pour un mélange idéal de gaz parfaits, les fractions molaires de gaz peuvent être définies par :

$$C_i = \frac{p_i}{p_g} \quad (\text{II.3.12})$$

La section suivante montre comment l'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et vapeur peut être traduite par la loi de Clapeyron écrite sous une forme isotherme.

II.3.3.3 Equilibre liquide-vapeur de l'eau

L'équilibre thermodynamique entre les deux phases de l'eau est régi par l'égalité des potentiels massiques de Gibbs g_i de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. Le potentiel de Gibbs g_i est défini pour les trois fluides : liquide ($i = w$), vapeur d'eau ($i = v$) et air sec ($i = a$).

Ce potentiel massique est aussi souvent dénommé enthalpie libre massique et est défini par rapport à la masse de chaque fluide ($i = a, v$ ou w). Son expression est donnée par :

$$g_i(p_i, T) = e_i + \frac{p_i}{\rho_i} - T s_i \quad (\text{II.3.13})$$

où s_i et e_i sont respectivement les entropie et énergie internes par unité de masse du fluide i . De plus, le potentiel g_i vérifie les relations suivantes [Bru68] :

$$\frac{\partial g_i}{\partial p_i} = \frac{1}{\rho_i}, \quad \frac{\partial g_i}{\partial T} = -s_i. \quad (\text{II.3.14})$$

L'équilibre thermodynamique des deux phases de l'eau peut donc être traduit par :

$$g_v(p_v, T) = g_w(p_w, T)$$

Le cas d'un changement de phase non dissipatif donc instantané conduit à la relation de Clapeyron :

$$dg_v(p_v, T) = dg_w(p_w, T) \quad (\text{II.3.15})$$

Dans le cas isotherme, l'équation (II.3.15) et la première des relations (II.3.14) permettent d'exprimer l'équilibre thermodynamique par :

$$\frac{dp_v}{\rho_v} = \frac{dp_w}{\rho_w} \quad (\text{II.3.16})$$

Il peut être intéressant d'exprimer l'équilibre thermodynamique sous une forme intégrée plutôt que sous la forme différentielle (II.3.16). Pour cela, la masse volumique de la vapeur d'eau intervenant dans cette dernière équation est remplacée par son expression donnée dans la loi (II.3.10) des gaz parfaits. Il vient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} d(\ln p_v) = dp_w \quad (\text{II.3.17})$$

Cette équation est ensuite intégrée par rapport à un état de référence où les variables p_v et p_w sont connues et notées avec un exposant *. Le liquide étant supposé incompressible, (II.3.17) devient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_v^*} = p_w - p_w^* \quad (\text{II.3.18})$$

L'état de référence retenu ici est un équilibre thermodynamique liquide-vapeur de l'eau sans effet capillaire et à pression atmosphérique. Dans ce cas, la pression de liquide est égale à la pression de gaz elle-même égale à la pression atmosphérique. Enfin, la pression de vapeur d'eau est la pression de vapeur saturante p_{vs} pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique :

$$p_w^* = p_{atm} \quad p_v^* = p_{vs}(p_{atm})$$

La valeur de la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique ($p_{vs}(p_{atm})$) dépend de la température et est donnée en annexe D de [MCE99]. Par la suite, $p_{vs}(p_{atm})$ est simplement notée p_{vs} . Donc (II.3.18) devient :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} = p_w - p_{atm} \quad (\text{II.3.19})$$

Le rapport des pressions de vapeur d'eau intervenant dans (II.3.19) correspond à la définition de l'humidité relative h_r ¹ :

$$h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (\text{II.3.20})$$

Donc avec cette définition de l'humidité relative conforme aux valeurs mesurées par les expérimentateurs, la forme intégrée de (II.3.16) s'écrit :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r = p_w - p_{atm} \quad (\text{II.3.21})$$

La section qui suit introduit les expressions des différents flux massiques intervenant dans les équations de conservation de la masse (II.3.7). La forme de ces expressions est obtenue à partir de l'étude de la dissipation thermodynamique liée à la conduction des fluides, encore appelée dissipation de transport.

II.3.3.4 Identification des lois de transport

Le terme de dissipation lié au mouvement des fluides est mis en évidence dans [Cou95, CEL98] à partir d'une étude thermodynamique reposant en particulier sur les deux premiers principes de la thermodynamique. Dans le cas où la dissipation de transport Φ_T est indépendante des autres dissipations thermodynamiques, les vitesses massiques des trois fluides vérifient l'inégalité suivante ([Cou95, CEL98]) :

$$\Phi_T = - \sum_{i=a,v,l} \frac{\mathbf{w}_i}{\rho_i} \text{grad } p_i \geq 0 \quad (\text{II.3.22})$$

Fixons maintenant une vitesse de référence arbitraire pour le mélange gazeux de la forme :

$$\mathbf{v}_g^a = a_a \mathbf{v}_a + a_v \mathbf{v}_v \quad (\text{II.3.23})$$

avec $a_a + a_v = 1$. C'est par la suite cette vitesse qui obéira à la loi de Darcy. Utilisant les relations (II.3.9), la dissipation Φ_T est réécrite comme somme de deux termes :

$$\Phi_T = \Phi_T^D + \Phi_T^F \quad (\text{II.3.24})$$

1. D'autres choix de pression de référence étaient possibles dans (II.3.18). En particulier, le choix d'un état de référence où la pression du liquide est égale à la pression du gaz non fixée paraît intéressant. Ce choix permet en effet de faire apparaître directement la pression capillaire dans le membre de droite de (II.3.18). Cependant, la pression de vapeur d'eau de référence devient alors la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression de gaz non fixée : $p_{vs}(p_g)$. Cette autre choix conduit alors à une nouvelle définition de l'humidité relative $h_r^* = p_v/p_{vs}(p_g)$ différente de (II.3.20) et surtout fonction de la pression de gaz.

avec,

$$\Phi_T^D = -\phi_w \mathbf{v}_w \text{ grad } p_w - \phi_g \mathbf{v}_g^a \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.25})$$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_g^a) \text{ grad } p_v - \phi_g (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_g^a) \text{ grad } p_a \\ &= -\phi_g a_a (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) \text{ grad } p_v - \phi_g a_v (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_v) \text{ grad } p_a \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (a_a \text{ grad } p_v - a_v \text{ grad } p_a) \end{aligned} \quad (\text{II.3.26})$$

Le terme Φ_T^D s'interprète comme la dissipation associée au transport darcéen de chaque phase car il contient les vitesses de référence de chaque phase associées à leur gradient de pression respectif. La dissipation Φ_T^F est quant à elle associée au transport diffusif des constituants gazeux. En effet, il a été montré au paragraphe II.2.3.5 que la différence des vitesses des deux constituants présents en phase gazeuse englobe toute l'information relative à la diffusion.

Dans le cas où ces deux dissipations sont découplées l'une de l'autre, (II.3.22) entraîne :

$$\Phi_T^D \geq 0 \quad \text{et} \quad \Phi_T^F \geq 0$$

Etude de la dissipation liée au transport darcéen : $\Phi_T^D \geq 0$

Les lois les plus simples de conduction des deux phases satisfaisant cette dernière inégalité sont les lois linéaires de la forme :

$$\phi_w \mathbf{v}_w = -\mathbf{K}_{11} \text{ grad } p_w - \mathbf{K}_{1g} \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.27})$$

$$\phi_g \mathbf{v}_g^a = -\mathbf{K}_{g1} \text{ grad } p_w - \mathbf{K}_{gg} \text{ grad } p_g \quad (\text{II.3.28})$$

avec, $\mathbf{K}_{g1} = \mathbf{K}_{1g}$. L'utilisation des tenseurs $\mathbf{K}_{ij}$ permet de traiter le cas des milieux poreux anisotropes. Cependant, afin d'alléger les notations, seul le cas des matériaux isotropes est désormais envisagé.

Les relations (II.3.27) et (II.3.28) peuvent être comparées avec celles obtenues par Bénét [Bén81] page 63 où apparaissent en plus un couplage dû aux effets thermiques et un autre dû aux forces de gravité s'exerçant sur chaque fluide. La non nullité des termes k_{lg} et k_{gl} traduit le couplage visqueux entre les mouvements des phases liquide et gazeuse. Ce couplage est aussi mis en évidence par Auriault et Sanchez-Palencia [AP86] et Whitaker [Whi86] dans le cas de deux fluides incompressibles non miscibles saturant un milieu poreux rigide et à partir de méthodes de changement d'échelle d'espace. Whitaker estime ce couplage significatif lorsque le rapport des viscosités dynamiques de la phase mouillante sur la phase non mouillante est d'ordre 1. A 20° C, le rapport de la viscosité de l'eau sur celle de l'air vaut approximativement $0.6 \cdot 10^{-2}$ et justifie ainsi la non prise en compte de ce couplage dans la modélisation². Cette simplification revient à négliger les effets visqueux de l'interface liquide-gaz devant les forces de pression s'exerçant sur chaque fluide. Les lois de conduction de chaque fluide prennent alors la forme classique des lois de Darcy découplées :

$$\begin{aligned} \phi_w \mathbf{v}_w &= -k_w \text{ grad } p_w \\ \phi_g \mathbf{v}_g^a &= -k_g \text{ grad } p_g \end{aligned}$$

2. Citons aussi les travaux expérimentaux de Zarcone [Zar94]. Cet auteur montre que dans le cas du sable, les termes croisés de perméabilité k_{gl} et k_{lg} peuvent être négligés pour les couples mercure/eau et huile/eau.

Les coefficients k_w et k_g représentent respectivement les perméabilités du milieu poreux au liquide et au gaz et sont donnés en $\text{m}^3 \cdot \text{s} / \text{kg}$. Ces coefficients sont inversement proportionnels à la viscosité dynamique de chaque phase. Il est aussi courant de les relier à une perméabilité absolue (ou intrinsèque) du milieu poreux au moyen de perméabilités dites relatives par, pour $j = w$ et g ,

$$k_j = \frac{k}{\eta_j} k_{rj}$$

avec k la perméabilité absolue ou intrinsèque du milieu poreux exprimée en m^2 , η_j la viscosité dynamique de la phase j donnée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et k_{rj} la perméabilité relative à la phase j sans dimension. Cette dernière quantité est une fonction de la saturation en eau liquide S_w et reste comprise entre 0 et 1. Cette dépendance en fonction de la saturation permet de rendre compte de la différence de comportement du fluide suivant sa quantité présente dans le milieu. Différentes expressions des perméabilités relatives sont proposées dans la littérature à partir de la relation entre la pression capillaire et la saturation en fluide mouillant (voir par exemple [BC64, vG80, FXH94, CJP96])

En résumé, les équations précédentes conduisent aux expressions suivantes des vitesses des phases liquide et gazeuse :

$$\phi_w \mathbf{v}_w = - \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) \text{grad } p_w, \quad (\text{II.3.29})$$

$$\phi_g \mathbf{v}_g^a = - \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } p_g \quad (\text{II.3.30})$$

Etude de la dissipation liée au transport diffusif: $\Phi_T^F > 0$

L'expression (II.3.26) ne privilégie encore aucune des vitesses de référence introduites dans le chapitre II.2 sur la diffusion des gaz. Comme la pression du mélange gazeux est considérée non nécessairement constante, seuls les choix des coefficients a_i égaux aux fractions molaires $C_i = p_i/p_g$ ou massiques $E_i = \rho_i/\rho_g$ sont envisagés. Le premier choix conduit à une vitesse molaire moyenne alors que le second conduit à une vitesse massique moyenne. Etudions maintenant l'influence de ces choix sur l'expression de la dissipation de transport diffusif :

- choix d'une vitesse molaire moyenne: $\mathbf{v}_g^a = \mathbf{v}_g^c = C_a \mathbf{v}_a + C_v \mathbf{v}_v$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (C_a \text{grad } p_v - C_v \text{grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (p_g C_a \text{grad } C_v - p_g C_v \text{grad } C_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{grad } C_v \end{aligned} \quad (\text{II.3.31})$$

- choix d'une vitesse massique moyenne: $\mathbf{v}_g^a = \mathbf{v}_g^p = E_a \mathbf{v}_a + E_v \mathbf{v}_v$

$$\begin{aligned} \Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (E_a \text{grad } p_v - E_v \text{grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) \frac{\rho_v \rho_a}{\rho_g} \text{grad } (g_v - g_a) \end{aligned} \quad (\text{II.3.32})$$

Cette dernière expression a été obtenue à l'aide de la première des relations (II.3.14) afin d'exprimer Φ_T^F à partir d'un seul gradient. Ce résultat est alors similaire à celui de Bénét [Bén81] page 63 qui considère la vitesse barycentrique comme vitesse de référence du gaz³. L'équation (II.3.32) est maintenant réécrite afin de faire apparaître un gradient de fraction molaire ou massique qui est la force à l'origine de la diffusion gazeuse (voir les expressions (II.2.37) de la loi de Fick). Dans le cas d'un gradient de fraction molaire, et utilisant $\text{grad } p_i = C_i \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_i$ et $C_v + C_a = 1$, (II.3.32) devient

$$\begin{aligned}\Phi_T^F &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (E_a \text{ grad } p_v - E_v \text{ grad } p_a) \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) [E_a(C_v \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_v) - E_v(C_a \text{ grad } p_g + p_g \text{ grad } C_a)] \\ &= -\phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) (p_g \text{ grad } C_v + (E_a C_v - E_v C_a) \text{ grad } p_g)\end{aligned}\quad (\text{II.3.33})$$

La thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires (voir par exemple [dGM84]) stipule l'existence d'un système de relations linéaires entre les flux et les gradients dont ils sont en facteur dans l'expression de la dissipation. Dans le cas du choix d'une vitesse molaire moyenne, la dissipation thermodynamique liée aux transports diffusif et darcéen du gaz s'écrit sous la forme :

$$\Phi = -\phi_g \mathbf{v}_g^c \text{ grad } p_g - \phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.34})$$

alors que pour une vitesse massique moyenne, elle est de la forme :

$$\Phi = -\phi_g [\mathbf{v}_g^p + (E_a C_v - E_v C_a)(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a)] \text{ grad } p_g - \phi_g (\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) p_g \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.35})$$

Selon le postulat de la thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires, seule l'expression (II.3.34) de la dissipation Φ liée au transport du gaz et obtenue à partir de la vitesse molaire moyenne permet de retrouver la loi de Darcy. Par conséquent, les coefficients a_i de (II.3.23) sont les fractions molaires C_i et la loi de Darcy du mélange gazeux (II.3.30) s'applique à la vitesse molaire moyenne. Ce choix est aussi celui de Adekan, Patzek et Pruess [APP93] et Sleep and Sykes [SS93a] qui écrivent la conservation de la masse sous forme molaire. Remarquons cependant qu'une majorité d'auteurs utilisent la vitesse massique moyenne comme vitesse de référence obéissant à la loi de Darcy ([Bén81, DM87, AMD88, NDDA91, KPF92, Per92, Lic96, WC96, HGFS97]). La démarche utilisée pour retenir l'expression de la vitesse molaire moyenne dans la loi de Darcy ne constitue pas une preuve mais un argument de thermodynamique macroscopique, puisque cette dernière ne permet par exemple pas de faire apparaître d'éventuels termes de dispersion.

La vitesse de référence du mélange gazeux est maintenant fixée à la vitesse molaire moyenne. Selon l'expression (II.3.31) de Φ_T^F , la loi de Fick de diffusion de la vapeur d'eau par rapport à

3. Cependant, Bénét ne suppose pas la dissipation thermique indépendante de la dissipation liée à la diffusion des gaz. Par conséquent, il déduit de l'existence d'une relation linéaire entre les flux et les forces, une expression du flux de diffusion de la vapeur d'eau en fonction du gradient de la différence de potentiel ($g_v - g_a$) et du gradient de température. Ainsi, une répartition de température non homogène dans le milieu poreux génère un flux de diffusion de matière : c'est l'effet Soret. Réciproquement, un gradient de différence de potentiel entraîne des échanges de chaleur dans le milieu : c'est l'effet Dufour (voir aussi [dGM84] page 273). Dans le cas isotherme étudié ici, ces couplages n'ont pas lieu d'être pris en compte.

l'air sec dans le milieu poreux apparaît comme la loi linéaire liant la vitesse relative $\phi_g(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a)$ avec la force associée $-p_g \text{ grad } C_v$ sous la forme

$$\phi_g(\mathbf{v}_v - \mathbf{v}_a) = - \frac{D_{va}(p_g, T)}{C_a C_v} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_v. \quad (\text{II.3.36})$$

Cette équation est écrite sous une forme en accord avec la loi (II.2.56) du chapitre II.2 de sorte que D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air donné par (II.2.55). La fonction f de la porosité et de la saturation qui différencie (II.2.56) de (II.3.36) est un facteur dit de "résistance à la diffusion" (voir [DM87]). Ce facteur peut s'interpréter comme l'analogie de la perméabilité relative introduite dans la loi de Darcy (II.3.30). Il prend en particulier en compte la réduction de l'espace offert au gaz pour diffuser et les effets de tortuosité.

En conclusion, d'après les équations (II.3.9), (II.3.29), (II.3.30) et (II.3.36) les flux massiques de l'eau liquide, la vapeur d'eau et l'air sec sont respectivement :

$$\mathbf{w}_w = - \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rt}(S_w) \text{ grad } p_w \quad (\text{II.3.37})$$

$$\mathbf{w}_v = - \rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - f(\phi, S_w) \frac{M_v}{RT} d_{va} \text{ grad } C_v \quad (\text{II.3.38})$$

$$\mathbf{w}_a = - \rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - f(\phi, S_w) \frac{M_a}{RT} d_{va} \text{ grad } C_a \quad (\text{II.3.39})$$

avec d_{va} relié au coefficient de diffusion $D_{va}(p_g, T)$ par $d_{va} = D_{va}(p_g, T) p_g$. Notons que les expressions des flux massiques des constituants gazeux retenues dans cette étude ne prennent pas en compte l'effet Knudsen, tant en ce qui concerne la perméation du gaz [Dul92] que la diffusion de la vapeur d'eau et de l'air sec [Dai86].

II.3.3.5 Pression capillaire

A l'échelle d'un pore du milieu poreux, lorsque l'eau liquide et le gaz coexistent, ces deux phases sont séparées par une interface courbe. La pression est discontinue à la traversée de cette interface, et la différence des pressions entre la phase non mouillante et la phase mouillante s'appelle la pression capillaire. La loi de Laplace traduit alors l'équilibre mécanique entre les forces de pression et les forces de tension s'exerçant sur l'interface (voir [Dul92] page 119).

A l'échelle macroscopique, la pression capillaire est définie comme la différence des pressions macroscopiques de l'eau et du gaz (voir [HG93, NB96]). Dans le cas d'un milieu isotrope, à matrice indéformable et en condition isotherme, une étude thermodynamique ([Cou95] page 417, [DC98]) montre, qu'en l'absence d'hystérésis, la pression capillaire n'est une fonction que de la saturation en eau liquide :

$$p_g - p_w = p_c(S_w) \quad (\text{II.3.40})$$

Cette relation s'interprète comme la transcription macroscopique de la loi de Laplace. La fonction p_c dépend du matériau étudié, mais aussi de la paire de fluides saturants et de la

température. De plus, la relation $p_c(S_w)$ n'est pas la même lorsque le matériau se désorbe ou au contraire se charge en eau. Ce phénomène appelé hystérésis se traduit par une courbe de sorption différente de la courbe de désorption (voir [Dai86] page 24, [Dul92] page 138). Dans le chapitre suivant où des résultats expérimentaux et numériques sont comparés, seule la première désorption du matériau est considérée. La relation entre la pression capillaire et la saturation en eau liquide est alors identifiée à partir de l'isotherme de désorption expérimentale.

Enfin, notons que de nombreux auteurs relient la pression capillaire à la fonction sans dimension de Levrett J par une équation de la forme :

$$p_c(S_w) = \sigma_{l/g} \sqrt{\frac{\phi}{k}} J(S_w) \quad (\text{II.3.41})$$

où $\sigma_{l/g}$ est la tension de surface de l'interface liquide/gaz. La fonction de Leverett ainsi définie présente l'intérêt de ne plus dépendre des propriétés des fluides saturants ([DR91, SS93b]) voir même de la température et des propriétés d'une même classe de matériaux ([HG93]).

II.3.3.6 Résumé du modèle

En résumé, les transferts d'humidité isotherme dans les milieux poreux peuvent être modélisés par les équations suivantes :

1. les équations de conservation de la masse, avec échange liquide-vapeur, données par (II.3.7), où les masses de chaque constituant sont données par (II.3.8),
2. la loi des gaz parfaits (II.3.10) pour les constituants air sec et vapeur d'eau du mélange gazeux idéal, la pression du gaz étant donnée par la relation (II.3.11),
3. l'équation (II.3.16) de Clapeyron isotherme qui décrit l'équilibre thermodynamique instantané de l'eau entre les phases liquide et vapeur,
4. les expressions (II.3.37) à (II.3.39) des flux massiques de l'eau liquide, la vapeur d'eau et l'air sec,
5. la définition (II.3.40) de la pression capillaire comme une unique fonction de la saturation en eau liquide.

Dans la suite de ce document, ce système d'équations constitue la **modélisation complète** du séchage. Ce modèle présente de nombreux couplages et non-linéarités rendant impossibles l'obtention de solutions analytiques et difficiles des développements numériques. Il apparaît donc utile de le simplifier en étudiant certains cas limites adaptés aux matériaux visés. La première simplification envisagée s'applique aux milieux faiblement perméables et suppose que le transport darcéen du gaz peut être négligé devant son transport diffusif. La deuxième simplification concerne les matériaux plus perméables pour lesquels la pression de gaz peut être supposée constante et égale à la pression atmosphérique au cours du séchage. Ce second cas considère aussi une faible proportion de vapeur d'eau dans le gaz de sorte que le mouvement de cette dernière peut être supposé purement diffusif. Ces deux cas limites permettront dans le chapitre II.5 une mise en évidence des modes de transferts de l'humidité au cours du séchage des matériaux cimentaires.

II.3.4 Modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz

Les matériaux étudiés dans les chapitres suivants étant des bétons et des pâtes de ciment faiblement perméables, il s'agit de vérifier si le transport darcéen du gaz joue un rôle significatif dans le séchage de ces matériaux. Pour cela, un modèle négligeant ce type de transfert devant le transfert diffusif des constituants gazeux est proposé. La justification de cette modélisation fait alors appel aux nombres de Péclet relatifs à la vapeur d'eau et à l'air sec qui permettent l'étude du rapport des masses transportées par convection (ou advection) et diffusion. Ces nombres peuvent être introduits à partir des expressions des flux massiques (II.3.38) et (II.3.39) de la vapeur d'eau et de l'air sec. Chacun de ces flux comportent deux termes. Le premier en gradient de pression de gaz est associé au transport convectif des constituants gazeux par le mélange. Le second terme en gradient de fraction molaire correspond au transport par diffusion gazeuse. Dans le but de quantifier le transport convectif devant le transport diffusif, les expressions (II.3.38) et (II.3.39) sont réécrites en introduisant les valeurs initiales de la pression de gaz p_g^{ini} et des fractions molaires en vapeur d'eau C_v^{ini} et en air sec C_a^{ini} supposées uniformes. Il vient alors,

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v = -\rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } \Delta p_g - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \Delta C_v \\ \mathbf{w}_a = -\rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{grad } \Delta p_g - \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{grad } \Delta C_a \end{cases} \quad (\text{II.3.42})$$

avec $\Delta p_g = p_g - p_g^{ini}$, $\Delta C_v = C_v - C_v^{ini}$ et $\Delta C_a = C_a - C_a^{ini} = (1 - C_v) - (1 - C_v^{ini}) = -\Delta C_v$. Afin de comparer les ordres de grandeur des termes diffusif et convectif, les termes de (II.3.42) sur lesquels portent les gradients sont normalisés par des variables adimensionnées notées avec une barre :

$$x = x^* \bar{x}, \quad \Delta p_g = \Delta_g^* \overline{\Delta p_g}, \quad \Delta C_v = \Delta_v^* \overline{\Delta C_v}. \quad (\text{II.3.43})$$

Les grandeurs notées avec un astérisque sont les jauges associées aux variables et telles que les grandeurs adimensionnées soient d'ordre un (*i.e.* $\bar{x} = O(1)$). Introduisant ces transformations dans (II.3.42), il vient :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v = -\rho_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \frac{\Delta_g^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta p_g} - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \frac{\Delta_v^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta C_v} \\ \mathbf{w}_a = -\rho_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \frac{\Delta_g^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta p_g} + \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \frac{\Delta_v^*}{x^*} \overline{\text{grad } \Delta C_v} \end{cases} \quad (\text{II.3.44})$$

Les termes $\overline{\Delta C_v}$ et $\overline{\Delta p_g}$ sont d'ordre 1. Supposons maintenant que leurs gradients normalisés sont de même ordre, soit,

$$\frac{|\overline{\text{grad } \Delta p_g}|}{|\overline{\text{grad } \Delta C_v}|} = O(1)$$

La comparaison du mouvement convectif de l'air sec par rapport à son mouvement diffusif s'évalue alors à partir du rapport des termes en facteur des gradients dans l'expression

(II.3.44) de la vitesse massique de l'air sec. Ce rapport fournit ainsi un nombre sans dimension de Péclet relatif à l'air sec sous la forme :

$$P_e^a = \frac{k p_a k_{rg}(S_w) |\Delta_g^*|}{\eta_g d_{va} f(\phi, S_w) |\Delta_v^*|} \quad (\text{II.3.45})$$

De la même façon, le nombre de Péclet relatif à la vapeur d'eau est donné par :

$$P_e^v = \frac{k p_v k_{rg}(S_w) |\Delta_g^*|}{\eta_g d_{va} f(\phi, S_w) |\Delta_v^*|} = \frac{p_v}{p_a} P_e^a \quad (\text{II.3.46})$$

Dans la gamme de température qui nous intéresse, la pression d'air sec est bien supérieure à la pression de la vapeur d'eau⁴. Donc $P_e^v \leq P_e^a$, et l'hypothèse $P_e^a \ll 1$, qui serait valable du fait d'une faible perméabilité intrinsèque k , permet de négliger le transport darcéen de la vapeur d'eau et de l'air sec devant leur transport diffusif respectif. Cette condition ne peut cependant pas être vérifiée *a priori* pour un matériau donné puisque les jauges Δ_v^* et Δ_g^* intervenant dans (II.3.45) sont inconnues. Seul le recours à une résolution numérique réalisée dans le dernier chapitre permettra de vérifier si cette hypothèse est bien satisfaite. Remarquons que si c'est le cas, la non prise en compte de la dispersion du gaz dans la modélisation sera aussi vérifiée (voir [AL93]).

Admettant pour l'instant l'hypothèse $P_e^a \ll 1$, les flux massiques de vapeur d'eau et d'air sec sont réécrits sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_v &= -\frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_v \\ \mathbf{w}_a &= -\frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } C_a \end{cases} \quad (\text{II.3.47})$$

La modélisation des transferts d'humidité isotherme en milieu poreux faiblement perméable peut alors être menée à partir des mêmes équations que celle données dans le cas du modèle dit "complet" en remplaçant les équations (II.3.38) et (II.3.39) par les deux équations de (II.3.47). Du fait de l'absence de transport convectif de l'air et de la vapeur d'eau, ce modèle est aussi qualifié de purement diffusif dans la suite du document.

La section suivante présente une modélisation du séchage reposant sur l'hypothèse d'une pression de gaz uniforme et constante dans le matériau. Cette hypothèse débouche alors sur une modélisation des transferts hydriques à partir d'une unique équation de diffusion non-linéaire.

II.3.5 Modélisation à pression de gaz constante

L'hypothèse d'une pression totale de gaz constante et égale à la pression atmosphérique au cours du séchage d'un milieu poreux est souvent utilisée pour les sols et repose sur une

4. A 20° C, la pression de vapeur saturante de l'eau est environ de 2300 Pa alors que la pression totale de gaz est de l'ordre de 10⁵ Pa.

idée assez familière. De part la "forte" perméabilité au gaz en comparaison de celle à l'eau ($\eta_l/\eta_g \simeq 200$), toute variation de la pression de gaz, quelle qu'en soit l'origine, s'annulera instantanément par un transport darcéen rapide en comparaison des autres modes de transport. De nombreux auteurs (voir [BN72, Bén81, Dai86, KPF92, XBJ94, CEL98]) admettent cette hypothèse pour modéliser les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires. Dès lors, il devient contradictoire de supposer en plus que l'air sec est immobile comme il est souligné dans [DM87]. C'est en effet le transport convectif de ce dernier qui peut annuler toute variation de la pression de gaz et non le transport diffusif qui uniformise les concentrations. L'hypothèse d'une pression de gaz constante est donc liée à un fort nombre de Péclet relatif à l'air sec.

La modélisation entreprise ici à pression de gaz constante suppose en outre un transport purement diffusif de la vapeur d'eau. Cette situation (diffusion de la vapeur d'eau et convection de l'air sec) est possible du fait de la relation (II.3.46) entre les deux nombres de Péclet et de la faible valeur du rapport des pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec à 20° C (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$). Autrement dit, la proportion de vapeur d'eau entraînée dans le mouvement d'ensemble du gaz reste négligeable par rapport à la masse de vapeur d'eau qui diffuse au sein du mélange gazeux. Les deux hypothèses suivantes (souvent implicites dans les modélisations du séchage) sont donc supposées satisfaites :

- H1. la pression du mélange gazeux air sec plus vapeur d'eau reste constamment égale à la pression atmosphérique à l'échelle de temps où s'effectue le séchage ($P_e^a \gg 1$) :

$$p_g = p_{atm} \quad (II.3.48)$$

- H2. le transport de l'eau sous sa forme vapeur s'effectue essentiellement par diffusion gazeuse :

$$P_e^v \ll 1 \quad (II.3.49)$$

L'hypothèse d'une pression de gaz constante permet d'identifier dans l'équation (II.3.19) d'équilibre thermodynamique de l'eau la pression atmosphérique avec la pression du mélange gazeux. Utilisant (II.3.40), le membre de droite de l'équation (II.3.19) fait alors apparaître la pression capillaire. La loi de Kelvin-Laplace qui décrit l'équilibre thermodynamique de l'eau sous forme liquide et vapeur dans le cas d'un mélange gazeux à pression atmosphérique est alors obtenue :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} = -p_c(S_w) \quad (II.3.50)$$

D'après cette dernière équation, la pression partielle de vapeur d'eau s'exprime à partir de la saturation en eau liquide sous la forme :

$$p_v = p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \quad (II.3.51)$$

De plus, la deuxième hypothèse conduit à une expression du flux de vapeur d'eau identique à l'expression donnée par (II.3.47). Compte tenue de l'hypothèse H1 et des équations (II.3.10),

(II.3.12) et (II.3.51), cette expression purement diffusive du flux de vapeur d'eau se réécrit sous la forme :

$$\mathbf{w}_v = \left(\frac{M_v}{RT} \right)^2 D_{va} f(\phi, S_w) \frac{p'_c(S_w)}{\rho_w} p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \text{grad } S_w \quad (\text{II.3.52})$$

où $D_{va} = d_{va}/p_{atm}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à pression atmosphérique.

Le mouvement de l'eau sous forme liquide reste donné par l'équation (II.3.37). L'hypothèse H1 et l'équation (II.3.40) conduisent alors à une expression du flux massique d'eau liquide sous la forme :

$$\mathbf{w}_w = \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) p'_c(S_w) \text{grad } S_w \quad (\text{II.3.53})$$

D'autre part, additionnant les équations de conservation de la masse d'eau sous formes liquide et gazeuse dans (II.3.7) et utilisant (II.3.8), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_v (1 - S_w)) = -\text{div } \mathbf{w}_w - \text{div } \mathbf{w}_v \quad (\text{II.3.54})$$

Dans le cas d'un séchage, une condition suffisante permettant de négliger le deuxième terme du membre de gauche de (II.3.54) devant le premier terme est donnée dans [MCE99] sous la forme :

$$M^e = (1 - S_w^b) \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 p_{vs} \sup_{S_w \in (S_w^b, S_w^{ini})} |p'_c(S_w)| \ll 1 \quad (\text{II.3.55})$$

où S_w^{ini} et S_w^b représentent respectivement les saturations en eau liquide au départ et à la fin du séchage. Cette condition sera vérifiée dans le chapitre II.5 pour les matériaux cimentaires d'étude. Elle permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) = -\text{div } \mathbf{w}_w - \text{div } \mathbf{w}_v \quad (\text{II.3.56})$$

Finalement, partant de la relation (II.3.56) et utilisant les expressions (II.3.52) et (II.3.53), les transferts d'humidité à pression de gaz constante peuvent être modélisés par l'équation de diffusion non-linéaire suivante :

$$\frac{\partial S_w}{\partial t} - \text{div} [D(S_w) \text{grad } S_w] = 0 \quad (\text{II.3.57})$$

avec,

$$D(S_w) = -\frac{p'_c(S_w)}{\phi} \left[\frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) + \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 D_{va} f(\phi, S_w) p_{vs} \exp \left[- \frac{M_v}{RT \rho_w} p_c(S_w) \right] \right] \quad (\text{II.3.58})$$

Le coefficient de diffusion ainsi mis en évidence s'écrit comme la somme de deux termes, associant les modes de transport de l'humidité. Le premier terme est relatif au transport darcéen d'humidité sous forme liquide alors que le second est relatif au transport diffusif d'humidité sous forme gazeuse. Dans cette modélisation à pression de gaz constante, ces deux modes de

transport sont de fait nécessairement liés et actifs simultanément.

La modélisation des transferts d'humidité dans les matériaux poreux cimentaires à partir d'une équation de diffusion non-linéaire est utilisée par de nombreux auteurs (voir par exemple [BN72, Dai86, Ack88, KPF92, XBJ94]). Cette équation peut être écrite soit en terme de saturation en eau liquide comme c'est le cas pour (II.3.57), soit en terme de teneur en eau massique ω à partir de (II.3.6), soit enfin en terme de pression de vapeur d'eau ou d'humidité relative lorsque la pression du mélange gazeux est constante. Ce type de modélisation est attrayant car il permet d'identifier un coefficient global de diffusion hydrique à partir des résultats expérimentaux accessibles, qu'ils soient sous forme de perte de poids (voir [BB94, PBC98]) ou de profils en humidité ou teneur en eau (voir [Sak83, Dai86, PBC98, XBMJ94, XZA95]). Un autre intérêt de l'équation de diffusion réside dans sa simplicité qui autorise l'étude de couplages avec d'autres phénomènes (effets mécaniques, présence d'espèces chimiques en phase liquide...).

L'inconvénient de cette modélisation est par contre lié au fait qu'elle ne fait qu'entériner des hypothèses sans donner les moyens de les vérifier expérimentalement. D'autre part, le coefficient de diffusion mesuré expérimentalement regroupe différents modes de transport de l'humidité. Il est alors impossible de dire dans quelles proportions chaque mode de transport contribue au séchage.

Chapitre II.4

Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations

Le chapitre II.5 confronte les résultats numériques des modélisations introduites dans le chapitre précédent à des résultats expérimentaux mesurés au cours du séchage de matériaux cimentaires. Comme préalable à cette comparaison, ce chapitre décrit les expériences de transferts hydriques modélisées et la mise en œuvre numérique des différentes modélisations. Les expériences sont des séchages isothermes d'éprouvettes cylindriques en pâte de ciment et béton. Le transfert d'humidité n'est engendré que par la différence d'humidité entre le bord et le cœur du matériau. Les propriétés des matériaux d'étude (porosité, courbe de pression capillaire ou isotherme) sont détaillées. La perméabilité intrinsèque des bétons et des pâtes de ciment est considérée inconnue et sera déterminée dans le chapitre suivant. Ce chapitre présente aussi les paramètres de transferts de masse retenus pour la modélisation (perméabilités relatives à l'eau et au gaz et facteur de résistance à la diffusion ou tortuosité). La méthode des volumes finis est celle retenue pour la résolution numérique des différentes modélisations. Sa mise en œuvre dans le cas le plus complexe de la modélisation complète et de l'équation de diffusion est détaillée.

II.4.1 Propriétés des matériaux d'étude

Les matériaux visés par la présente étude sont deux pâtes de ciment CO et CH et deux bétons BO et BH. Ces matériaux ont été fabriqués à partir de ciment CPA 55 HTS du Teil. Les formulations en "O" désignent des matériaux ordinaires et celles en "H" des matériaux à très hautes performances. Les formulations et les caractéristiques des composants anhydres de ces matériaux sont données en annexe X de [BB94]. Le rapport eau sur ciment (E/C) de ces matériaux est présenté dans le tableau II.4.1.

L'isotherme d'adsorption ou de désorption d'eau caractérise les états d'équilibre hydriques d'un matériau. Sa connaissance est essentielle à la modélisation des transferts d'eau car elle

TAB. II.4.1 – Rapport E/C des matériaux utilisés.

matériaux	BO	BH	CO	CH
rapport E/C	0.487	0.267	0.348	0.196

permet l'identification de la relation d'état entre la pression capillaire et la saturation en eau liquide. Les isothermes des matériaux cimentaires étudiés sont déterminées expérimentalement dans [BB94] page 293 par des pesées successives sur des petits échantillons (pour les bétons) voire des broyats (pour les pâtes de ciment). Ces expériences caractérisent un certain nombre de points d'équilibre hydrique du matériau repérés par une humidité relative (h_r) et une teneur en eau massique (ω). Chaque point de l'isotherme peut être transformée en un point de la courbe de pression capillaire-saturation en eau liquide à l'aide des modifications suivantes (voir [Las94, Cou95]) :

1. la teneur en eau massique est transformée en une saturation en eau liquide à l'aide des relations (II.3.4) et (II.3.6) qui impliquent :

$$\omega = \frac{\rho_w}{\rho_s} \phi S_w \quad (\text{II.4.1})$$

avec ρ_s masse volumique apparente du matériau sec.

2. La courbe de sorption est mesurée dans une ambiance à pression atmosphérique. Les points d'équilibre de cette courbe correspondent donc à une pression de gaz égale à la pression atmosphérique. L'humidité relative de ces points peut ainsi être transformée en une pression capillaire par la loi de Kelvin-Laplace (II.3.50) et la définition (II.3.20) de l'humidité relative :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r = -p_c \quad (\text{II.4.2})$$

Le passage d'une isotherme sous la forme (h_r, ω) à la relation pression capillaire-saturation nécessite donc la connaissance de la porosité volumique totale et de la masse volumique apparente de chacun des matériaux. La porosité est donnée dans [BB94] page 341. La valeur utilisée dans (II.4.1) correspond à toute la gamme de pores du matériau et a été calculée à partir des isothermes et d'une mesure de porosimétrie au mercure. C'est aussi cette valeur de la porosité qui est prise en compte dans la modélisation car tous les pores du matériau sont susceptibles de participer aux transferts de masse sous formes gazeuse et liquide. Les valeurs de la masse volumique apparente utilisées dans (II.4.1) ont été estimées à partir des masses à sec et des volumes des différents échantillons ayant servis au calcul de l'isotherme. L'ensemble des porosités et masses volumiques retenues sont regroupées dans le tableau II.4.2.

Les points de la relation pression capillaire-saturation déduits de l'isotherme de désorption et des transformations (II.4.1) et (II.4.2) sont représentés sur la figure II.4.1. Afin d'éviter tout risque de détérioration, les échantillons utilisés pour la mesure de l'isotherme étaient

TAB. II.4.2 – Porosité et masse volumique des matériaux utilisés.

matériaux	BO	BH	CO	CH
porosité totale (m^3/m^3)	0.122	0.082	0.303	0.204
masse volumique apparente à sec (kg/m^3)	2286	2385	1717	2086

conservés dans une ambiance à 100 % d'humidité relative sans immersion (voir [BB94] page 188). Comme il apparaît sur la figure II.4.1, ces conditions n'assurent pas une saturation complète du matériau par l'eau liquide.

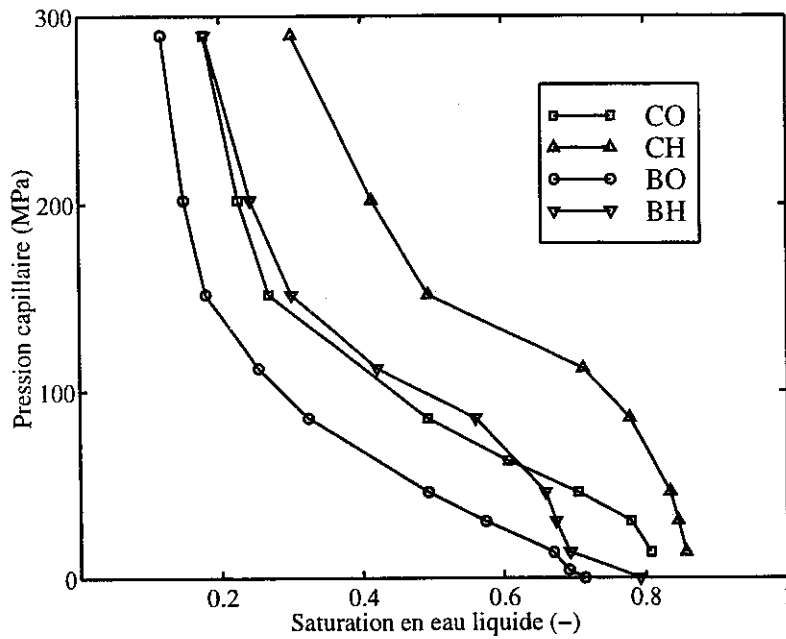


FIG. II.4.1 – Valeurs expérimentales de la pression capillaire-saturation pour les matériaux BO, BH, CO et CH.

Afin d'exprimer la pression capillaire comme une fonction continue et régulière de la saturation en eau liquide, une courbe a été calée sur les points de la figure II.4.1 pour chaque matériau. La fonction continue et régulière utilisée permet aussi, dans la section suivante, une estimation des perméabilités relatives à l'eau et au gaz en fonction de la saturation en eau liquide. La famille de fonctions utilisées pour la restitution des données précédentes est à deux paramètres a et b et est définie par :

$$p_c(S_w) = a (S_w^{-b} - 1)^{1-1/b} \quad (\text{II.4.3})$$

Cette famille de fonctions correspond à celle introduite par Van Genuchten [vG80] sous la

forme :

$$\frac{\phi_w - \phi_w^r}{\phi_w^s - \phi_w^r} = \left(\frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right)^m \quad (\text{II.4.4})$$

où ϕ_w^r et ϕ_w^s sont respectivement les teneurs en eau liquide volumique résiduelle et à saturation, h est la succion capillaire exprimée en hauteur d'eau (m) et α , m et n sont les trois paramètres du calage. Les auteurs qui utilisent cette relation font souvent l'hypothèse suivante sur les paramètres m et n de (II.4.4) :

$$m = 1 - 1/n \quad (\text{II.4.5})$$

Cette relation permet par la suite de nombreuses simplifications pour l'obtention des expressions des perméabilités relatives. Sous cette hypothèse, les expressions (II.4.3) et (II.4.4) sont équivalentes avec les identifications :

$$\phi_w^r = 0, \quad \phi_w^s = \phi, \quad b = 1/m, \quad a = -\frac{1}{\alpha \rho_w g}$$

où g est l'accélération normale de la pesanteur à la surface de la terre.

La technique pour trouver les paramètres optimums de (II.4.3) est détaillée en annexe E de [MCE99]. Cette méthode consiste à minimiser l'écart quadratique entre la fonction (II.4.3) et les points expérimentaux de la figure II.4.1. Les valeurs des paramètres a et b obtenues pour les différents matériaux sont résumées dans le tableau II.4.3.

TAB. II.4.3 – Paramètres de la relation pression capillaire-saturation (II.4.3).

matériaux	BO	BH	CO	CH
paramètre a (Mpa)	18.6237	46.9364	37.5479	96.2837
paramètre b (–)	2.2748	2.0601	2.1684	1.9540

Les courbes issues de ces calages sont présentées sur les figures II.4.2 pour les bétons et II.4.3 les pâtes de ciment. L'optimisation a été effectuée sans prendre en compte les points obtenus aux fortes humidités relatives. En effet, à ces fortes humidités relatives, donc aux faibles pressions capillaires, les matériaux ne sont pas entièrement saturés ce qui ne peut pas être rendu par l'expression (II.4.3). De plus, aux très hautes humidités relatives, les échantillons sont dans un état hydrique très instable et de fait très sensibles à des faibles variations d'humidité relative et de température. Les mesures des teneurs en eau à ces fortes humidités relatives peuvent donc être jugées insuffisamment fiables pour le calage.

Les relations pression capillaire-saturation présentées sur les figures II.4.2 et II.4.3 sont données pour une température de 23° C. Elles peuvent cependant encore être considérées utilisables à la température de 20° C à laquelle sont réalisés les essais modélisés dans la suite.

La perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires constitue aussi une propriété importante et essentielle à la modélisation. La détermination directe de sa valeur fait appel à une

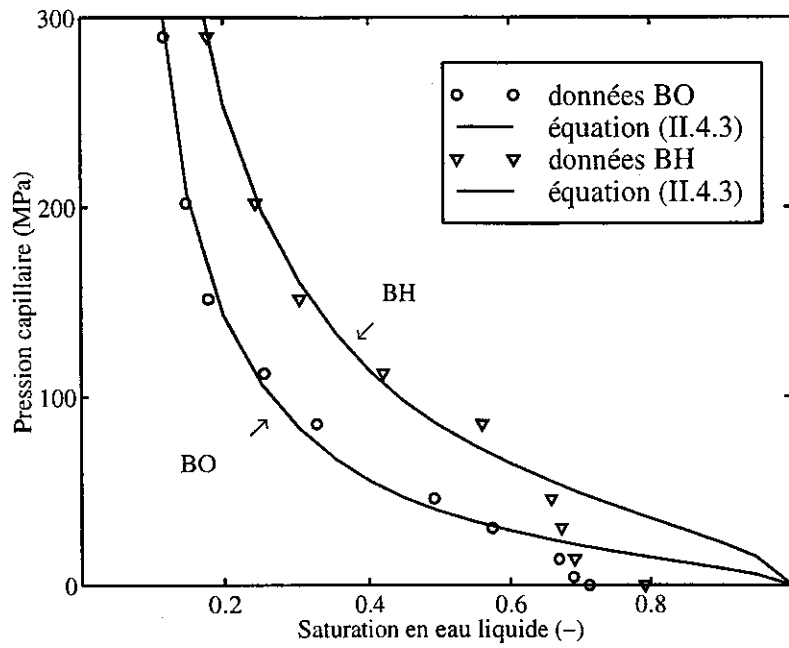


FIG. II.4.2 – Relation pression capillaire-saturation pour BO et BH.

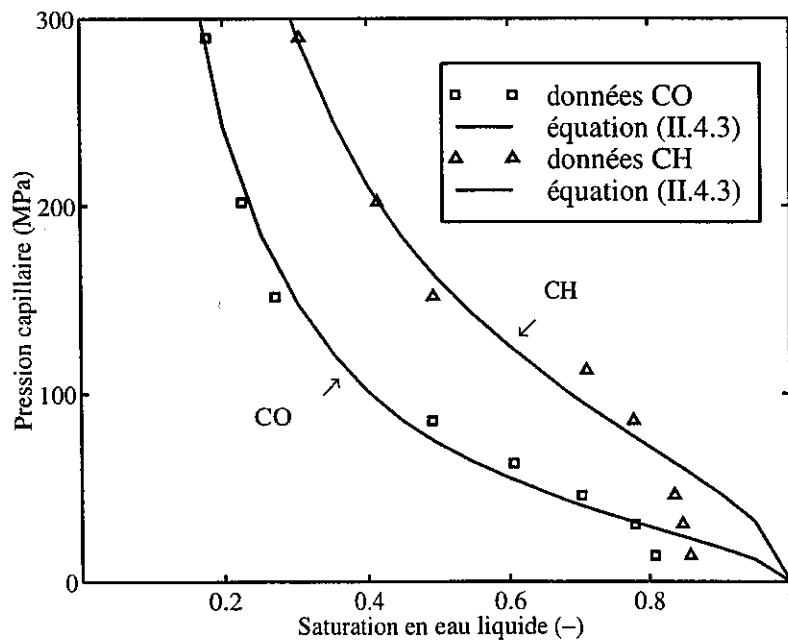


FIG. II.4.3 – Relation pression capillaire-saturation pour CO et CH.

mesure au moyen d'un perméamètre. Cette expérience consiste tout d'abord à saturer une éprouvette cylindrique par un fluide, puis à mesurer le débit de fluide traversant l'échantillon pendant un temps donné. Les mesures de perméabilité avec de l'eau liquide sont délicates à réaliser pour certains matériaux cimentaires peu perméables. Cela est par exemple le cas du matériau BO testé ici (*a priori* le plus perméable des quatre matériaux), pour lequel la saturation préalable à la mesure n'a pu être obtenue en douze jours d'essai avec une pression maximale d'eau de 10 MPa.

La perméabilité k étant une propriété intrinsèque du milieu poreux, une idée naturelle consiste à déterminer sa valeur à l'aide de mesures de filtration effectuées au gaz. L'évaluation d'une perméabilité intrinsèque est alors possible et conduit dans le cas du matériau BO à des valeurs de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-17} m². Ces ordres de grandeurs auraient dû impliquer des vitesses de filtration de l'eau liquide importantes dans l'expérience précédente et la saturation de l'échantillon en un temps raisonnable. De fait, contrairement au gaz, des forces physiques s'exercent entre les molécules d'eau liquide et la matrice cimentaire. Ces forces, de courtes portées, réduisent de manière significative la vitesse de l'écoulement liquide près des parois solides de l'espace poreux. Cet effet peut alors être pris en compte par l'intermédiaire d'une perméabilité "effective" à l'eau liquide k , de valeur nettement plus basse que la perméabilité intrinsèque mesurée à l'aide d'un perméamètre à gaz. Cette différence de valeur est aussi constatée par Ollivier [Oll90] et s'estompe pour des matériaux de plus en plus perméables.

Dans le cas des matériaux cimentaires, le paramètre important est la perméabilité "effective" à l'eau. C'est en effet la phase liquide qui influe sur la durée de vie des ouvrages, en conditionnant notamment les transports d'agents agressifs dans le béton. De fait, ce paramètre constitue un indicateur de durabilité pour les structures du Génie civil. Dans le but de déterminer cet indicateur pour les matériaux d'étude, mais ne disposant pas de valeur de la perméabilité intrinsèque mesurée avec un gaz pour l'ensemble de ces matériaux, il a été choisi de garder dans la modélisation la même valeur k de la perméabilité intrinsèque pour les lois de Darcy du liquide et du gaz. La perméabilité k est alors le paramètre qui va être identifié en comparant des pertes en poids expérimentales durant un séchage avec celles prédites à partir de la modélisation. La valeur de k ainsi déterminée constituera une surévaluation de la perméabilité "effective" à l'eau liquide. La perméabilité intrinsèque k apparaît alors comme un bon indicateur de durabilité puisque par exemple elle réduira le temps de transport par convection des ions chlorures jusqu'aux armatures métalliques d'une structure.

II.4.2 Expérience de séchage isotherme

Les expériences modélisées dans le chapitre suivant ont été réalisées au L.C.P.C et sont entièrement décrites dans [BB94]. Il s'agit des séchages isothermes des différents matériaux d'étude. Le dispositif expérimental est représenté de façon simplifiée sur la figure II.4.4. Des éprouvettes cylindriques de 16 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur sont placées dans une étuve. L'humidité relative au sein de cette étuve est contrôlée par une solution saline. Dans le cas présent, une humidité de 50 % était assurée au cours de l'expérience.

La température de l'expérience est constante et fixée à 20° C. Enfin, la pression de gaz au sein de l'étuve est considérée égale à la pression atmosphérique.

Les contours des éprouvettes sont protégés des transferts hydriques par du papier d'aluminium. Il est alors supposé que les transferts de masse ne s'effectuent que dans la direction de l'axe de l'éprouvette (*i.e.* le séchage est unidirectionnel). Des pesées ainsi que des mesures de gammadensimétrie ont été réalisées à différents temps afin de caractériser l'état hydrique des matériaux à ces instants. Ces données sont utilisées par la suite comme points de comparaison avec la modélisation.

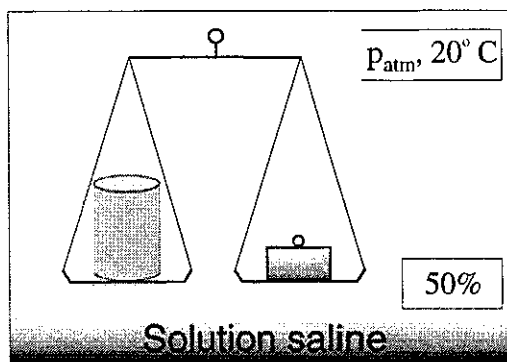


FIG. II.4.4 – *Expérience de séchage isotherme.*

L'hypothèse d'un séchage isotherme en dépit de la forte quantité d'eau susceptible de s'évaporer est vérifiée en annexe C. Dès lors, le séchage n'est associé qu'à la différence d'humidité relative et éventuellement de pression de gaz entre l'atmosphère environnant l'échantillon et son état gazeux interne. Le déséquilibre initial en humidité relative entraîne la diffusion gazeuse de la vapeur d'eau et de l'air sec. Ce processus de diffusion rompt l'équilibre thermodynamique initialement présent dans le matériau et provoque ainsi une évaporation au sein du milieu poreux. La pression de la phase liquide présente alors des gradients importants entre le bord du matériau et son cœur, qui génèrent un mouvement d'eau sous forme liquide. Le processus de séchage est terminé quand les déséquilibres en humidité relative et pression de gaz entre l'intérieur et l'extérieur du matériau se sont annulés.

II.4.2.1 Les conditions initiales

Après leur fabrication, les éprouvettes sont protégées des échanges avec l'extérieur pendant 2 ans. A l'issue de cette période, la réaction d'hydratation est terminée et le matériau a atteint un équilibre hydrique. L'humidité relative au sein du matériau est alors uniforme, et sa valeur (notée h_r^i) est donnée par les courbes décrivant l'autodessiccation du matériau ([BB94] page 214, [BBMLC99]). Les valeurs initiales de l'humidité relative et de la masse de chacun des matériaux testés sont regroupées dans le tableau II.4.4.

La deuxième condition initiale porte sur la pression totale de gaz au départ du séchage (notée p_g^i). Cette dernière est supposée uniforme dans les matériaux et égale à la pression

atmosphérique (*i.e.* $p_g^i = p_{atm}$).

TAB. II.4.4 – Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences.

matériaux	BO	BH	CO	CH
humidité relative interne (%)	0.90	0.65	0.85	0.75
masse (kg)	4.9076	5.0436	4.1954	4.6647

Les deux conditions initiales précédentes sont équivalentes à donner les pressions de vapeur d'eau et d'air sec dans l'éprouvette au début de l'expérience de séchage :

$$\begin{cases} h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} = h_r^i \\ p_g = p_v + p_a = p_g^i \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} p_v = h_r^i p_{vs} = p_v^i \\ p_a = p_g^i - p_v^i = p_a^i \end{cases} \quad (\text{II.4.6})$$

avec p_{vs} pression de vapeur saturante pour un liquide à la pression atmosphérique (sa valeur en fonction de la température est donnée en annexe C de [MCE99]). Enfin, l'état hydrique initial du matériau étant un équilibre thermodynamique à pression atmosphérique, la saturation initiale en eau des éprouvettes (notée S_w^i) est calculée à partir de la loi de Kelvin-Laplace (II.4.2) :

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r^i = -p_c(S_w^i) \quad (\text{II.4.7})$$

L'expression (II.4.3) de la pression capillaire en fonction de la saturation et les valeurs des paramètres a et b issues du tableau II.4.3 fournissent alors la valeur de S_w^i .

II.4.2.2 Les conditions aux limites

Au temps zéro, les éprouvettes sont disposées dans une étuve à humidité relative contrôlée. Les conditions aux limites imposées aux surfaces planes de l'éprouvette sont une humidité relative $h_r = h_r^b = 0.5$ et une pression totale de gaz $p_g = p_g^b = p_{atm}$. Comme pour les conditions initiales, ces deux conditions sont équivalentes à imposer les pressions de vapeur d'eau et d'air sec :

$$\begin{cases} h_r = \frac{p_v}{p_{vs}} = h_r^b \\ p_g = p_{atm} = p_g^b \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} p_v = h_r^b p_{vs} = p_v^b \\ p_a = p_g^b - p_v^b = p_a^b \end{cases} \quad (\text{II.4.8})$$

L'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et gazeuse est supposé vérifié au bord du matériau. De même que pour la condition initiale, cette hypothèse autorise avec les équations (II.4.2) et (II.4.3) le calcul de la saturation en eau liquide au bord de l'éprouvette S_w^b à partir de la relation

$$\rho_w \frac{RT}{M_v} \ln h_r^b = -p_c(S_w^b) \quad (\text{II.4.9})$$

Les conditions aux limites et initiales sont résumées sur la figure II.4.5.

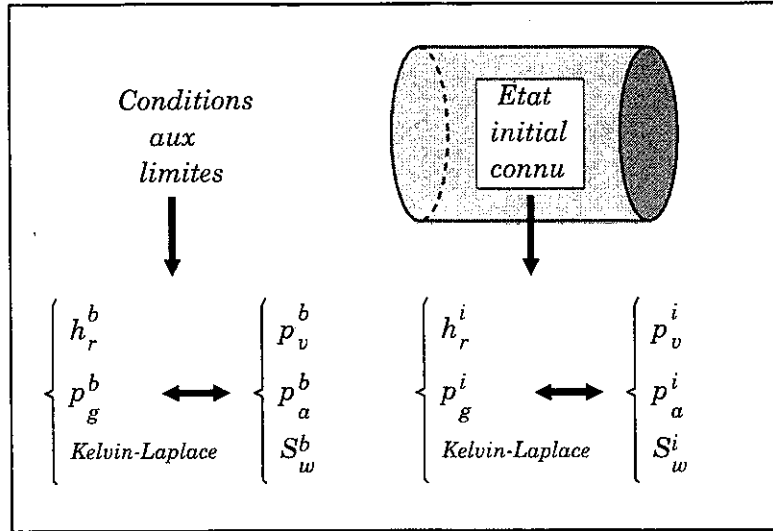


FIG. II.4.5 – Conditions aux limites et initiales.

II.4.3 Paramètres de transfert de masse

II.4.3.1 Perméabilités relatives à l'eau et au gaz

Van Genuchten [vG80] décrit les modèles de Burdine et de Mualem qui prédisent la perméabilité relative à l'eau en fonction de la teneur en eau liquide à partir d'une expression sous forme intégrale. Ces intégrales font intervenir l'expression de la succion capillaire en fonction la teneur en eau. Pour certaines fonctions particulières reliant la succion capillaire à la teneur en eau, les intégrales intervenant dans les modèles de Burdine et de Mualem peuvent être calculées et conduisent à des expressions analytiques de la perméabilité relative à l'eau. C'est le cas de la fonction (II.4.4), sous l'hypothèse (II.4.5), utilisée par van Genuchten [vG80] dans le modèle de Mualem. Ce dernier montre ainsi que la perméabilité relative à l'eau peut être estimée par :

$$k_{rl}(S_w) = \sqrt{S_w} \left(1 - (1 - S_w^{1/m})^m \right)^2 \quad (\text{II.4.10})$$

L'expression (II.4.10) était à l'origine utilisée pour les sols. Savage et Janssen [SJ97] ont montré qu'elle peut aussi s'appliquer aux matériaux à base de ciment.

Parker *et al.* proposent dans [PLK87] une expression de la perméabilité relative au gaz basée sur une extension du modèle de Mualem à la phase non mouillante [LvGN89] :

$$k_{rg}(S_w) = \sqrt{S_g} (1 - S_w^{1/m})^{2m} \quad (\text{II.4.11})$$

Les courbes des perméabilités relatives à l'eau et au gaz obtenues respectivement à l'aide des expressions (II.4.10) et (II.4.11) et des paramètres issus du tableau II.4.3 sont représentées sur les figures II.4.6 pour les bétons et II.4.7 pour les pâtes de ciment. Ces figures mettent en évidence un comportement presque linéaire de la perméabilité relative au gaz en fonction

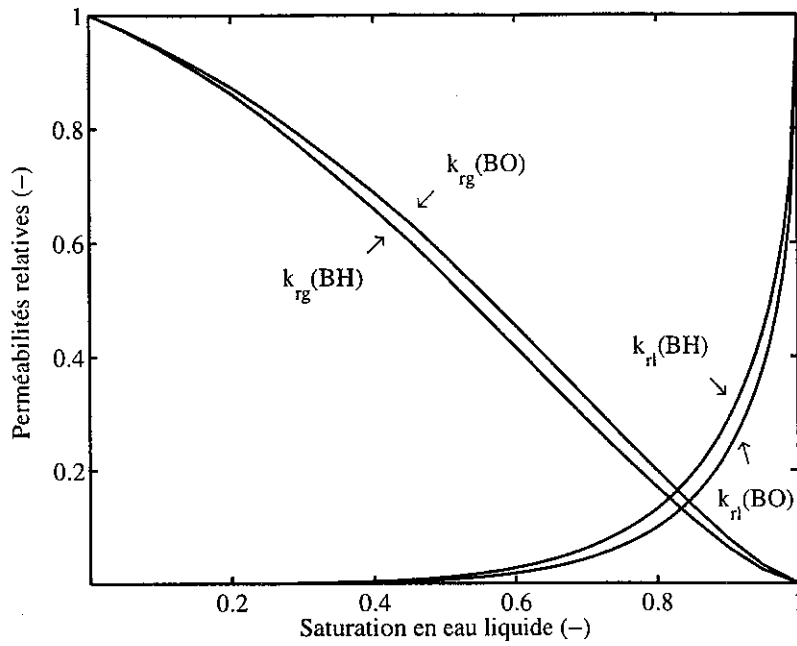


FIG. II.4.6 – Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour BO et BH.

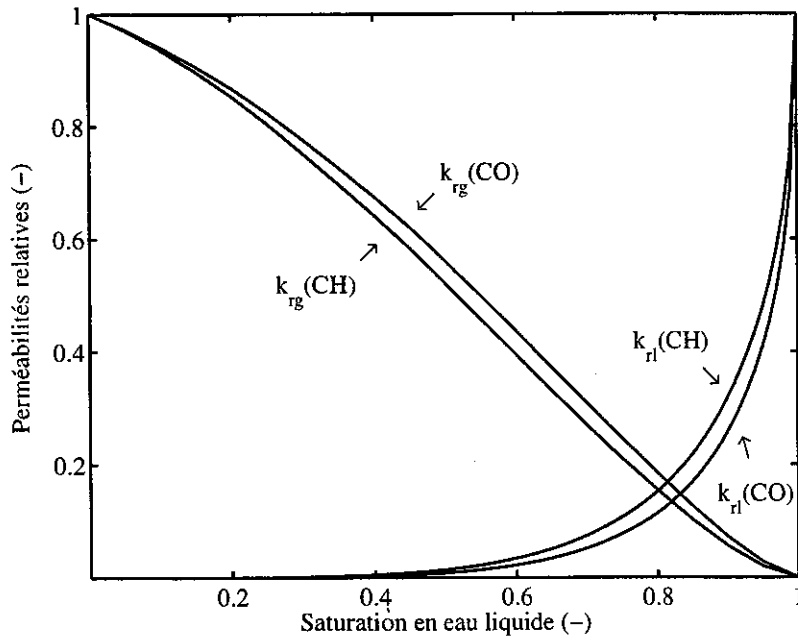


FIG. II.4.7 – Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour CO et CH.

de la saturation en eau liquide pour chaque matériau. En revanche, la perméabilité relative à l'eau varie de façon fortement non-linéaire. En particulier, l'annulation de cette dernière pour une saturation d'environ 0.4 montre que les mouvements d'eau liquide deviennent inopérants en dessous de ce seuil. La saturation limite de 0.4 peut ainsi être interprétée comme la valeur de la saturation en eau liquide à partir de laquelle la phase liquide devient discontinue dans le milieu poreux. En dessous de ce seuil, les mouvements d'eau liquide ne peuvent s'opérer qu'à partir d'évaporation-condensation entre des îlots liquides.

II.4.3.2 Facteur de résistance à la diffusion

L'équation (II.3.36) et l'expression de la vitesse molaire moyenne du gaz conduisent à la formulation du flux molaire de diffusion du constituant gazeux i sous la forme :

$$\phi_g c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g) = - f(\phi, S_w) D_{va}(p_g, T) c_g \text{grad } C_i. \quad (\text{II.4.12})$$

Le coefficient $f D_{va}$ intervenant dans cette équation est le produit du coefficient de diffusion hors milieu poreux et du facteur de résistance à la diffusion. Il peut être qualifié de coefficient de diffusion macroscopique ou homogénéisé des constituants gazeux dans le milieu poreux. Un facteur de tortuosité est alors usuellement introduit par (voir par exemple Philip [PV57, Phi58]) :

$$D_{macro} = D_{va} f = D_{va} \tau \phi_g \quad (\text{II.4.13})$$

Le facteur de résistance à la diffusion f s'exprime alors à partir de la réduction d'espace offert au gaz pour diffuser ϕ_g et d'un facteur dit de tortuosité τ qui traduit l'allongement du chemin à parcourir par le gaz pour traverser le milieu poreux. Dans le cas d'un milieu poreux saturé, la forme de la loi (II.4.13) est démontrée à partir des méthodes de prise de moyenne sur un volume élémentaire dans [BB91] et [DL98].

Différentes expressions de la tortuosité et donc du facteur de résistance f sont données dans la littérature. Dans le cas de milieux poreux saturés par un fluide et constitués d'inclusions sphériques solides, Dormieux et Lemarchand proposent deux expressions analytiques de ces coefficients à partir des méthodes d'estimation en matériaux hétérogènes [DL98]. Dans leur première approche, le facteur f et la tortuosité sont obtenus à partir de l'estimation dite de Mori-Tanaka sous la forme :

$$f(\phi) = \frac{2\phi}{3-\phi}, \quad \tau(\phi) = \frac{2}{3-\phi}. \quad (\text{II.4.14})$$

Dormieux et Lemarchand montrent par ailleurs que ces estimations sont semblables à celles calculées à partir des méthodes d'homogénéisation périodique dans le cas d'une inclusion sphérique ou cubique. La deuxième expression proposée par ces auteurs est obtenue à partir d'un schéma différentiel sous la forme :

$$f(\phi) = \phi^{3/2}, \quad \tau(\phi) = \phi^{1/2}. \quad (\text{II.4.15})$$

Les expressions proposées par Millington [Mil59] sont souvent utilisées pour décrire la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux. Cet auteur utilise des considérations sur la distribution

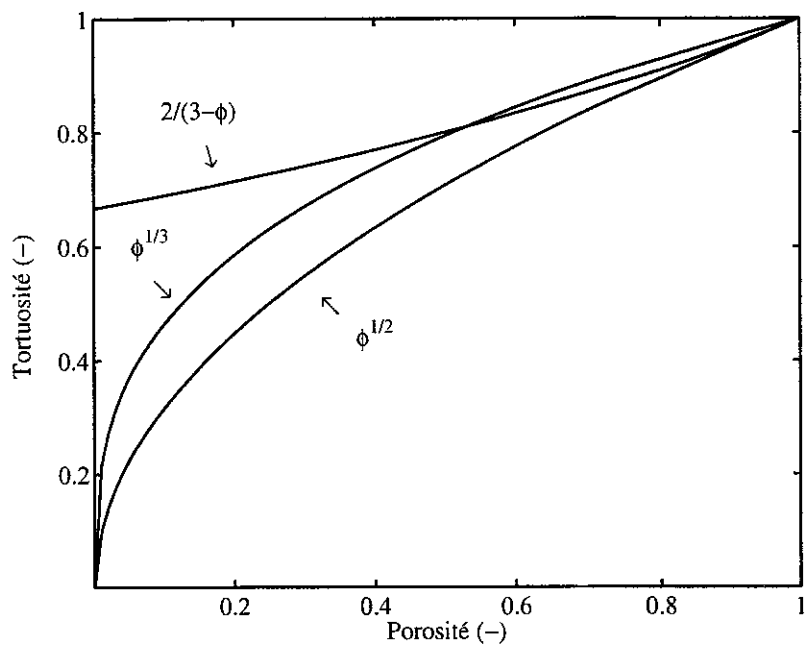


FIG. II.4.8 – Facteur de tortuosité pour un milieu poreux saturé.

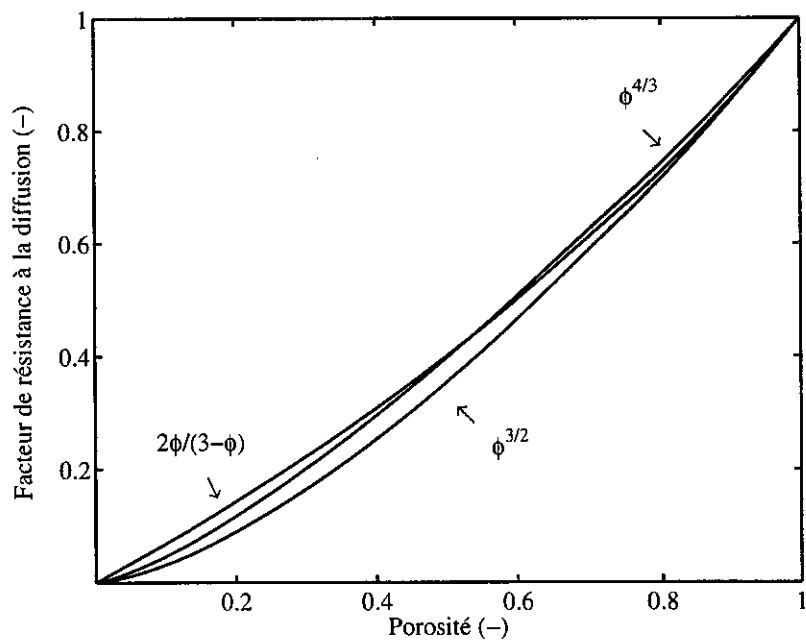


FIG. II.4.9 – Facteur de résistance à la diffusion pour un milieu poreux saturé.

de pores sphériques dans un plan du milieu poreux et l'interaction de deux plans adjacents pour montrer :

$$f(\phi) = \phi^{4/3}, \quad \tau(\phi) = \phi^{1/3}. \quad (\text{II.4.16})$$

Les différentes expressions du facteur de résistance à la diffusion et de la tortuosité données par les expressions (II.4.14), (II.4.15) et (II.4.16) sont comparées sur les figures II.4.8 et II.4.9.

Millington [Mil59] étend ses résultats au cas où le milieu poreux n'est que partiellement saturé par la phase gazeuse sous la forme :

$$f(\phi, S_w) = \phi_g^{4/3} (1 - S_w)^2 = \phi^{4/3} (1 - S_w)^{10/3}, \quad \tau(\phi, S_w) = \phi^{1/3} (1 - S_w)^{7/3}. \quad (\text{II.4.17})$$

Cette expression est reprise par de nombreux auteurs (Baver et Gardner [BGG72] page 245, Bénét [Bén81] page 108, Sleep et Sykes [SS89], Adenekan et al. [APP93], Simunek et Suarez [SS94]). La résolution numérique des modèles de transfert hydrique présentés dans le chapitre II.3 autorise le choix de la fonction à utiliser pour le facteur de résistance à la diffusion. L'expression (II.4.17) donnée pour un milieu partiellement saturé est adoptée dans la suite de ce document.

II.4.4 Méthode de résolution numérique

II.4.4.1 Introduction

Différentes méthodes de résolution numérique sont envisageables pour résoudre les modèles de transfert hydrique isotherme présentés dans le chapitre II.3 : éléments finis, différences finies et volumes finis. Le choix des inconnues et des équations principales est aussi différent suivant les auteurs. La méthode des éléments finis est utilisée par Crausse [Cra83], Degiovanni et Moyne [AMD88, Moy87] et Malinsky [Mal99] dans le code de calcul CESAR-LCPC [Hum89]. Ces auteurs prennent en compte des effets thermiques dans leur modélisation. Crausse met en œuvre la méthode des éléments finis sur un système à deux équations en teneur en eau et température (la pression de gaz est supposée constante). Degiovanni et Moyne utilisent comme inconnues la teneur en eau, la pression totale de gaz et la température alors que Malinsky travail avec les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec et la température. Citons aussi les travaux de Nicolas [Nic92] qui utilise une approche mixte volumes finis et éléments finis. Ces inconnues sont la température et les masses volumiques apparentes de l'air sec, de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. Nicolas discrétise par éléments finis les termes de transport liés à la température et par volumes finis les termes liés au transport de masse. Daïan résout une équation de diffusion non-linéaire en humidité relative par une méthode de différence finis ([Dai86] page 287). Sur un maillage unidimensionnel régulier et avec une approximation conservative des flux, cette méthode est équivalente à la méthode de volumes finis. De part sa propriété de conservativité des flux entre deux éléments voisins d'un maillage, la méthode des volumes finis s'adapte bien aux équations de conservation non-linéaires. Cette méthode est ainsi utilisée par Perré en une et deux dimensions d'espace [Per92, PD90]. Elle est aussi employée par Adenekan et al. [APP93], où les auteurs utilisent un schéma décentré amont pour approcher les termes de transport darcéen de leur modèle. La méthode des

volumes finis est donc retenue dans cette partie pour modéliser les transferts d'humidité en milieu poreux. Sa mise en œuvre pour la résolution approchée de la modélisation complète de la section II.3.3.6 est détaillée dans la partie suivante.

II.4.4.2 Cas de la modélisation complète

Le problème à résoudre est donné dans la partie II.3.3.6. Il faut alors choisir parmi les nombreuses inconnues et équations du modèle complet, les mieux adaptées à la résolution. En ce qui concerne les équations à discrétiser, les trois équations de conservation de la masse (II.3.7) pour lesquelles la méthode des volumes finis est parfaitement adaptée sont utilisées. Les variables retenues sont alors les inconnues qui interviennent dans ces équations : la saturation en eau (S_w), le terme d'échange liquide-vapeur ($\mu_{l \rightarrow g}^w$) et les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec (p_v et p_a). Ces pressions partielles sont préférées aux masses volumiques car elles permettent un calcul direct de la pression de gaz p_g et des fractions molaires C_i . Les vitesses massiques des gaz (II.3.38, II.3.39) et de l'eau liquide (II.3.37) s'expriment alors assez simplement en fonction de ces quatre inconnues. En particulier, la pression d'eau liquide intervenant dans la vitesse massique de l'eau liquide se réécrit en fonction des inconnues S_w , p_v et p_a à partir de la relation (II.3.40). L'équation manquante est alors donnée par la relation (II.3.16) qui décrit l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

Le système d'inconnues S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$ à résoudre est donc donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \text{div } \mathbf{w}_w = - \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \phi \frac{M_v}{RT} \frac{\partial}{\partial t} (p_v(1 - S_w)) + \text{div } \mathbf{w}_v = + \mu_{l \rightarrow g}^w \\ \phi \frac{M_a}{RT} \frac{\partial}{\partial t} (p_a(1 - S_w)) + \text{div } \mathbf{w}_a = 0 \\ \frac{RT}{M_v} d(\ln p_v) - \frac{1}{\rho_w} d(p_g - p_c(S_w)) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.4.18})$$

avec les vitesses massiques $\mathbf{w}_i$ données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{w}_v = - \frac{M_v}{RT} p_v \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - \frac{M_v}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } \frac{p_v}{p_g} \\ \mathbf{w}_a = - \frac{M_a}{RT} p_a \frac{k}{\eta_g} k_{rg}(S_w) \text{ grad } p_g - \frac{M_a}{RT} d_{va} f(\phi, S_w) \text{ grad } \frac{p_a}{p_g} \\ \mathbf{w}_w = - \rho_w \frac{k}{\eta_w} k_{rl}(S_w) \text{ grad } (p_g - p_c(S_w)) \end{array} \right. \quad (\text{II.4.19})$$

Le système d'équations (II.4.18) peut être réduit davantage. Par exemple, le terme d'échange liquide-vapeur disparaît par addition des deux premières équations de (II.4.18). Il est aussi possible d'exprimer la pression partielle d'air sec en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la saturation en eau liquide à partir de (II.3.19) et (II.3.40). Cependant, la résolution numérique complète du système (II.4.18) a été préférée car elle fait apparaître moins de

couplages par équation et donne un accès direct aux quatre variables S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$.

Les conditions initiales sont présentées dans la partie II.4.2.1. Elles permettent le calcul des valeurs initiales des pressions partielles d'air sec, de vapeur d'eau et de la saturation initiale en eau. Au temps zéro et pour tous les points du domaine unidimensionnel, ces conditions s'écrivent :

$$p_v = p_v^i, \quad p_a = p_a^i, \quad S_w = S_w^i. \quad (\text{II.4.20})$$

Les conditions aux limites sont présentées dans la partie II.4.2.2. Elles sont de type Dirichlet sur les pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau et la saturation en eau liquide. Aux deux extrémités du domaine unidimensionnel et pour tous les temps positifs, ces conditions s'écrivent :

$$p_v = p_v^b, \quad p_a = p_a^b, \quad S_w = S_w^b. \quad (\text{II.4.21})$$

La résolution du système (II.4.18) ne nécessite aucune condition aux limites sur le flux d'eau liquide. En effet, le système d'inconnues S_w , p_v et p_a obtenu en additionnant les deux premières équations de (II.4.18) est bien posé avec les trois conditions aux limites (II.4.21). Cependant, il n'est pas possible de déterminer individuellement les flux sortants d'eau sous formes liquide et gazeuse aux bords du milieu. Seul le flux global d'eau sortant du milieu est calculable, ou, de façon équivalente, le flux sortant d'eau liquide cumulé avec la quantité d'eau évaporée au bord.

Discrétisation par les volumes finis

La discrétisation du domaine de calcul unidimensionnel par un nombre fini de segment K_i (ou volumes de contrôle) est représentée sur la figure II.4.10. Les centres x_i des volumes de contrôle sont les points où sont localisées les inconnues S_w , p_v , p_a et $\mu_{l \rightarrow g}^w$. La demi longueur des volumes de contrôle aux extrémités du domaine permet de garder un pas constant entre les centres x_i . Les conditions aux limites sont imposées sur ces deux volumes de contrôles situés aux extrémités.

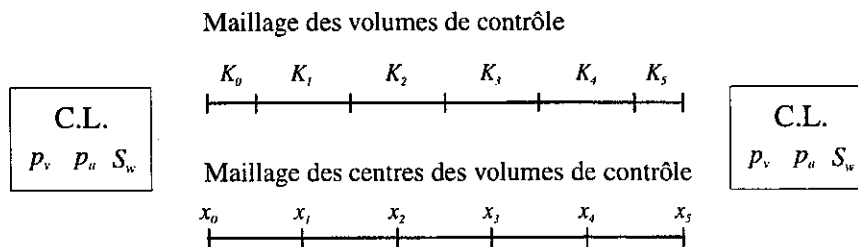


FIG. II.4.10 – Discrétisation spatiale 1D par volumes finis.

Les notations utilisées par la suite sont les mêmes que celles introduites dans la première partie de ce rapport et en particulier dans le chapitre I.4. Elles ne sont donc que brièvement

rappelées ici. Pour un volume de contrôle K , $m(K)$ représente la longueur de cet élément et $N(K)$ l'ensemble de ces voisins. Par exemple sur la figure II.4.10, l'ensemble des voisins de K_2 est $N(K_2) = \{K_1, K_3\}$ et $N(K_0) = \{K_1\}$. Pour un volume de contrôle K fixé, soit L un des éléments voisins ($L \in N(K)$) alors $d_{K,L} = |x_K - x_L|$ est la distance du centre de K au centre de L . Enfin, soit $\tau_{K,L}$ défini par $\tau_{K,L} = 1/d_{K,L}$. Par la suite le maillage est supposé constitué de $N + 1$ volumes de contrôle espacés par un pas constant (comme sur la figure II.4.10). Les volumes de contrôle situés aux bords du domaine sont numérotés 0 et N .

La discrétisation en temps est notée avec un exposant n . Le pas de temps, Δt , définit le temps $n + 1$ par $t^{n+1} = t^n + \Delta t$. Les inconnues S_w , p_v , p_a et $\dot{m}_{l \rightarrow g}^{H_2O}$ au temps t^n et localisées au point x_K du volume de contrôle K sont notées respectivement $\{S_w\}_K^n$, $\{p_v\}_K^n$, $\{p_a\}_K^n$ et $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$. Au bord du matériau, l'inconnue $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$ est remplacée par une variable notée χ_K^n qui représente la quantité d'eau évaporée additionnée avec le flux sortant d'eau liquide. La signification de χ_K^n est davantage explicitée après la présentation du schéma numérique.

Le schéma numérique de volumes finis est donné par :

(i) conditions initiales : pour les volumes de contrôle $K = 0, \dots, N$,

$$\{S_w\}_K^0 = S_w^i, \quad \{p_v\}_K^0 = p_v^i, \quad \{p_a\}_K^0 = p_a^i \quad (\text{II.4.22})$$

(ii) conditions aux limites : pour tous les $n > 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 0$ et N ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \{p_v\}_K^{n+1} = p_v^b \\ \{p_a\}_K^{n+1} = p_a^b \\ \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -\chi_K^{n+1} \\ \frac{1}{\rho_w} (\{p_w\}_K^{n+1} - \{p_w\}_K^n) = \frac{RT}{M_v} \ln \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_v\}_K^n} \end{array} \right. \quad (\text{II.4.23})$$

(iii) équations discrètes pour tous les $n \geq 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 1, \dots, N - 1$,

$$\left\{ \begin{array}{l} m(K) \frac{\{m_v\}_K^{n+1} - \{m_v\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_v\}_{K,L}^{n+1} = +m(K) \{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^{n+1} \\ m(K) \frac{\{m_a\}_K^{n+1} - \{m_a\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_a\}_{K,L}^{n+1} = 0 \\ \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -m(K) \{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^{n+1} \\ \frac{1}{\rho_w} (\{p_w\}_K^{n+1} - \{p_w\}_K^n) = \frac{RT}{M_v} \ln \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_v\}_K^n} \end{array} \right. \quad (\text{II.4.24})$$

avec les termes d'échanges $\{w_i\}_{K,L}^{n+1}$ donnés par :

$$\begin{cases}
\{w_v\}_{K,L}^{n+1} = -\frac{M_v}{RT} \frac{k}{\eta_g} \frac{\{p_v\}_K^n + \{p_v\}_L^n}{2} \frac{k_{rg}(\{S_w\}_K^n) + k_{rg}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_g\}_L^{n+1} - \{p_g\}_K^{n+1}) \\
\quad - \frac{M_v}{RT} d_{va} \frac{f(\phi, \{S_w\}_K^n) + f(\phi, \{S_w\}_L^n)}{2} \left(\frac{\{p_v\}_L^{n+1}}{\{p_g\}_L^{n+1}} - \frac{\{p_v\}_K^{n+1}}{\{p_g\}_K^{n+1}} \right) \\
\{w_a\}_{K,L}^{n+1} = -\frac{M_a}{RT} \frac{k}{\eta_g} \frac{\{p_a\}_K^n + \{p_a\}_L^n}{2} \frac{k_{rg}(\{S_w\}_K^n) + k_{rg}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_g\}_L^{n+1} - \{p_g\}_K^{n+1}) \\
\quad - \frac{M_a}{RT} d_{va} \frac{f(\phi, \{S_w\}_K^n) + f(\phi, \{S_w\}_L^n)}{2} \left(\frac{\{p_a\}_L^{n+1}}{\{p_g\}_L^{n+1}} - \frac{\{p_a\}_K^{n+1}}{\{p_g\}_K^{n+1}} \right) \\
\{w_w\}_{K,L}^{n+1} = -\rho_w \frac{k}{\eta_w} \frac{k_{rl}(\{S_w\}_K^n) + k_{rl}(\{S_w\}_L^n)}{2} (\{p_w\}_L^{n+1} - \{p_w\}_K^{n+1})
\end{cases} \quad (II.4.25)$$

et pour tout $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{aligned}
\{m_v\}_K^n &= \phi \frac{M_v}{RT} \{p_v\}_K^n \{1 - S_w\}_K^n ; \quad \{m_a\}_K^n = \phi \frac{M_a}{RT} \{p_a\}_K^n \{1 - S_w\}_K^n \\
\{p_g\}_K^n &= \{p_v\}_K^n + \{p_a\}_K^n ; \quad \{p_w\}_K^n = \{p_g\}_K^n - p_c(\{S_w\}_K^n)
\end{aligned}$$

Le passage du problème continu (II.4.18) à sa version discrétisée (II.4.24) est réalisé à partir d'une approximation d'Euler des dérivées en temps et d'une discrétisation de type volumes finis pour les dérivées spatiales. Cette discrétisation correspond à l'intégration sur un volume de contrôle des termes en divergence et à l'approximation des dérivées normales. Les termes en facteur de ces dérivées sont approchés à l'interface entre deux éléments voisins par une expression centrée conduisant à un schéma numérique conservatif. Une approximation semi-implicite des flux est utilisée dans (II.4.25) afin d'obtenir une meilleure stabilité. Enfin, la dernière équation de (II.4.24) correspond à l'intégration de la dernière équation de (II.4.18) entre les temps t^n et t^{n+1} .

Le système (II.4.23) traduit les conditions aux limites. En particulier, les pressions partielles de vapeur d'eau et d'air sec y sont imposées. Par conséquent, la dernière équation fixe la saturation en eau liquide au bord. Le sens de l'inconnue χ_K^{n+1} intervenant dans la troisième équation du système (II.4.23) est maintenant précisé. Cette équation traduit la conservation de la masse d'eau liquide pour les volumes de contrôle situés au bord. Soit K un volume de contrôle en contact avec le bord ($K = 0$ ou N). La conservation de la masse d'eau liquide sur ce volume de contrôle s'écrit :

$$\phi \rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \text{div } \mathbf{w}_w = - \mu_{l \rightarrow g}^w$$

Intégrons cette équation sur $K \times (t^n, t^{n+1})$. Alors,

$$\phi \rho_w \int_K (S_w(t^{n+1}) - S_w(t^n)) dx + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma dt = - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx dt \quad (II.4.26)$$

avec $\mathbf{n}$ normale orientée vers l'extérieur de K . L'approximation au temps t^n de la saturation en eau liquide sur l'élément K :

$$\{S_w\}_K^n = \frac{1}{m(K)} \int_K S_w(t^n) dx \quad (\text{II.4.27})$$

est introduite dans l'équation (II.4.26) pour donner,

$$\phi \rho_w m(K) (\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n) + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma dt = - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx dt \quad (\text{II.4.28})$$

Pour $K = 0$ ou N , le bord ∂K du volume de contrôle K est constitué d'une interface $e_{K,L}$ avec un autre volume de contrôle $L \in N(K)$ et d'une partie γ_K du bord du domaine de calcul, de sorte que,

$$\int_{\partial K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma = \sum_{L \in N(K)} \int_{e_{K,L}} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma + \int_{\gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma$$

Utilisant l'approximation implicite des flux d'eau liquide entre les volumes de contrôle K et L introduite dans la troisième équation de (II.4.25), (II.4.28) devient :

$$\begin{aligned} \phi \rho_w m(K) (\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n) + \Delta t \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = \\ - \int_{t^n}^{t^{n+1}} \left(\int_K \mu_{l \rightarrow g}^w dx + \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} d\gamma \right) dt \end{aligned} \quad (\text{II.4.29})$$

De façon formelle, une approximation implicite du membre de droite de (II.4.29) et $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ conduisent à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \phi \rho_w m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} + \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} \{w_w\}_{K,L}^{n+1} = \\ - \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w(t^{n+1}) dx - \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n}(t^{n+1}) d\gamma \end{aligned} \quad (\text{II.4.30})$$

Ainsi, le terme χ_K^{n+1} de la troisième équation de (II.4.23) est défini par :

$$\chi_K^{n+1} = \int_K \mu_{l \rightarrow g}^w(t^{n+1}) dx + \int_{\partial \gamma_K} \mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n}(t^{n+1}) d\gamma \quad (\text{II.4.31})$$

Ce terme correspond à l'approximation implicite du taux de changement de phase sur l'élément K du bord cumulé avec le flux d'eau liquide sortant à travers la surface γ_K . La variable χ_K^{n+1} diffère donc de la variable $\{\mu_{l \rightarrow g}^w\}_K^n$ présente dans le système (II.4.24) et qui ne représente que la quantité d'eau évaporée dans le matériau.

Le système (II.4.24) avec les expressions des flux massiques données par (II.4.25) et les conditions initiales et aux limites données par (II.4.22) et (II.4.23) est résolu numériquement au moyen de la méthode itérative de Newton-Raphson. La section suivante montre comment la perte en poids des échantillons est calculée à partir des solutions approchées.

Expression de la perte de masse

La perte en poids des éprouvettes au cours de leur séchage constitue une donnée facilement mesurable. Dans le but de comparer la modélisation avec cette mesure, cette partie présente comment cette donnée est accessible à partir des résultats de la modélisation. Soit $M(t)$ la masse des fluides présents dans le matériau à l'instant t . Si Ω est le domaine occupé par le matériau, $M(t)$ peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$M(t) = \int_{\Omega} \phi [\rho_w S_w + (\rho_v + \rho_a)(1 - S_w)] dx \quad (\text{II.4.32})$$

La variation de masse $\Delta M(t)$ à l'instant t est définie comme la différence de masse du matériau entre l'instant t et l'instant initial t_0 . La phase solide du matériau étant invariable, l'expression de $\Delta M(t)$ est donnée par :

$$\Delta M(t) = M(t) - M(t_0) = \int_{\Omega} \int_{t_0}^t \phi \left(\rho_w \frac{\partial S_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [(\rho_v + \rho_a)(1 - S_w)] \right) dt dx \quad (\text{II.4.33})$$

Le problème modélisé étant un séchage, la variation de masse est négative. La perte de masse du matériau désigne alors la valeur absolue de la variation de masse ($= -\Delta M(t)$). Prenant en compte les équations de conservation de la masse du système (II.4.18), la variation de masse du matériau peut être évaluée à partir de l'expression suivante :

$$\Delta M(t) = - \int_{t_0}^t \int_{\Omega} \text{div} (\mathbf{w}_w + \mathbf{w}_v + \mathbf{w}_a) dx dt \quad (\text{II.4.34})$$

L'expression (II.4.34) de la variation de masse est ainsi réécrite en fonction des flux de masse sortant du matériau sous la forme :

$$\Delta M(t) = - \int_{t_0}^t \int_{\partial\Omega} (\mathbf{w}_w \cdot \mathbf{n} + \mathbf{w}_v \cdot \mathbf{n} + \mathbf{w}_a \cdot \mathbf{n}) dx dt \quad (\text{II.4.35})$$

Cette quantité peut être calculée numériquement à partir de la forme discrétisée de l'expression (II.4.35) car le flux total d'eau (sous formes liquide et gazeuse) est connu au bord du matériau.

Les résultats donnés dans cette section s'appliquent au cas de la modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz. Le cas de la modélisation à pression de gaz constante demande quelques modifications présentées dans la section suivante.

II.4.4.3 Cas de l'équation de diffusion à pression constante

La méthode des volumes finis est une nouvelle fois utilisée pour résoudre numériquement l'équation de diffusion non-linéaire (II.3.57). Avec les notations de la section précédente, le schéma numérique est donné par :

(i) condition initiale : pour les volumes de contrôle $K = 0, \dots, N$,

$$\{S_w\}_K^0 = S_w^i \quad (\text{II.4.36})$$

(ii) condition aux limites : pour tous les $n > 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 0$ et N ,

$$\{S_w\}_K^n = S_w^b \quad (\text{II.4.37})$$

(iii) schéma numérique semi-implicite : pour tous les $n \geq 0$ et pour les volumes de contrôle $K = 1, \dots, N - 1$,

$$m(K) \frac{\{S_w\}_K^{n+1} - \{S_w\}_K^n}{\Delta t} - \sum_{L \in N(K)} \tau_{K,L} D_{K,L}^n (\{S_w\}_L^{n+1} - \{S_w\}_K^{n+1}) = 0 \quad (\text{II.4.38})$$

où le coefficient de diffusion $D_{K,L}^n$ se calcule à partir de l'expression centrée suivante :

$$D_{K,L}^n = \frac{D(\{S_w\}_K^n) + D(\{S_w\}_L^n)}{2}$$

Le système d'équations (II.4.36, II.4.37, II.4.38) est encore résolu numériquement par la méthode de Newton-Raphson. La perte de masse ne pouvant pas être calculée à partir de l'expression (II.4.35), la masse de fluide dans l'échantillon est approchée par la masse d'eau liquide $M_w(t)$ sous la forme :

$$M(t) \simeq M_w(t) = \int_{\Omega} \phi \rho_l S_l dx \quad (\text{II.4.39})$$

la perte de masse de l'éprouvette est alors estimée par la variation de masse d'eau liquide $\Delta M_w(t)$:

$$\Delta M(t) \simeq \Delta M_w(t) = M_w(t) - M_w(t_0) \quad (\text{II.4.40})$$

La saturation en eau liquide étant directement accessible par le schéma numérique donné par (II.4.36, II.4.37, II.4.38), la masse d'eau liquide et la perte de masse sont respectivement calculées à partir des formes discrètes des équations (II.4.39) et (II.4.40).

Chapitre II.5

Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage

Le chapitre précédent a d'une part présenté les expériences et les données nécessaires à leur analyse et d'autre part la méthode de résolution numérique utilisée pour les différentes modélisations. Ce chapitre tente maintenant d'identifier la perméabilité intrinsèque des matériaux qui reste la seule inconnue à ce stade de l'étude. Cette identification est réalisée en cherchant la valeur de ce paramètre qui permet la meilleure restitution des pertes en poids mesurées au cours des expériences de séchage à partir des pertes de masse prédites numériquement par les différentes modélisations. Les cinétiques de séchage observées au cours des essais sont présentées dans [BB94] page 370 où Baroghel-Bouny trace la perte relative de masse des matériaux étudiés en fonction du temps. Ces cinétiques mettent en évidence une durée importante, supérieure à un an, de séchage en condition isotherme des échantillons.

Le choix de la perte de masse pour comparer les résultats expérimentaux et numériques apparaît comme le plus judicieux car l'incertitude sur les mesures de masse est très faible. Au contraire, les profils en teneur en eau (obtenus par gammadensimétrie) ou en humidité relative (obtenus par exemple à l'aide de capteurs hygrométriques) présentent des possibilités d'erreurs plus importantes. La perte de masse assure aussi une comparaison sur une large gamme de temps, alors que les autres mesures fournissent une valeur de la perméabilité à un instant donné du séchage.

La modélisation à pression de gaz constante étant la plus répandue, la tentative de restitution des résultats expérimentaux est en premier lieu effectuée à partir de cette modélisation. Les résultats n'étant pas satisfaisants, la comparaison est ensuite réalisée avec le modèle complet. L'identification de la perméabilité intrinsèque est alors possible et permet une étude des phénomènes actifs lors du séchage des matériaux testés. La modélisation de la section II.3.4 sans transfert darcéen du gaz est utilisée pour montrer l'absence de mouvement convectif du gaz. Finalement, une analyse des modes de transfert de l'humidité au cours du séchage conduit à une modélisation plus simple du séchage et à la proposition d'une méthode de caractérisa-

tion de la perméabilité "effective" à l'eau des matériaux cimentaires peu perméables. Cette méthode répond ainsi à l'attente des ingénieurs qui recherchent des indicateurs de durabilité fiables pour les structures du Génie civil.

II.5.1 Tentative de restitution des pertes de masse à partir du modèle à pression de gaz constante

La modélisation testée dans cette section est celle décrite dans la partie II.3.5 et qui conduit à l'équation (II.3.57) de diffusion sur la saturation en eau liquide. Ce résultat a pu être obtenu à partir des hypothèses d'une pression de gaz constante et égale à la pression atmosphérique et d'un transport d'eau sous forme vapeur essentiellement régi par la diffusion gazeuse. La variation temporelle de la masse de vapeur d'eau doit aussi être négligeable devant celle d'eau liquide. Cette hypothèse peut être justifiée à partir du nombre M^e défini par (II.3.55). Par exemple, dans le cas du séchage des matériaux BO et CO, la majoration suivante est satisfaite :

$$M^e \leq -(1 - S_w^b) \left(\frac{M_v}{RT \rho_w} \right)^2 p_{vs} p'_c(S_w^b) \quad (\text{II.5.1})$$

Cette inégalité conduit à des valeurs de M^e pour les matériaux BO et CO inférieures à 10^{-4} justifiant ainsi la validité de l'hypothèse utilisée.

L'équation de diffusion (II.3.57) et l'expression du coefficient de diffusion (II.3.58) permettent alors de prédire la cinétique de perte de masse lors du séchage d'un matériau dont toutes les caractéristiques intervenant dans le coefficient de diffusion sont connues. A ce stade, la perméabilité intrinsèque reste toutefois la seule caractéristique du matériau pour laquelle il n'existe encore aucune estimation fiable. Il semble alors possible de procéder à son évaluation par l'identification de la valeur de k qui permet la meilleure restitution de la cinétique des pertes de masse observée.

Ces tentatives de représentation des pertes de masse sont reproduites sur les figures II.5.1 pour le matériau CO et II.5.2 pour le matériau BO. Même en réduisant la perméabilité au minimum (en allant dans la pratique jusqu'à l'annuler), force est de conclure que la modélisation à pression de gaz constante rend compte d'un séchage qui s'effectue trop rapidement par rapport à celui réellement observé. L'écart entre la prédiction et l'observation est trop grand pour être expliqué par une mauvaise appréciation du facteur de résistance à la diffusion (ou de manière équivalente de la tortuosité). Ce dernier paramètre est en effet la seule caractéristique non reliée à une mesure, et dont une valeur plus faible ralentirait le séchage. Eu égard à sa signification, son ordre de grandeur donné par l'expression (II.4.17) ne semble pas devoir être remis en cause.

En conclusion, l'hypothèse d'une pression de gaz constante, et plus particulièrement l'équation de diffusion non-linéaire (II.3.57) avec son coefficient de diffusion donné par (II.3.58) apparaissent mal adaptées à une bonne reproduction des résultats expérimentaux. Une identification de la perméabilité intrinsèque à partir de cette modélisation risque alors de conduire

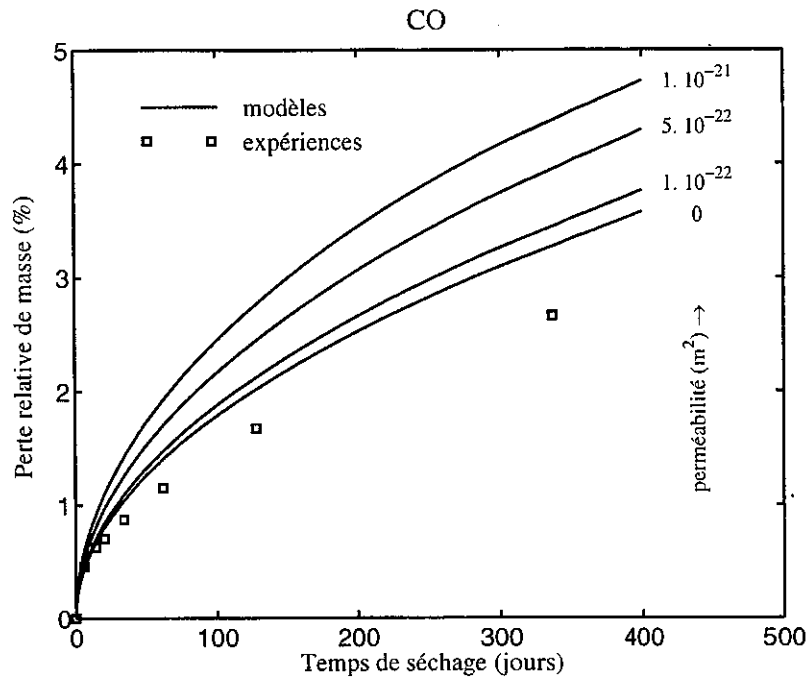


FIG. II.5.1 – Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de CO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)).

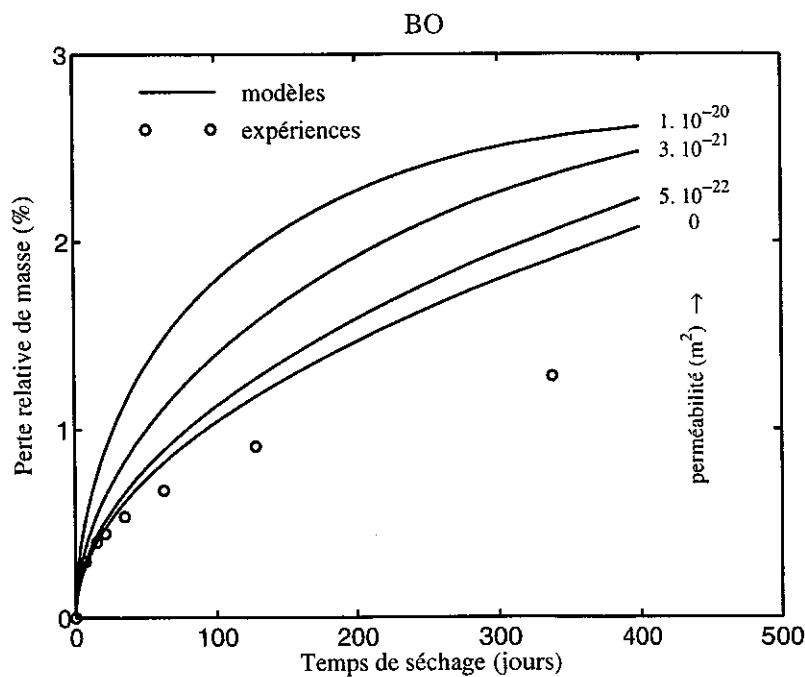


FIG. II.5.2 – Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de BO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)).

à une erreur importante sur ce paramètre.

II.5.2 Analyse du séchage à pression de gaz non constante

Afin d'apprécier quelles étaient les hypothèses du modèle précédent qui devaient être remises en cause, l'analyse du séchage est maintenant conduite à partir de la modélisation complète. Ce modèle autorise dans un premier temps l'estimation d'une perméabilité intrinsèque pour les différents matériaux d'étude à partir de leur cinétique de perte de masse. Dans un second temps, cette modélisation et la perméabilité identifiée sont utilisées pour comparer les différentes modélisations entre elles. Ces résultats permettent alors une mise en évidence des modes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires étudiés.

II.5.2.1 Identification de la perméabilité intrinsèque

La même démarche que celle déjà entreprise dans la partie précédente est menée. Cette fois ci la modélisation utilisée est celle décrite dans la section II.3.3 et dont la mise en œuvre numérique est détaillée dans la section II.4.4.2. L'évaluation de la perméabilité intrinsèque est alors menée en recherchant la valeur permettant la meilleure restitution des cinétiques de perte de masse expérimentales. Les valeurs des perméabilités intrinsèques ainsi identifiées pour les matériaux BO, BH, CO et CH sont données dans le tableau II.5.1.

TAB. II.5.1 – *Perméabilités identifiées par comparaison des pertes de masse expérimentales et numériques de la modélisation complète.*

matériaux	BO	BH	CO	CH
perméabilité absolue (m^2)	3.10^{-21}	5.10^{-22}	1.10^{-21}	0.310^{-22}

Les courbes de perte relative de masse prédites par la modélisation avec les paramètres du tableau II.5.1 ainsi que les courbes de perte de masse observées sont représentées sur la figure II.5.3. La modélisation menée à partir du modèle complet permet la reproduction des cinétiques de perte de masse à partir d'un seul paramètre. Ce résultat n'était *a priori* pas évident puisque le modèle précédent à pression de gaz constante avait échoué dans cette restitution.

Les valeurs des perméabilités obtenues pour les pâtes de ciment peuvent être comparées à celles obtenues par la méthode de Katz-Thompson [Gar90]. Cette théorie prédit pour les pâtes de ciment la valeur de la perméabilité absolue du matériau à partir d'un diamètre de pore critique et d'un facteur de formation. Le diamètre de pore critique se calcule à partir d'une courbe d'intrusion de mercure obtenue par porosimétrie au mercure. Le facteur de formation se déduit quant à lui du coefficient de diffusion des ions chlorures dans le matériau. Le calcul est détaillé dans [BB94] page 367 pour les matériaux CO et CH. Les résultats sont donnés dans le tableau II.5.2.

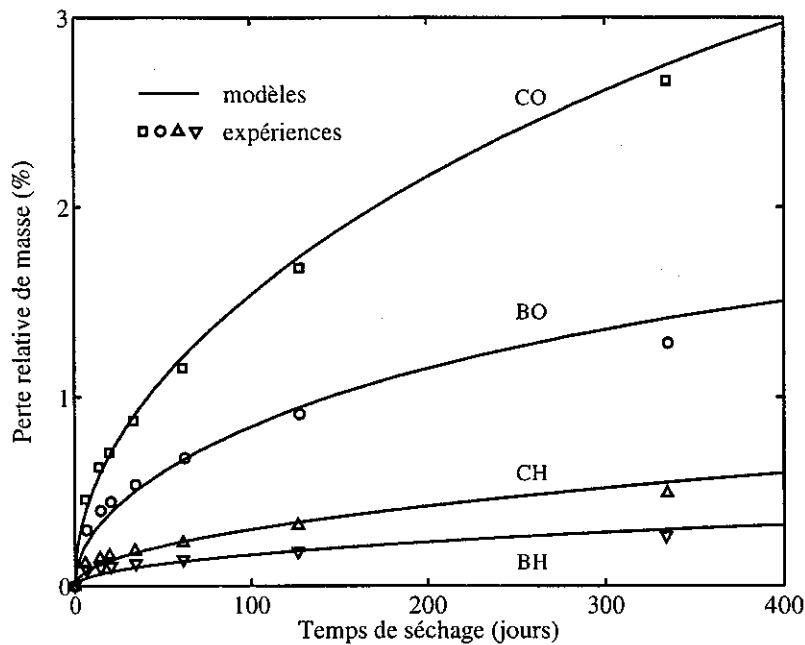


FIG. II.5.3 – Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation complète (i.e. section II.3.3) et pour des valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.

TAB. II.5.2 – Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment par la méthode de Katz-Thompson.

matériaux	CO	CH
perméabilité absolue (m^2)	3.10^{-21}	2.10^{-22}

L'accord entre les tableaux II.5.1 et II.5.2 est satisfaisant étant données les incertitudes sur les deux méthodes utilisées pour déterminer les valeurs des perméabilités. Cette accord est attribuable au fait que la méthode de Katz-Thompson conduit à une mesure de la perméabilité effective à l'eau puisque elle fait appel à des mesures effectuées avec des liquides (mercure et solution à base de chlorure de sodium).

La qualité de la modélisation mise en œuvre dans cette partie se constate sur les figures II.5.4 pour les pâtes de ciment et II.5.5 pour les bétons. Ces figures comparent les variations relatives de densité en fonction de la hauteur des éprouvettes cylindriques obtenues expérimentalement et à partir du modèle complet. Les premières ont été mesurées au cours du séchage par gammadensimétrie (voir [BB94] page 371). Les dernières sont déduites des profils en saturation dans les matériaux aux mêmes instants à partir de la relation :

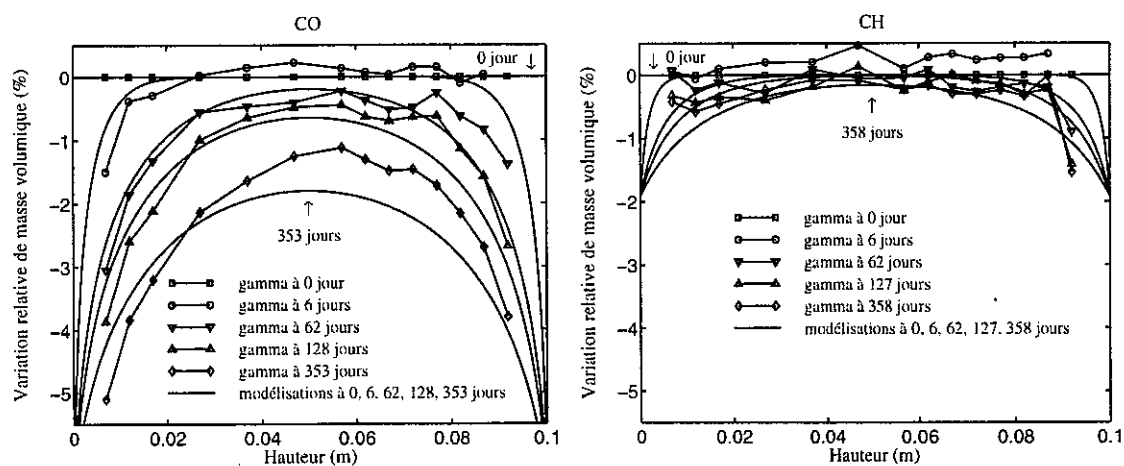


FIG. II.5.4 – Variation relative de masse volumique dans les pâtes de ciment.

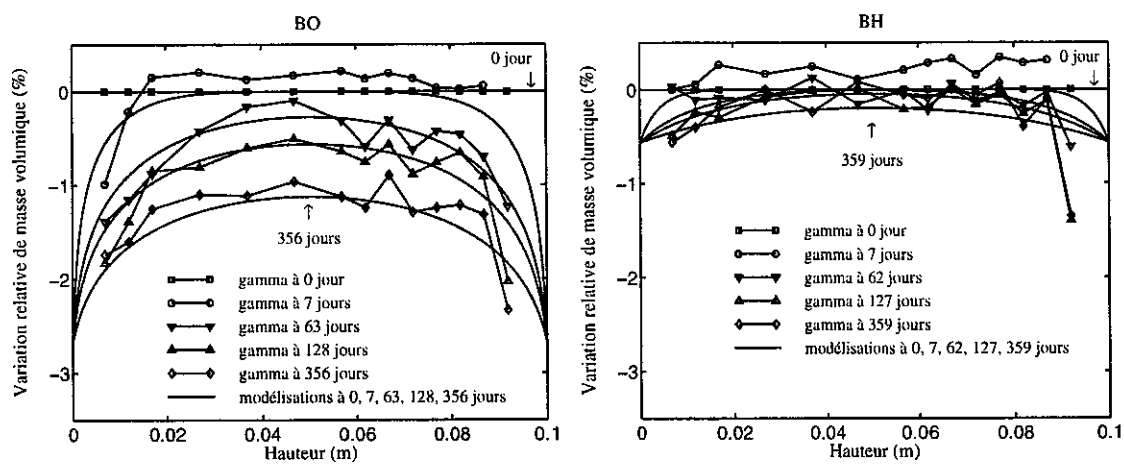


FIG. II.5.5 – Variation relative de masse volumique dans les bétons.

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_i} = \frac{\phi \rho_w V}{m_i} \Delta S_w \quad (\text{II.5.2})$$

où V est le volume des éprouvettes, m_i leur masse initiale donnée dans le tableau II.4.4 et ρ_i leur masse volumique initiale.

Les figures II.5.4 et II.5.5 montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux de gammadensimétrie et la modélisation pour les matériaux CO et BO. En particulier, la modélisation retranscrit bien la forme des profils hydriques et donc les modes de transferts de l'humidité dans les matériaux. Pour les matériaux dit à hautes performances (*i.e.* CH et BH), la comparaison est plus délicate étant donnée la plus faible précision de la mesure du fait d'une variation de masse moins importante pour les matériaux CH et BH.

Les identifications réalisées dans cette partie autorisent maintenant une analyse du transfert de l'humidité au cours du séchage. Deux modes principaux de transport de l'humidité sont *a priori* possibles lors du séchage isotherme. Le premier mode correspond à un mouvement de l'eau en phase liquide puis à une évaporation au bord du matériau. Pour le second mode, l'évaporation s'effectue à l'intérieur du matériau et l'eau est ensuite évacuée sous forme gazeuse. Les sections suivantes analysent les résultats de la modélisation précédente pour mettre en évidence le mode de transport actif dans les expériences reproduites. Cette analyse passe en premier lieu par une comparaison avec la modélisation de la section II.3.4 ignorant le transfert darcéen du gaz. Ces résultats permettent par la suite d'expliquer la présence d'une suppression de gaz observée dans la modélisation menée à partir du modèle complet. Le mode de transfert de l'humidité actif dans cette modélisation peut alors être précisé.

II.5.2.2 Absence de transfert darcéen du gaz

Le modèle présenté dans la section II.3.4 est basé sur l'hypothèse d'un transport darcéen de l'air sec et de la vapeur d'eau négligeable devant leur transport diffusif respectif. Afin de se rendre compte de la validité de ces hypothèses, les résultats de cette modélisation sont comparés avec ceux de la modélisation complète pour les valeurs de perméabilité données dans le tableau II.5.1. Cette comparaison est reproduite sur la figure II.5.6 où les pertes de masse du modèle sans transfert darcéen du gaz sont tracés au côté des résultats expérimentaux. Cette comparaison a été préférée à une comparaison directe avec la modélisation complète pour éviter un recouvrement des courbes. En effet, la modélisation sans prise en compte du transfert darcéen du gaz redonne les mêmes cinétiques de perte de masse que le modèle complet. La similitude des résultats des deux modélisations se constate aussi sur les profils en pression de gaz et fraction molaire d'air sec (voir [MCE99]).

Ces résultats montrent que les mouvements convectifs de type darcéen de la vapeur d'eau et de l'air sec sont négligeables devant les mouvements diffusifs de type fickéen de ces mêmes constituants. L'absence de transport darcéen significatif du gaz est attribuable à la faible perméabilité des matériaux d'étude (voir tableau II.5.1). Cependant, ce résultat ne tient pas pour la phase liquide pour laquelle les dépressions liées aux effets capillaires sont importantes et assurent un mouvement d'eau liquide en dépit des faibles valeurs des perméabilités.

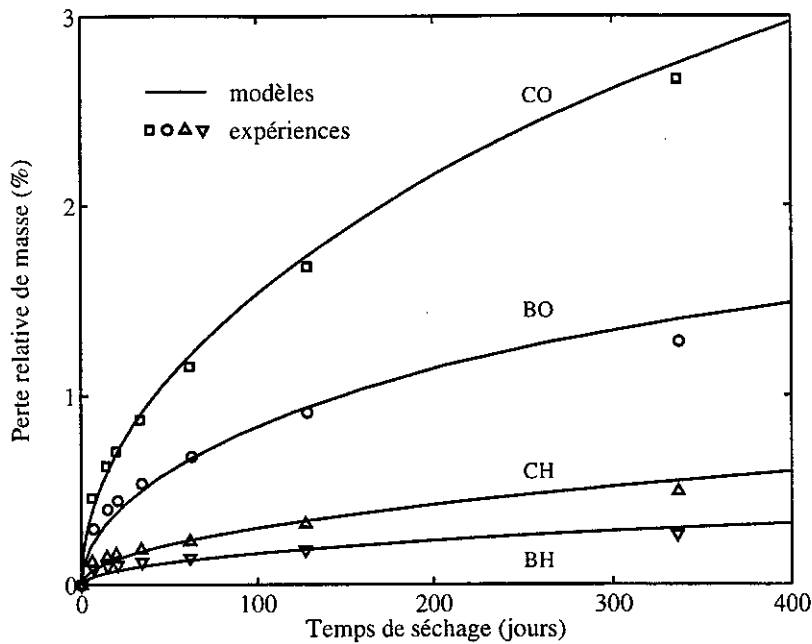


FIG. II.5.6 – Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude avec celles prédites par le modèle sans transfert darcéen du gaz (*i.e.* section II.3.4).

II.5.2.3 Existence d'une surpression de gaz

L'étude des résultats numériques du modèle complet montre que, de manière inattendue, la pression du mélange gazeux ne reste pas constante au cours du processus de séchage. Comme il est observable sur les figures II.5.7 et II.5.8, une surpression significative de gaz apparaît aux bords des échantillons puis se propage jusqu'à leur centre. Ce phénomène est inhabituel dans le sens où, pour de nombreux matériaux suffisamment perméables, toute variation de la pression de gaz peut s'annuler du fait d'un mouvement darcéen possible du gaz. La faible perméabilité des matériaux étudiés empêche un retour rapide à une pression uniforme et égale à la pression atmosphérique. Il convient cependant d'expliquer l'origine des surpressions observées sur les figures II.5.7 et II.5.8 et qui peuvent atteindre jusqu'à 70 % de la valeur initiale de la pression de gaz (*i.e.* la pression atmosphérique).

L'apparition d'une surpression de gaz ne peut pas être attribuée à une accumulation locale de vapeur d'eau suite à son évaporation interne puisque la pression de vapeur d'eau ne peut dépasser la pression de vapeur saturante. Cette dernière étant de l'ordre de 2300 Pa à 20 degrés Celsius, il est impossible que la pression de vapeur d'eau puisse augmenter jusqu'à 70 % de la pression atmosphérique. L'eau évaporée ne pouvant pas s'accumuler sur place, elle est forcée de diffuser (absence de convection) vers l'atmosphère environnant l'échantillon. En l'absence de mouvement convectif du gaz, ce mouvement diffusif sortant de la vapeur d'eau est simultané à un mouvement diffusif entrant d'air sec dans le matériau. Les arrivées d'air sec qui en résulte compensent alors le départ de l'eau évaporée. Elles créent une surpression d'air sec qui progresse à l'intérieur du matériau en cours de séchage et qui, contrairement

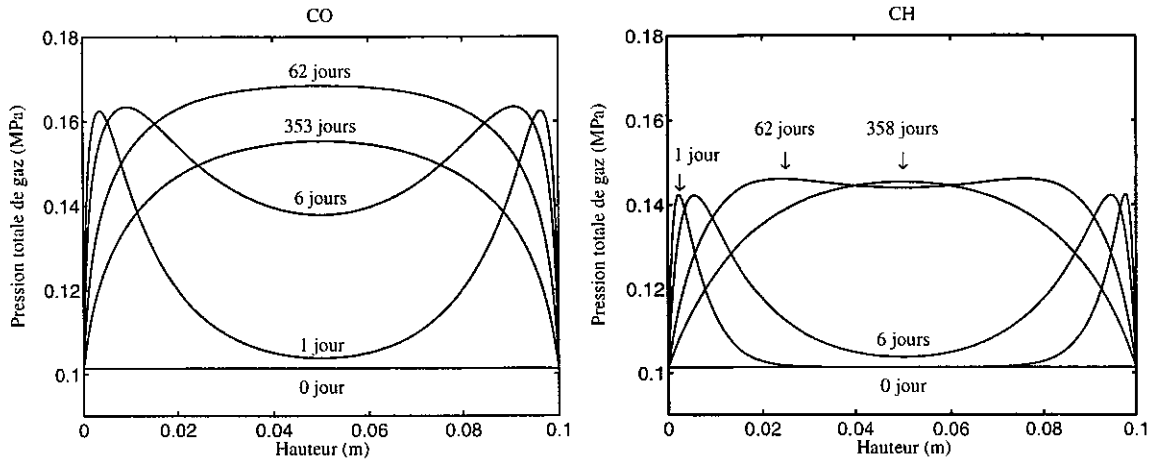


FIG. II.5.7 – Pression totale de gaz dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

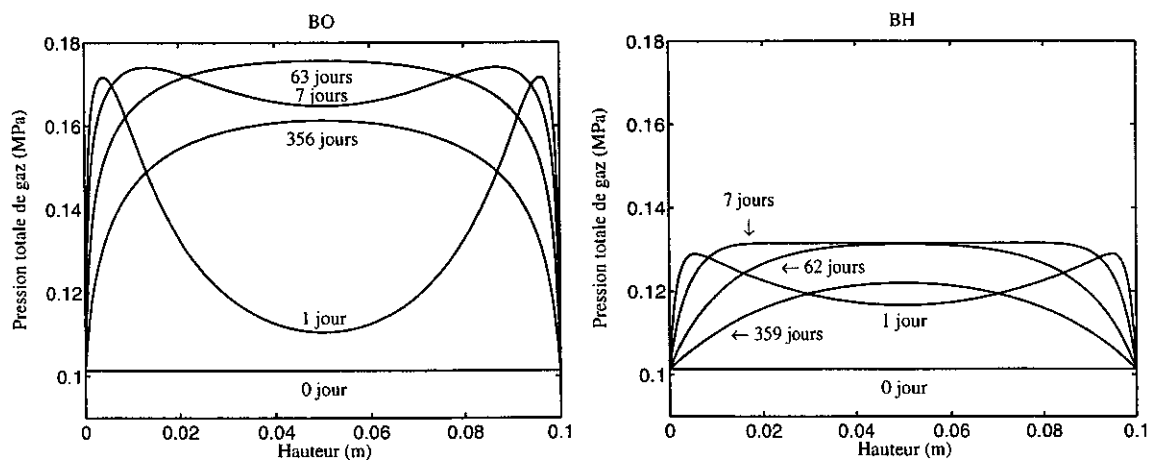


FIG. II.5.8 – Pression totale de gaz dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

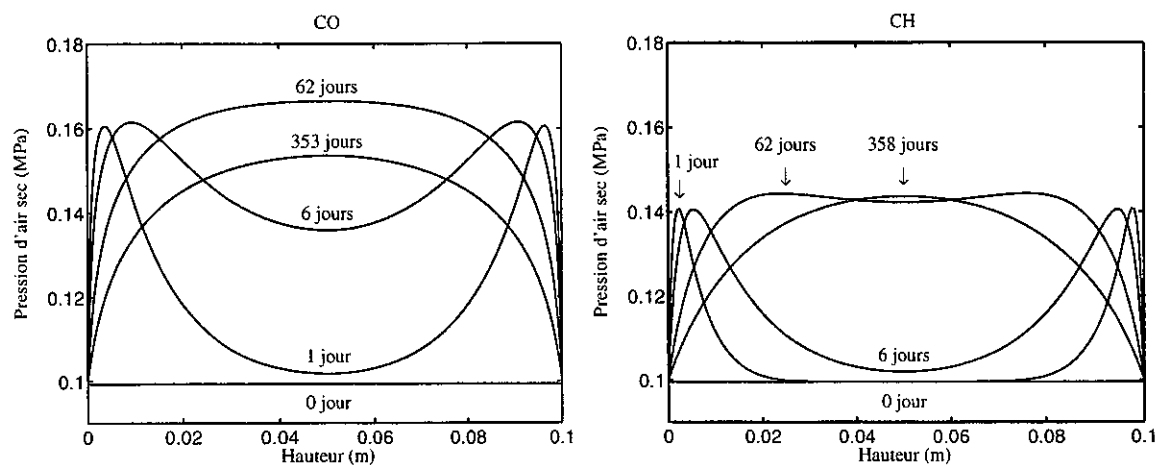


FIG. II.5.9 – Pression d'air sec dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

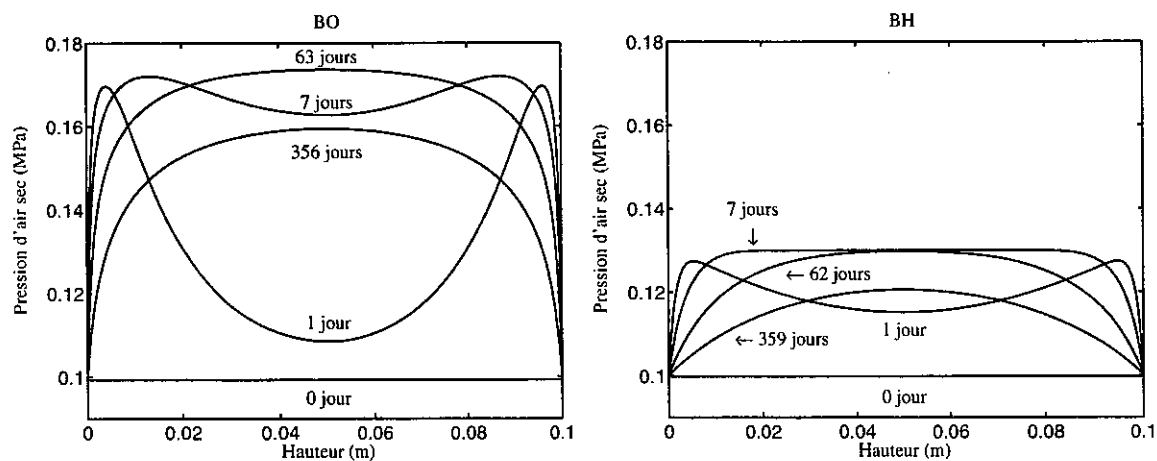


FIG. II.5.10 – Pression d'air sec dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

à la pression de vapeur d'eau, n'est astreinte à aucune limite physique. Le rôle de l'air sec dans la surpression de gaz se vérifie numériquement à partir des profils en pression partielle d'air sec donnés sur les figures II.5.9 et II.5.10.

Le rôle de l'évaporation comme origine de la surpression de gaz peut être mis en valeur à partir de l'équation de conservation de la masse de gaz (air sec + vapeur d'eau) sous forme molaire. Additionnant les équations de conservation de la masse de vapeur d'eau et d'air sec (II.3.7) sous formes molaires et prenant en compte les relations (II.2.3) et (II.3.9), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi(1 - S_w)c_g) = -\text{div} (\phi(1 - S_w)c_g \mathbf{v}_g^c) + \frac{\mu_{l \rightarrow g}^w}{M_v}, \quad (\text{II.5.3})$$

où $\mathbf{v}_g^c$ est la vitesse molaire moyenne du mélange gazeux et c_g la concentration molaire en gaz (proportionnelle à la pression totale de gaz).

Comme $\mathbf{v}_g^c$ est négligeable du fait de l'absence de transfert darcéen du gaz, l'augmentation de la concentration molaire en gaz (et donc de la pression de gaz p_g) est une conséquence de l'évaporation de l'eau dans le matériau. Cependant, il s'agit d'une conséquence indirecte puisque la surpression de gaz est créée par une augmentation de la pression d'air sec.

II.5.2.4 Mode de transport de l'humidité pendant le séchage

Au cours du séchage des matériaux d'étude, l'eau peut soit s'évaporer dans le matériau et le quitter par diffusion gazeuse, soit se déplacer par transport darcéen sous forme liquide jusqu'au bord où elle s'évapore ensuite au contact de l'atmosphère environnante. Afin de se rendre compte de l'importance du transfert diffusif de la vapeur d'eau dans les matériaux d'étude, les profils en fraction molaire de vapeur d'eau (à l'origine du mouvement par diffusion gazeuse) sont représentés sur les figures II.5.11 pour les pâtes de ciment et II.5.12 pour les bétons. Ces résultats mettent en évidence une uniformisation de la fraction molaire de vapeur d'eau au bout de seulement une dizaine de jours. Cette uniformisation résulte du brassage du mélange gazeux et de l'augmentation de la pression de gaz possible dans la modélisation complète. La fraction molaire de vapeur d'eau ($C_v = p_v/p_g$) peut alors être rapidement uniforme dans les matériaux sans pour autant que la pression partielle de vapeur ne le soit. L'uniformisation des fractions molaires réduit alors significativement le transport d'humidité sous forme de vapeur d'eau. Dès lors, seul le transport d'humidité sous forme liquide contribue à la perte de poids des matériaux. L'effet de la diffusion sur l'apparition de la surpression de gaz s'observe sur les figures II.5.11 et II.5.12 puisque le temps nécessaire à l'uniformisation des fractions molaires correspond au temps nécessaire à la surpression de gaz pour atteindre le centre des matériaux.

L'importance du transport d'humidité sous formes de liquide et de vapeur peut être mis en évidence à partir du rapport entre le flux massique liquide d'humidité et le flux massique total d'humidité :

$$\frac{\mathbf{w}_w}{\mathbf{w}_w + \mathbf{w}_v} = \frac{\phi_w \rho_w \mathbf{v}_w}{\phi_w \rho_w \mathbf{v}_w + \phi_v \rho_v \mathbf{v}_v} \quad (\text{II.5.4})$$

Ce rapport prédit à partir de l'analyse complète est représenté sur les figures II.5.13 et II.5.14 pour les matériaux CO et BO en fonction de la hauteur et à différents temps. Ces figures

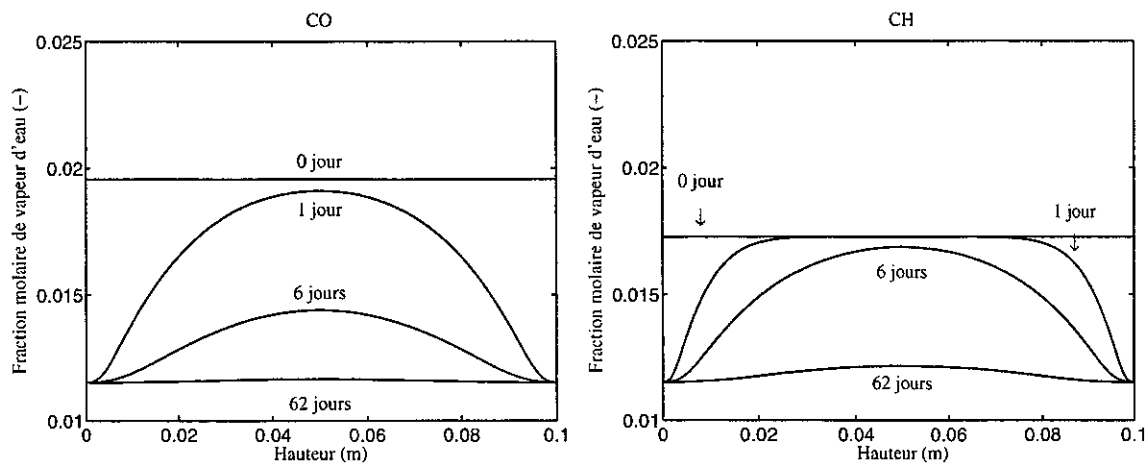


FIG. II.5.11 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

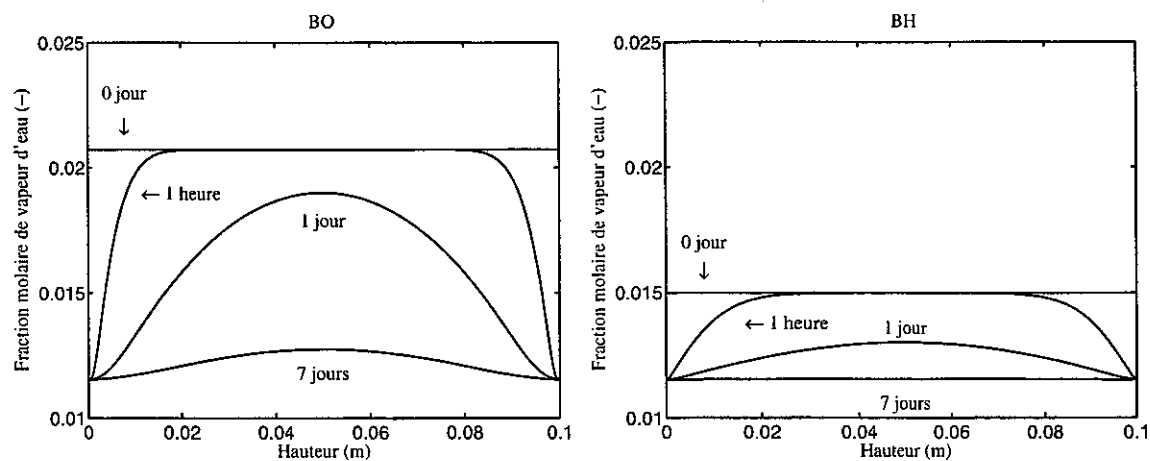


FIG. II.5.12 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

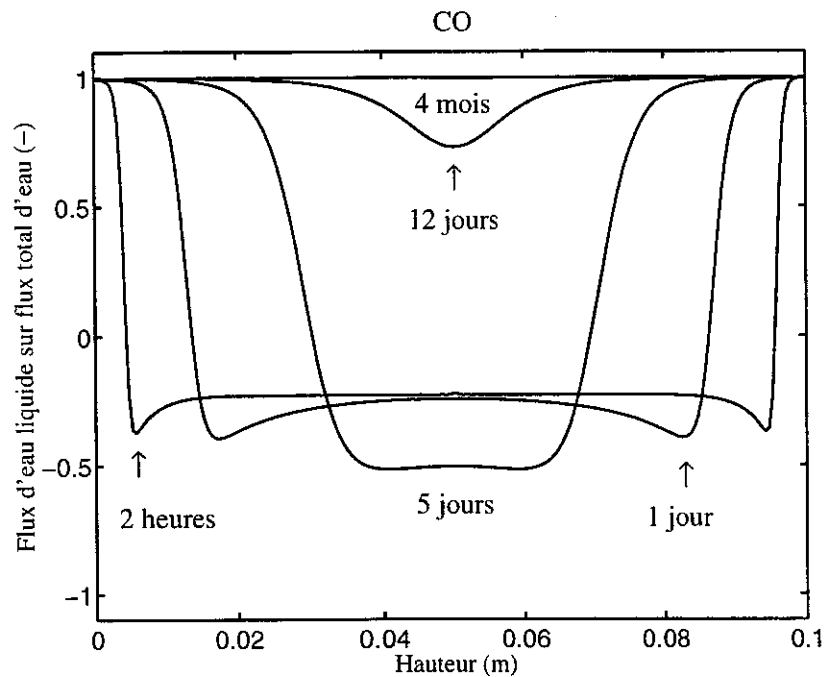


FIG. II.5.13 – Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour CO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

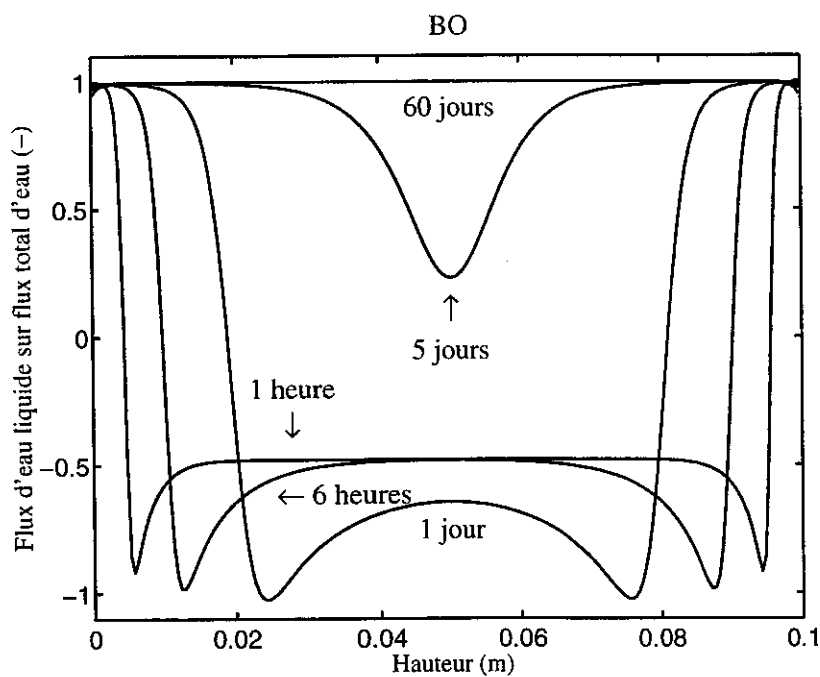


FIG. II.5.14 – Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour BO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).

montrent que, pendant toute la durée du séchage, ce rapport demeure proche de un aux extrémités des éprouvettes. Ce résultat indique que la perte de masse au cours du séchage s'effectue principalement par le transport final de l'humidité aux bords de l'échantillon sous une forme liquide puis par son évaporation successive au contact de l'atmosphère environnante. De plus, après une dizaine de jours de séchage, le transport de l'humidité a lieu pour sa plus grande part sous forme liquide dans la totalité des échantillons. L'effet de la surpression de gaz progressant à l'intérieur de l'échantillon s'observe aussi sur ces figures à travers la valeur négative du rapport des flux (*i.e.* expression (II.5.4)). La surpression (voir figures II.5.7 et II.5.8) provoque en effet un léger reflux de l'eau liquide dans les zones encore non affectées par une variation de la saturation en eau liquide aux premiers jours de séchage ($\text{grad } p_w = \text{grad } p_g - \text{grad } p_c(S_w)$)¹.

Après avoir analysé le processus de séchage à partir de la modélisation complète, il convient d'expliquer pourquoi la modélisation à pression de gaz constante échoue dans la restitution des pertes de masse expérimentales.

II.5.3 Rôle du transfert darcéen du gaz

La modélisation complète a permis une reproduction des cinétiques de perte de masse expérimentales là où la modélisation supposant une pression de gaz constante et un transport de la vapeur d'eau purement diffusif échouait. Ces deux modélisations ne différaient principalement que par l'hypothèse d'une pression de gaz constante, c'est cette hypothèse qu'il convient de remettre en cause. Son effet sur la cinétique de séchage peut être souligné à partir de la modélisation complète en utilisant une viscosité dynamique du gaz arbitraire tendant vers zéro, tout en gardant la valeur de la perméabilité identifiée dans la section II.5.2.1. La réduction de la viscosité du gaz implique en particulier une augmentation du nombre de Péclet relatif à l'air sec Pe^a défini par II.3.45 (et donc de son transport convectif), favorisant ainsi la disparition de la surpression de gaz. Les cinétiques de séchage ainsi obtenues sont représentées sur les figures II.5.15 et II.5.16 aux côtés de la perte de masse prédite par la modélisation à pression de gaz constante et des résultats expérimentaux. Ces figures montrent que l'équation de diffusion à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58) est bien un cas limite de la modélisation complète. Par conséquent, l'hypothèse d'un transport convectif nul de la vapeur d'eau en dépit d'un mouvement darcéen significatif de l'air sec est bien vérifiée. Les figures II.5.15 et II.5.16 montrent aussi qu'une pression du mélange gazeux constante et égale à la pression atmosphérique nécessite une valeur de la viscosité du gaz 1000 à 10000 fois plus faible que sa valeur réelle. En dépit de la différence de valeurs entre les perméabilités intrinsèques mesurées avec un gaz et un liquide, les écarts constatés sur les figures II.5.15 et II.5.16 indiquent que la pression du gaz ne peut être considérée constante au cours du séchage des matériaux faiblement perméables étudiés ici.

1. Ce reflux d'eau liquide peut provoquer une valeur inférieure à -1 du rapport (II.5.4) comme c'est le cas sur la figure II.5.13. Cette configuration correspond alors à un flux massique d'eau liquide qui reflue à l'intérieur de l'échantillon valant plus de la moitié du flux massique de vapeur d'eau en mouvement dans le sens opposé. Les reflux massiques constatés restent toutefois faibles en valeur absolue, ce que ne peuvent indiquer les courbes de la figure II.5.13.

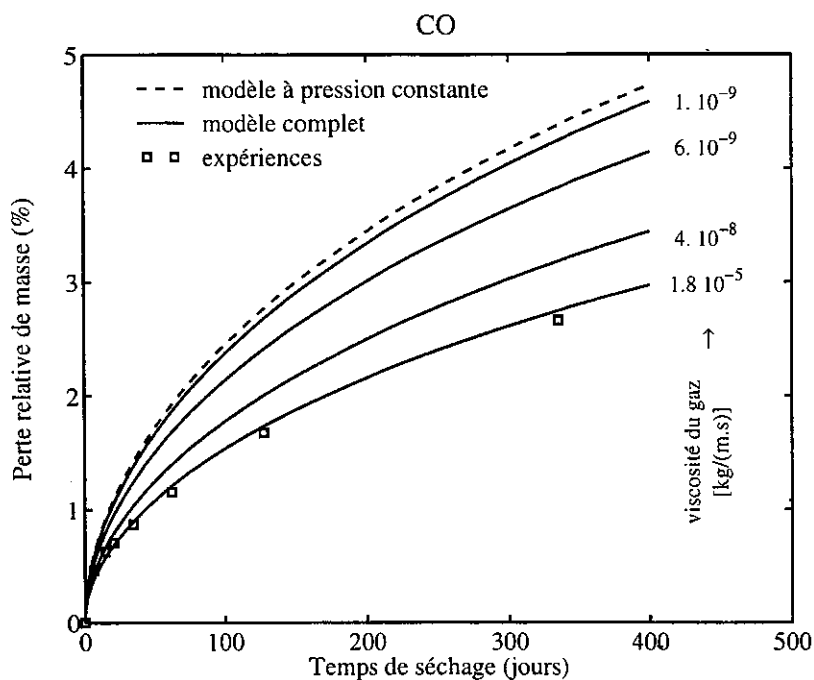


FIG. II.5.15 – Cinétique de séchage de CO par le modèle à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (i.e. section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).

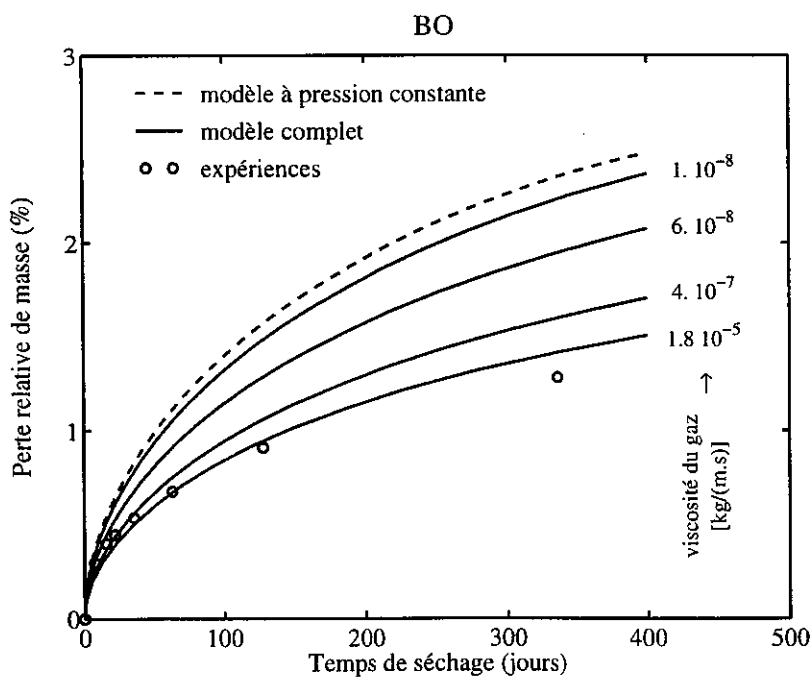


FIG. II.5.16 – Cinétique de séchage de BO par le modèle à pression de gaz constante (i.e. équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (i.e. section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).

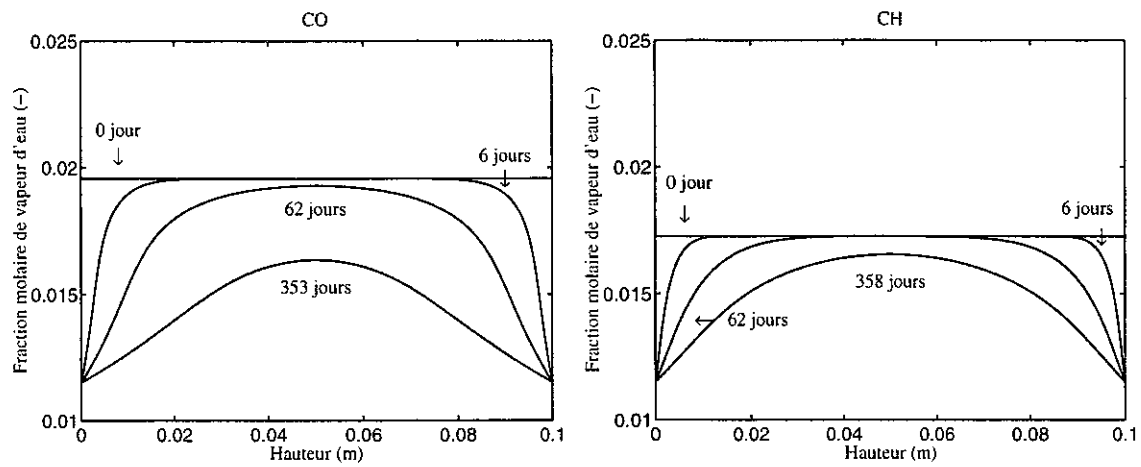


FIG. II.5.17 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).

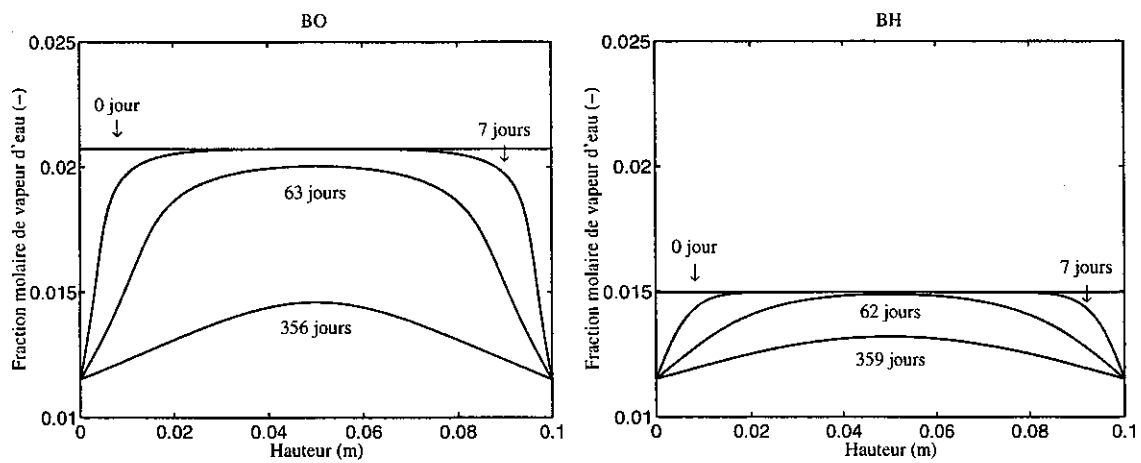


FIG. II.5.18 – Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).

Le rôle de la pression de gaz sur la cinétique de séchage peut maintenant être expliqué. Dans la modélisation à pression de gaz non constante, il a été montré que la surpression de gaz stoppait le transport diffusif d'humidité en permettant une uniformisation rapide de la fraction molaire de vapeur d'eau. Cette uniformisation rapide n'est pas possible dans la modélisation à pression de gaz constante où le moteur de la diffusion est le gradient de pression partielle de vapeur d'eau. Cette dernière ne peut en effet pas être uniforme avant la fin du séchage de part sa relation supposée (II.3.51) avec la saturation en eau. En outre, compte tenu de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (II.3.16), la modélisation à pression de gaz constante suppose implicitement un transport simultané d'humidité par diffusion de la vapeur d'eau et par transport darcéen de l'eau liquide. Ce couplage n'est pas forcé dans la modélisation à pression de gaz non constante, permettant ainsi une annulation du mode de transport de l'humidité le plus rapide (*i.e.* la diffusion de la vapeur). De fait, la modélisation complète permet de rendre compte d'un séchage plus lent et donc plus conforme à l'expérience.

L'importance du transport diffusif de la vapeur d'eau dans la modélisation à pression de gaz constante est illustrée sur les figures II.5.17 et II.5.18 pour les pâtes de ciment et les bétons. Ces figures représentent les fractions molaires de vapeur d'eau ($C_v = p_v/p_{atm}$) obtenues à partir des équations (II.3.57) et (II.3.58) en fonction de la hauteur et à différents instants du séchage. Les valeurs de la perméabilité utilisées pour ces courbes sont celles identifiées à partir du modèle complet et résumées dans le tableau II.5.1. Les figures II.5.17 et II.5.18 font alors ressortir une non-uniformisation de ces fractions molaires dans des temps courts au contraire des figures II.5.11 et II.5.12.

II.5.4 Modélisation simplifiée à partir du seul mouvement de l'eau liquide. Méthode d'identification de la perméabilité à l'eau

L'absence de transfert d'humidité significatif sous forme de vapeur constatée dans la modélisation à pression de gaz non constante conduit à se poser la question de la pertinence d'une modélisation basée uniquement sur le transport d'humidité sous forme liquide. L'analyse complète a en effet révélé que la perte de masse des matériaux résulte essentiellement du transport de l'eau sous forme liquide et de son évaporation consécutive au bord. Suivant ces considérations, l'équation de conservation de la masse d'eau liquide de (II.3.7) est réécrite sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) = -\text{div } \mathbf{w}_w \quad (\text{II.5.5})$$

où le flux massique d'eau sous forme liquide $\mathbf{w}_w$ reste donné par l'équation (II.3.37) qui fait intervenir la pression d'eau liquide (*i.e.* $p_w = p_g - p_c(S_w)$). Une hypothèse raisonnable consiste alors à négliger le gradient de pression de gaz devant le gradient de pression capillaire. Le séchage peut alors être décrit par une équation de diffusion non-linéaire, de même forme que celle introduite par (II.3.57) dans la modélisation à pression de gaz constante :

$$\frac{\partial S_w}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k D_w(S_w) \frac{\partial S_w}{\partial x} \right) = 0, \quad (\text{II.5.6})$$

mais avec un coefficient de diffusion, $k D_w$, ne prenant en compte que le transfert d'humidité sous forme liquide et donné par :

$$k D_w(S_w) = -\frac{k}{\eta_w \phi} p'_c(S_w) k_{rl}(S_w) \quad (\text{II.5.7})$$

Pour tout $t > 0$, les conditions aux limites s'écrivent :

$$S_w(0, t) = S_w^b, \quad S_w(L, t) = S_w^b \quad (\text{II.5.8})$$

où L est la longueur de l'éprouvette cylindrique. Enfin, pour tout $x \in [0, L]$, la condition initiale est :

$$S_w(x, 0) = S_w^i \quad (\text{II.5.9})$$

Les cinétiques de perte de masse obtenues à partir de cette modélisation (*i.e.* équations (II.5.6) à (II.5.9)) et des valeurs des perméabilités données dans le tableau II.5.1 sont représentées sur la figure II.5.19 avec les résultats expérimentaux. La même qualité de restitution des valeurs expérimentales que celle obtenue à partir de la modélisation complète (voir figure II.5.3) est retrouvée, confirmant ainsi les résultats de l'analyse effectuée dans la section II.5.2.

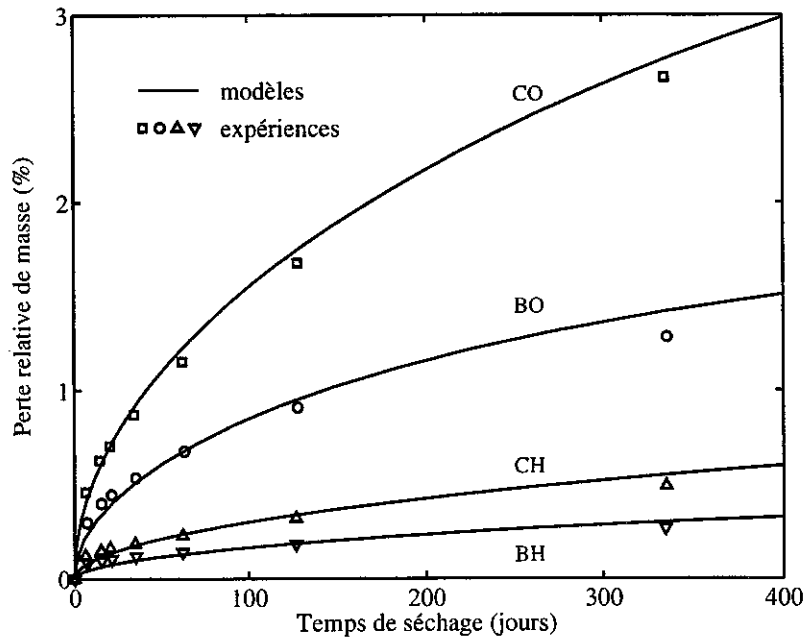


FIG. II.5.19 – Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation du seul mouvement d'eau liquide (*i.e.* équations (II.5.6) et (II.5.7)) pour les valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.

La perméabilité à l'eau des matériaux cimentaires faiblement perméables, bien que difficilement accessible par une mesure directe à partir d'un perméamètre, constitue un indicateur important de leur durabilité. Les résultats de cette section autorisent donc son estimation à partir d'une méthode indirecte basée sur la restitution des cinétiques de séchage à partir des équations (II.5.6-II.5.9) [BBMC99]. Dans le but de proposer une méthode directement utilisable par l'ingénieur, une estimation de la perméabilité peut être réalisée en tenant compte du fait que, pour des temps petits, la cinétique de séchage est en racine carrée du temps. En effet, la fonction $D_w(S_w)$ étant connue, une étude adimensionnelle de la solution S_w du système (II.5.6-II.5.9) montre que cette dernière s'écrit sous la forme :

$$S_w(x, t, L, k, S_w^b, S_w^i) = u\left(\frac{x}{\sqrt{kt}}, \frac{L}{\sqrt{kt}}, S_w^b, S_w^i\right) \quad (\text{II.5.10})$$

Donc, pour des temps petits devant le rapport L^2/k , la saturation en eau liquide peut être considérée comme une fonction auto-similaire de la variable $y = x/2\sqrt{kt}$. Admettant l'hypothèse $\sqrt{kt} \ll L$, il vient

$$S_w(x, t, L, k, S_w^b, S_w^i) = u(y, S_w^b, S_w^i) \quad (\text{II.5.11})$$

L'expression (II.5.11) conduit à une expression en racine carrée du temps de la perte en eau ΔM_w du matériau sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta M_w(t) &= - \int_0^t \pi R^2 \left[w_w \right]_0^L dt \\ &= - \pi R^2 \phi \rho_w k \int_0^t \left[D_w(S_w) \frac{\partial S_w}{\partial x} \right]_0^L dt \end{aligned} \quad (\text{II.5.12})$$

où R est le rayon de l'éprouvette cylindrique. La symétrie du problème puis la propriété (II.5.11) permettent de réécrire (II.5.12) sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta M_w(t) &= -2\pi R^2 \phi \rho_w k D_w(S_w^b) \int_0^t \frac{\partial S_w}{\partial x}(x=0, s) ds \\ &= -2\pi R^2 \phi \rho_w D_w(S_w^b) u'(0) \sqrt{kt} \end{aligned} \quad (\text{II.5.13})$$

La valeur de $u'(0)$ n'est pas estimable directement car la fonction u est solution d'un problème de diffusion non-linéaire. Elle est cependant indépendante de la perméabilité k puisque, selon les équations (II.5.6), (II.5.7), (II.5.8) et (II.5.11), u est solution de l'équation différentielle suivante :

$$2yu'(y) + D'_w(u)u'(y)^2 + D_w(u)u''(y) = 0 \quad (\text{II.5.14})$$

avec les conditions aux limites suivantes $u(0) = S_w^b$ et $\lim_{y \rightarrow +\infty} u(y) = S_w^i$.

La valeur de $u'(0)$ peut par exemple être estimée à partir d'une résolution numérique du problème (II.5.6-II.5.9) pour une valeur de perméabilité arbitraire et un temps petit. Pour chacun des matériaux d'étude, il est ainsi possible d'identifier un coefficient α_n tel que, d'après (II.5.13) :

$$\Delta M_w(t) = -\alpha_n \sqrt{kt} \quad (\text{II.5.15})$$

Parallèlement, une régression linéaire des pertes de masse expérimentales en fonction de la racine carrée du temps fournit, sur une durée de séchage courte, une expression de la forme :

$$\Delta M_w(t) = \alpha_e \sqrt{t} \quad (\text{II.5.16})$$

La comparaison des équations (II.5.15) et (II.5.16) conduit à une estimation de la perméabilité k sous la forme :

$$k = \frac{\alpha_e^2}{\alpha_n^2} \quad (\text{II.5.17})$$

La validité de la méthode proposée est maintenant testée pour les matériaux BO, BH, CO et CH. D'une part, les valeurs du coefficient α_e de (II.5.16), obtenues à partir d'une régression linéaire sur les cinétiques expérimentales de séchage pendant le premier mois, sont données dans le tableau II.5.3. D'autre part, le coefficient α_n de (II.5.15) est déduit d'un calcul numérique réalisé pour une perméabilité arbitraire de 10^{-20} m^2 et un temps de 1 jour. Les valeurs de α_n obtenues numériquement et les estimations de la perméabilité k qui en découlent par la relation (II.5.17) sont regroupées dans le tableau II.5.3.

TAB. II.5.3 – *Perméabilités intrinsèques calculées à partir de l'équation (II.5.16).*

matériau	BO	BH	CO	CH
$\alpha_e \text{ (kg/jours}^{1/2}\text{)}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$15.8 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_n \text{ (kg/(m.jours}^{1/2}\text{))}$	$17 \cdot 10^8$	$7.4 \cdot 10^8$	$50.6 \cdot 10^8$	$54.9 \cdot 10^8$
perméabilité k par (II.5.16) (m^2)	$3.2 \cdot 10^{-21}$	$9.5 \cdot 10^{-22}$	$9.8 \cdot 10^{-22}$	$4.2 \cdot 10^{-23}$
perméabilité du tableau II.5.1 (m^2)	$3 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-23}$

Les valeurs ainsi calculées sont très proches de celles données dans le tableau II.5.1 et obtenues par restitution des cinétiques de séchage par le modèle complet. La démarche proposée fournit ainsi une méthode d'estimation simple de la perméabilité à l'eau des matériaux cimentaires faiblement perméables.

Chapitre II.6

Rappel de la démarche et perspectives

Cette partie a commencé par rappeler les différentes expressions de la loi de Fick issues de la théorie cinétique des gaz. Il a été souligné que les expressions des vitesses de diffusion étaient fonction du choix de la vitesse de référence retenue pour décrire la vitesse du mélange. Pour les mélanges gazeux à pression non constante, ces expressions font intervenir le gradient de la fraction massique ou molaire d'un des deux constituants du mélange. Toujours à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz, cette étude préliminaire a permis de calculer le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Son ordre de grandeur est de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que pour comparaison, l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion pour les liquides est de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et de 10^{-14} à $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les solides. La diffusion gazeuse au sein d'un milieu poreux, même si ce dernier est peu perméable, peut donc jouer un rôle prépondérant sur la cinétique des transferts hydriques.

Le troisième chapitre a introduit une modélisation continue des transferts isothermes d'humidité en milieu poreux. Dans cette modélisation, le mouvement de chacun des constituants gazeux est la superposition d'un mouvement de convection, relatif au mouvement darcéen global du gaz, et d'un mouvement diffusif, relatif à la diffusion gazeuse. Une étude thermodynamique a montré que la loi de Darcy devait être appliquée à la vitesse molaire moyenne du mélange gazeux. Cette modélisation a ensuite pu être simplifiée, à l'aide des nombres de Péclét associés à la vapeur d'eau et à l'air sec, pour faire apparaître un modèle ne considérant pas de transport convectif de type darcéen de ces constituants gazeux. Une autre simplification reposant sur l'hypothèse couramment rencontrée d'une pression de la phase gazeuse constante et uniforme dans le milieu poreux, et égale à la pression atmosphérique, a été introduite. Cette démarche suppose implicitement un mouvement convectif darcéen du gaz suffisamment important pour que toute variation de la pression du gaz soit dissipée quasi-instantanément à l'échelle du temps de séchage par des mouvements importants de l'air sec. En outre, du fait de la faible proportion de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à 20°C , le transport convectif de la vapeur d'eau est négligé devant le transport diffusif.

Le quatrième chapitre a présenté les matériaux cimentaires d'étude ainsi que les expériences de séchage analysées à partir des différentes modélisations. Les transferts d'humidité au cours de ces séchages sont générés par la différence d'humidité relative interne et externe au matériau entraînant ainsi une diffusion en phase gazeuse. Parallèlement, la condition aux limites

d'équilibre thermodynamique impose une saturation en eau liquide plus faible aux bords de l'échantillon. Les effets capillaires mettent alors la phase liquide en mouvement. Les pertes de poids des éprouvettes au cours de l'expérience sont mesurées par des pesées à différents instants. Le séchage est terminé quand l'humidité relative et la pression de gaz internes à l'éprouvette se sont égalisées avec leur valeur externe respective. Notons que la durée du séchage isotherme peut être très grande pour les matériaux à base cimentaire (plus d'un an pour les éprouvettes considérées dans cette étude). L'ensemble des propriétés des matériaux ainsi que leurs paramètres de transfert ont pu être précisés, excepté la perméabilité à l'eau liquide pour laquelle aucune estimation fiable n'est disponible. Ce chapitre a aussi décrit la mise en œuvre numérique des modélisations par la méthode des volumes finis.

Le cinquième chapitre a alors analysé les expériences de séchage en les confrontant aux différentes modélisations. Cette étude a montré que la modélisation à pression de gaz constante ne permettait pas la restitution des cinétiques de séchage expérimentales. L'hypothèse d'une pression de gaz constante implique en effet que le transport diffusif de la vapeur d'eau soit actif du début à la fin du séchage, conduisant à une surévaluation des pertes en eau des matériaux. Au contraire, la modélisation sans hypothèse *a priori* sur les transferts a permis une identification de la perméabilité intrinsèque des matériaux poreux testés par restitution de l'historique des pertes de masse des éprouvettes au cours de leur séchage. L'analyse de ces résultats a montré l'absence de transport convectif significatif pour les constituants gazeux de part la faible perméabilité des matériaux. De plus, le transport diffusif d'humidité sous forme gazeuse contribue peu aux cinétiques de séchage, du fait de la présence d'une surpression de gaz. Au contraire, le mouvement darcéen de l'eau liquide, et son évaporation consécutive au bord des matériaux, sont apparus comme les moteurs principaux du séchage des matériaux d'étude.

Ces résultats ont été confirmés par une modélisation ne reposant que sur ces deux phénomènes et prenant la forme d'une équation de diffusion non-linéaire. Cette dernière modélisation autorise une méthode simple d'identification de l'indicateur de durabilité que constitue la perméabilité à l'eau. Cette méthode, testée sur les matériaux de cette étude, repose sur des expériences de séchage, faciles à réaliser, et mettant en jeu des gradients de pression de liquide élevés. Pour des matériaux peu perméables, la mesure de leur perméabilité à l'eau apparaît plus accessible par ce type d'expérience qu'à partir d'une expérience directe qui nécessiterait des pressions d'entrée de l'eau liquide trop élevées par rapport à celles envisageables pour les perméamètres à eau traditionnels. La méthode ici proposée semble donc bien adaptée à la mesure de la perméabilité intrinsèque à l'eau des matériaux à base cimentaire faiblement perméables. En outre, les mouvements d'eau liquide induits par des variations d'humidité relative présentent l'avantage de correspondre aux situations qui peuvent se produire sur des structures en béton exposées aux conditions climatiques extérieures.

En conclusion de cette partie, les phénomènes limitants du séchage des milieux poreux apparaissent de natures différentes selon la valeur de leur perméabilité intrinsèque. Le séchage des matériaux poreux fortement perméables comme le linge ou des roches très perméables semble davantage limité par le transfert thermique lié à l'importance de la chaleur nécessaire

à l'évaporation. Ensuite, pour une gamme de matériaux à perméabilité moyenne (des bétons de qualité moyenne ou des sols), le temps caractéristique des transferts thermiques est équivalent voir petit devant le temps caractéristique associé au transport de l'humidité sous forme liquide et gazeuse (diffusif et éventuellement convectif à haute température). Enfin, pour les matériaux faiblement perméables comme ceux étudiés ici, le transport de l'humidité en phase liquide apparaît comme le frein principal au séchage.

Dans ce dernier cas, la modélisation donnée par les équations (II.5.6) et (II.5.7) peut servir de base à l'étude du transfert couplé d'humidité et des ions chlorures en milieu poreux partiellement saturé. Cette modélisation fournit le terme de transport convectif des chlorures au sein de la phase liquide du milieu poreux. Le terme de transport diffusif pourra quant à lui être modélisé par une expression similaire à celles utilisées dans la première partie de ce document avec une éventuelle prise en compte des effets de dispersion des chlorures dans le réseau poreux. La diminution rapide du coefficient de diffusion effectif des chlorures dans le matériau avec la baisse de teneur en eau au cours du séchage doit être considérée dans ce modèle ainsi que la fixation des chlorures étudiée dans le chapitre I.5. Enfin, les effets des ions chlorures sur le transport d'humidité peuvent se manifester par la variation de viscosité de la solution et l'influence de ces ions sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. Ce dernier effet interviendrait principalement sur les conditions aux limites de la modélisation.

Une application plus lointaine des résultats de ce travail concerne la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires partiellement saturés. La carbonatation regroupe l'ensemble des réactions chimiques entre le dioxyde de carbone issu de l'air et les composés du béton durci provenant de la réaction d'hydratation du ciment. Ces réactions s'accompagnent d'une diminution du PH de la solution interstitielle qui augmente les risques de corrosion des armatures métalliques. Une première approche de ce problème consiste à étudier seulement la dissolution de la portlandite. Les constituants à considérer en solution sont alors l'eau, les formes dissoutes du dioxyde de carbone et l'ion calcium. Les modes de transport de ces espèces en phase liquide peuvent être diffusif et convectif, ce dernier mode de transport pouvant émaner de la formation d'eau résultant de la réaction entre la portlandite et l'acide carbonique. La modélisation de la réaction de dissolution de la portlandite est réalisable à partir des résultats de la première partie. En ce qui concerne la phase gazeuse, une étude du transport diffusif dans un mélange ternaire constitué de vapeur d'eau, air sec et dioxyde de carbone semble inévitable dans un premier temps. Enfin, l'équilibre entre le gaz carbonique et sa forme en solution, l'acide carbonique, peut être traité à partir de la loi de Henry.

Conclusion

Ce travail a mis en évidence plusieurs résultats détaillés dans les conclusions de chaque partie. Seuls les points principaux révélés dans ce mémoire sont rappelés ici :

Une modélisation simplifiée d'un problème de diffusion et de dissolution conduit à la construction de solutions analytiques à partir d'une étude des invariants. Ces solutions analytiques fournissent des outils puissants de validation de codes de calcul numérique modélisant la dissolution instantanée et non instantanée d'un minéral appartenant à la phase solide d'un milieu poreux saturé. Une étude des effets d'une cinétique de dissolution du premier ordre sur le processus de dégradation du matériau a été menée et débouche sur une méthode d'estimation du temps caractéristique de dissolution. L'ensemble des chapitres de cette première partie souligne la capacité de la méthode des volumes finis à bien s'appliquer aux lois de conservation même en présence de non-linéarités et de dégénérescences. En particulier, la méthode des volumes finis s'est montrée parfaitement adaptée à modéliser la progression d'un front raide de dissolution dans un milieu poreux. Les développements numériques réalisés fournissent donc un outil adapté à la prédiction de la vitesse de dégradation chimique des matériaux cimentaires utilisés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie.

La seconde partie montre, par une analyse détaillée de l'origine des transferts d'humidité en milieux poreux, le rôle prépondérant du mouvement d'eau liquide dans le séchage des matériaux cimentaires faiblement perméables. L'absence de transfert diffusif de la vapeur d'eau est expliquée par l'existence d'une surpression de gaz qui annule rapidement les effets de la diffusion en phase gazeuse. Ces conclusions n'ont pu être obtenues qu'à partir d'une modélisation précise où les lois de transferts sont écrites en conformité avec les résultats de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz. En particulier, la formulation de la loi de Fick de diffusion des gaz au sein du matériau poreux est déterminante dans l'importance des phénomènes mis en évidence. Au terme de l'analyse des transferts d'humidité, une nouvelle méthode permettant d'accéder à la perméabilité intrinsèque des matériaux faiblement perméables, donc difficilement accessible par une mesure directe, a pu être proposée.

Les résultats précédents permettent d'envisager les prolongements suivants pour les modèles décrits dans ce mémoire :

Le modèle de lixiviation des matériaux cimentaires étudié en première partie pourrait être

couplé avec une modélisation mécanique afin de prendre en considération les effets de la dégradation chimique sur la perte de résistance mécanique du matériau. La précipitation éventuelle de l'ettringite au cours de la lixiviation des matériaux à base de ciment peut aussi être modélisée à partir des résultats de cette première partie. Ce phénomène pourrait accélérer la dégradation chimique des ouvrages en béton de stockage des déchets radioactifs, en engendrant par gonflement, la fissuration du matériau.

Le modèle de séchage étudié peut servir de base à la prise en compte du transport convectif et diffusif des chlorures en phase liquide. Ce nouveau modèle autoriserait alors une étude des effets des ions chlorures sur la corrosion des armatures métalliques des structures du Génie civil. Il permettrait ainsi de prédire la durabilité des nombreux ouvrages soumis à la présence de sel et non entièrement saturés par leur solution interstitielle. La carbonatation des matériaux cimentaires favorise aussi la corrosion des armatures métalliques. Sa modélisation peut être menée à partir des résultats de la première partie pour ce qui concerne les phénomènes de dissolution, et des résultats de la seconde partie pour ce qui concerne les transferts hydriques.

Les développements réalisés dans ce travail ont parfois montré les limites de l'approche continue utilisée pour décrire les matériaux cimentaires. Il est par exemple difficile de rendre compte à l'échelle macroscopique de la complexité des phases solide et liquide des matériaux cimentaires et des interactions qui peuvent exister entre ces deux phases. La solution interstitielle des matériaux cimentaires est complexe et regroupe une importante variété d'espèces chimiques pouvant même générer des effets électriques. De fait, la description du transport diffusif d'un constituant au sein de cette solution par la première loi de Fick peut sembler dépasser le domaine d'application de cette loi. La limite des modèles continus utilisés est aussi apparue au cours de l'étude des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires faiblement perméables. L'existence de deux valeurs de la perméabilité intrinsèque du matériau selon le fluide utilisé pour la mesure conduit ainsi à s'interroger sur la validité de la loi de Darcy pour ces matériaux faiblement perméables. Cependant, quels que soient les doutes qui puissent exister sur les lois introduites dans la modélisation, cette dernière doit être menée le plus rigoureusement possible en s'appuyant sur des données expérimentales fiables et des résultats théoriques avérés. La qualité du modèle ne peut alors être jugée qu'après son application et sa confrontation à des résultats expérimentaux. La modélisation fournit alors pour le moins une grille d'analyse de l'expérience et autorise une caractérisation du matériau là où ce n'était pas toujours possible avant. Elle aide aussi à analyser et comprendre les phénomènes physiques de l'expérience et permet d'identifier les lois qui ne peuvent être appliquées au matériau d'étude. Il convient alors de formuler des nouvelles lois mieux adaptées au matériau et de recommencer l'analyse. Ce n'est qu'au terme de ce processus qu'il est possible d'aboutir à une meilleure connaissance du comportement des matériaux et à la conception d'outils capables d'assister l'ingénieur.

Annexes

Annexe A

Processus de transport dans les solutions d'électrolyte

Dans le cas de la diffusion des gaz, la théorie cinétique des gaz fournit une expression du coefficient de diffusion binaire d'un constituant gazeux dans le mélange. Dans le cas des solutions d'électrolyte, une estimation du coefficient de diffusion du soluté peut être obtenue à partir de l'étude des propriétés électrochimiques de ces solutions. Cette annexe rappelle donc quelques éléments de cette théorie à partir de l'ouvrage de Koryta et Dvořák [KD87].

A.1 Migration : transport de matière due à un transfert de charge

Les solutions d'électrolyte contiennent des particules chargées : des ions. Lorsque les ions présents en solution ne sont pas répartis uniformément dans la solution, il y a création d'un potentiel électrique ψ dans la solution. Ce potentiel électrique génère alors un courant électrique $\mathbf{j}$ relié au potentiel électrique au moyen d'une conductivité $\mathcal{K}$ par la relation suivante :

$$\mathbf{j} = -\mathcal{K} \text{grad } \psi \quad (\text{A.1})$$

Le transfert de charge électrique est accompagné par un transport de matière dit de migration. Soit une électrolyte comportant n ions notés avec les indices i et de nombre de charge z_i . Le nombre de charge z_i peut être négatif ou positif, par exemple $z_{Ca^{2+}} = 2$ et $z_{Cl^-} = -1$. De plus, l'eau est supposée rester sous une forme non dissociée, de sorte que les molécules d'eau ne sont pas assujéties à la force électrique liée au potentiel ψ . Pour chacune des particules i chargées en solution, le flux de migration de masse associé au courant électrique $\mathbf{j}$ est donné par :

$$\mathbf{J}_{i,\text{mig}} = -u_i z_i F c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.2})$$

avec u_i la **mobilité** de la particule i , F la constante de Faraday et c_i la concentration molaire du constituant i en solution. La force motrice associée au flux de migration de masse du constituant i est :

$$\mathbf{F}_{i,\text{mig}} = -z_i F \text{grad } \psi \quad (\text{A.3})$$

Donc,

$$\mathbf{J}_{i,\text{mig}} = u_i c_i \mathbf{F}_{i,\text{mig}} \quad (\text{A.4})$$

Le coefficient $u_i c_i$ s'interprète ainsi comme le coefficient phénoménologique de proportionnalité entre flux et force issu de la thermodynamique.

La relation entre le flux de charge et de matière est donnée par la **loi de Faraday** :

$$\mathbf{j} = \sum_i z_i F \mathbf{J}_{i,\text{mig}} \quad (\text{A.5})$$

Il est alors possible d'associer un courant électrique $\mathbf{j}_i$ au mouvement de migration de chaque particule chargée i sous la forme :

$$\mathbf{j}_i = z_i F \mathbf{J}_{i,\text{mig}} = -u_i z_i^2 F^2 c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.6})$$

Koryta et Dvořák [KD87] définissent aussi une **mobilité électrolytique** U_i par :

$$U_i = |z_i| F u_i \quad (\text{A.7})$$

Alors le courant électrique associé à la particule i se réécrit :

$$\mathbf{j}_i = -U_i |z_i| F c_i \text{grad } \psi \quad (\text{A.8})$$

De plus, injectant l'expression (A.6) ou (A.8) de $\mathbf{j}_i$ dans l'expression (A.5) du courant électrique, la conductivité introduite par l'équation (A.1) satisfait les égalités suivantes :

$$\mathcal{K} = \sum_i u_i z_i^2 F^2 c_i = \sum_i U_i |z_i| F c_i \quad (\text{A.9})$$

A.2 Diffusion

La diffusion d'un constituant en solution est décrite à partir de la **première loi de Fick** qui donne l'expression du flux molaire de diffusion $\mathbf{J}_{i,\text{dif}}$ en fonction du gradient de concentration molaire :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -D_i \text{grad } c_i \quad (\text{A.10})$$

Cette loi est basée sur les résultats expérimentaux de Fick et permet une bonne description de la diffusion dans les liquides. Par définition, la vitesse de diffusion d'un constituant est relative au mouvement global du fluide. La plupart des expériences de diffusion étant réalisées sans mouvement global de la solution, la relation (A.10) peut alors être utilisée pour exprimer la vitesse totale du constituant i . Le coefficient D_i est le coefficient de diffusion du $i^{\text{ème}}$ constituant et peut être considéré indépendant de la composition du fluide dans le cas

des solutions diluées.

Par ailleurs, la force motrice de la diffusion est l'opposée du gradient du potentiel chimique molaire μ_i du $i^{\text{ème}}$ constituant (voir par exemple [dGM84]). Les relations phénoménologiques de la thermodynamique montrent alors que le flux de diffusion est proportionnel au gradient du potentiel chimique. Utilisant le même coefficient de proportionnalité que celui intervenant dans (A.4), il vient :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -u_i c_i \text{grad } \mu_i \quad (\text{A.11})$$

Dans le cas d'une solution diluée, le gradient du potentiel chimique molaire vérifie :

$$\text{grad } \mu_i = \frac{RT}{c_i} \text{grad } c_i \quad (\text{A.12})$$

Ainsi, les équations (A.11) et (A.12) fournissent une nouvelle expression du flux molaire de diffusion en fonction du gradient de la concentration pour une solution diluée :

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -RT u_i \text{grad } c_i \quad (\text{A.13})$$

La comparaison des expressions (A.10) et (A.13) du flux de diffusion conduit à l'expression du coefficient de diffusion du constituant i en fonction de sa mobilité dans le cas d'une solution diluée :

$$D_i = RT u_i \quad (\text{A.14})$$

Lorsque le coefficient de diffusion est exprimé en fonction de la mobilité électrolytique introduite par (A.7), l'équation (A.14) devient **l'équation de Nernst-Einstein** :

$$\frac{D_i}{U_i} = \frac{RT}{|z_i|F} \quad (\text{A.15})$$

A.3 Conductivité des solutions d'électrolyte

Soit une solution d'électrolyte comportant n constituants ioniques notés avec un indice i , de nombre de charge z_i et de concentration molaire c_i . L'eau étant toujours supposée rester sous une forme non dissociée, l'hypothèse d'électroneutralité de la solution entraîne :

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (\text{A.16})$$

L'expression (A.9) de la conductivité de la solution conduit à introduire une **conductivité ionique** sous la forme :

$$\lambda_i = z_i^2 F^2 u_i = |z_i| F U_i \quad (\text{A.17})$$

Cette conductivité ionique présente l'avantage d'être constante pour une solution diluée. Soit maintenant le cas le plus usuel d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant

ν_+ cations B^{z_++} et ν_- anions $A^{|z_-| -}$. Les coefficients ν_i et les nombres de charge z_i satisfont donc :

$$\nu_+ z_+ = -\nu_- z_- = \nu_- |z_-| \quad (\text{A.18})$$

La concentration en ion B^{z_++} est :

$$c_+ = \nu_+ c \quad (\text{A.19})$$

De même la concentration en ion $A^{|z_-| -}$ est :

$$c_- = \nu_- c \quad (\text{A.20})$$

Ces définitions sont cohérentes avec la définition de la masse molaire M de l'électrolyte puisque $\rho = Mc = \rho_- + \rho_+ = M_- c_- + M_+ c_+ = M_- \nu_- c + M_+ \nu_+ c = (M_- \nu_- + M_+ \nu_+) c$. Introduisant les équations (A.19) et (A.20) dans l'expression (A.9) de la conductivité, il vient :

$$\mathcal{K} = (U_+ z_+ \nu_+ + U_- |z_-| \nu_-) F c, \quad (\text{A.21})$$

soit, utilisant (A.18),

$$\mathcal{K} = (U_+ + U_-) z_+ \nu_+ F c. \quad (\text{A.22})$$

La **conductivité molaire** Λ de l'électrolyte fort est introduite par :

$$\Lambda = (U_+ + U_-) z_+ \nu_+ F, \quad (\text{A.23})$$

de sorte que :

$$\mathcal{K} = \Lambda c. \quad (\text{A.24})$$

Certains auteurs introduisent aussi une **conductivité molaire équivalente** Λ^* par :

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{z_+ \nu_+} = \frac{\Lambda}{|z_-| \nu_-} = (U_+ + U_-) F, \quad (\text{A.25})$$

et une **conductivité ionique équivalente** pour chaque ion. Dans le cas des cations et avec (A.17), cette conductivité ionique équivalente est reliée à leur mobilité électrolytique par :

$$\lambda_+^* = \frac{\lambda_+}{z_+} = U_+ F \quad (\text{A.26})$$

De même pour les anions :

$$\lambda_-^* = \frac{\lambda_-}{|z_-|} = U_- F \quad (\text{A.27})$$

Les relations (A.25) à (A.27) entraînent :

$$\Lambda^* = \lambda_+^* + \lambda_-^* \quad (\text{A.28})$$

Les valeurs des conductivités ioniques équivalentes à dilution de la plupart des ions sont disponibles dans des tables (voir [RPP87] page 620 pour une température de 25° C et [RS59] pages 463 et 465 ou [KD87] page 100 pour une gamme de température allant de 0 à 100°

C). Notons qu'en pratique, c'est la conductivité à dilution d'une électrolyte (Λ^*) qui est mesurée et dont il est déduit celle d'un ion particulier (par exemple λ_+^*) à partir de (A.28) et de la conductivité ionique de l'autre ion (λ_-^*). Les conductivités ioniques équivalentes permettent d'évaluer le coefficient de diffusion D_i de la loi de Fick (A.10) à dilution. Cette évaluation se fait à partir de l'équation de Nernst-Einstein (A.15) réexprimée en fonction de la conductivité ionique λ_i ou de la conductivité ionique équivalente λ_i^* . Cette nouvelle équation, encore appelée relation de Nernst-Einstein dans [MGD95] page 29, fournit une estimation du coefficient de diffusion sous la forme :

$$D_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \lambda_i = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^* \quad (\text{A.29})$$

Appliquons cette formule aux ions chlorures et sodium à 25° C. Les valeurs des conductivités ioniques équivalentes des ions chlorures et sodium sont, d'après [RS59] page 463 :

$$\lambda_{Na^+}^* = 50,10 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol} \quad \lambda_{Cl^-} = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol}$$

Les coefficients de diffusion de ces deux ions sont donc, avec $R = 8,3143 \text{ J}/(\text{K.mol})$, $T = 298 \text{ K}$ et $F = 96487 \text{ C/mol}$:

$$D_{Na^+} = \frac{8,3143 \times 298}{96487^2} 50,10 \cdot 10^{-4} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.30})$$

$$D_{Cl^-} = \frac{8,3143 \times 298}{96487^2} 76,35 \cdot 10^{-4} = 2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.31})$$

Les coefficients de diffusion de chacun des ions présents en solution de chlorure de sodium sont donc connus. Or, dans le cas de cette solution, les concentrations molaires en ions chlorures et sodium sont égales et identiques à la concentration molaire en chlorure de sodium. Il semble alors possible de faire apparaître une unique loi de diffusion pour le chlorure de sodium faisant intervenir un unique coefficient de diffusion du chlorure de sodium. Ce dernier coefficient sera bien entendu une fonction des coefficients de diffusion de chacun des ions : D_{Na^+} et D_{Cl^-} . Cette unique loi de diffusion requiert une étude du transfert des ions sous les effets couplés de la diffusion moléculaire et de la migration électrique.

A.4 Diffusion et migration dans les électrolytes

Soit à nouveau une solution d'électrolyte comportant n constituants ioniques notés avec un indice i , de nombre de charge z_i et de concentration c_i . Chacun de ces constituants est soumis à une force électrique engendrant un flux de migration et à une force liée à la différence de concentrations dans la solution, et à l'origine d'un flux de diffusion. Pour une solution diluée, le flux de matière du $i^{\text{ème}}$ constituant ionique est la somme de ces deux contributions et s'écrit à partir des équations (A.2) et (A.13) sous la forme :

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{i,\text{mig}} + \mathbf{J}_{i,\text{dif}} = -u_i (RT \text{ grad } c_i + z_i F c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.32})$$

Cette équation est généralement dénommée **équation de Nernst-Planck**. Elle décrit le transport de matière sous l'influence de la diffusion et d'un champ électrique pour une solution diluée. Elle peut être étendue au cas d'une solution non diluée à partir de l'expression (A.11) du flux de diffusion en fonction du potentiel chimique du constituant i . Il vient alors :

$$\mathbf{J}_i = -u_i c_i (\text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.33})$$

Certains auteurs introduisent un potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi$ permettant d'exprimer le flux de matière du $i^{\text{ème}}$ constituant ionique comme une fonction d'un unique gradient. Revenons au cas d'une solution diluée, et exprimons le courant électrique qui circule dans la solution à partir de la loi de Faraday (A.5). Dans le cas de la diffusion couplée avec la migration, cette loi se réécrit :

$$\mathbf{j} = - \sum_i u_i z_i F (RT \text{ grad } c_i + z_i F c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.34})$$

Utilisant la relation (A.14) ($D_i = RT u_i$), (A.34) se réécrit sous la forme :

$$\mathbf{j} = - \sum_i D_i (z_i F \text{ grad } c_i + \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.35})$$

Cette expression est utilisée dans la section suivante pour identifier le coefficient de diffusion de l'électrolyte lorsque cette dernière n'est soumise à aucune force électrique extérieure.

A.5 Calcul d'un coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte en l'absence de champ électrique extérieur

Soit une solution possédant initialement une répartition non uniforme de ses concentrations en constituants ioniques et soumise à aucune force électrique extérieure. La différence d'états de la solution engendre alors un mouvement de diffusion de ses constituants ioniques. Ce mouvement de diffusion entraîne à son tour, la création d'un potentiel électrique qui peut être qualifié de diffusion car il intervient en conséquence du mouvement purement diffusif des particules ioniques. Si ψ_{dif} est ce potentiel électrique de diffusion, son expression peut être déterminée à partir de l'équation (A.35) puisque, en l'absence de force électrique extérieure, le courant électrique circulant dans la solution est nulle :

$$0 = - \sum_i D_i (z_i F \text{ grad } c_i + \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_i \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.36})$$

Cette expression relie le gradient du potentiel électrique créé par la diffusion aux gradients des concentrations des ions présents en solution. En particulier, dans le cas le plus usuel d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant ν_+ cations B^{z_+} et ν_- anions A^{z_-} , l'équation (A.36) se réécrit, avec les notations de la partie A.3,

$$0 = -D_+ (z_+ F \text{ grad } c_+ + \frac{z_+^2 F^2}{RT} c_+ \text{ grad } \psi_{dif}) - D_- (z_- F \text{ grad } c_- + \frac{z_-^2 F^2}{RT} c_- \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.37})$$

Utilisant les relations (A.18) à (A.20), (A.37) devient :

$$0 = -D_+ \nu_+ z_+ F (\text{grad } c + \frac{z_+ F}{RT} c \text{ grad } \psi_{dif}) - D_- \nu_- z_- F (\text{grad } c + \frac{z_- F}{RT} c \text{ grad } \psi_{dif}) \quad (\text{A.38})$$

Le gradient du potentiel électrique de diffusion s'exprime alors en fonction du gradient de concentration de l'électrolyte sous la forme :

$$\text{grad } \psi_{dif} = -\frac{RT(D_+ - D_-)}{Fc(z_+ D_+ - z_- D_-)} \text{grad } c \quad (\text{A.39})$$

Le flux total de matière de l'électrolyte $\mathbf{J}$ est maintenant calculé à partir du flux de l'un ou l'autre des constituants ioniques par

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\nu_+} \mathbf{J}_+ = \frac{1}{\nu_-} \mathbf{J}_- \quad (\text{A.40})$$

Ce flux total de l'électrolyte s'exprime en fonction d'un unique gradient de concentration de cette électrolyte à partir des équations (A.32) (écrite pour $\psi = \psi_{dif}$) et (A.40), et à l'aide des relations (A.14), (A.18) et (A.39) :

$$\mathbf{J} = -\frac{(\nu_+ + \nu_-)D_+ D_-}{\nu_- D_+ + \nu_+ D_-} \text{grad } c \quad (\text{A.41})$$

Cette expression autorise la définition d'un coefficient de diffusion "effectif" à dilution de l'électrolyte D^* en fonction des coefficients de diffusion des anion et cation sous la forme :

$$D^* = \frac{(\nu_+ + \nu_-)D_+ D_-}{\nu_- D_+ + \nu_+ D_-} \quad (\text{A.42})$$

Ce coefficient de diffusion est aussi exprimable en fonction des mobilités électrolytiques des ions à partir de l'équation de Nernst-Einstein (A.15). Cette nouvelle forme conduit à l'**équation de Nernst-Hartley** ([KD87] page 127) donnée par

$$D^* = \frac{RT}{F} \frac{(\nu_+ + \nu_-)U_+ U_-}{z_+ \nu_+ (U_+ + U_-)} \quad (\text{A.43})$$

Une troisième expression du coefficient de diffusion de l'électrolyte est possible en fonction des conductivités ioniques. Introduisant la relation (A.17) dans l'expression (A.43) du coefficient de diffusion de l'électrolyte, il vient :

$$D^* = \frac{RT}{F^2} \frac{1/z_+ - 1/z_-}{\nu_+/\lambda_- + \nu_-/\lambda_+} \quad (\text{A.44})$$

Enfin, une expression en fonction des conductivités ioniques équivalentes introduites par (A.26) et (A.27) conduit à l'**équation de Nernst-Haskell** ([RPP87] page 620) :

$$D^* = \frac{RT}{F^2} \frac{1/z_+ + 1/|z_-|}{1/\lambda_+^* + 1/\lambda_-^*} \quad (\text{A.45})$$

L'expression (A.42) peut être appliquée à une solution à base de chlorure de sodium pour en déduire un coefficient de diffusion du chlorure de sodium en solution sous la forme :

$$D_{NaCl}^* = 2 \frac{D_{Na^+} \times D_{Cl^-}}{D_{Na^+} + D_{Cl^-}}$$

Les valeurs (A.30,A.31) des coefficients de diffusion de chaque ion à dilution fournissent la valeur du coefficient de diffusion du chlorure de sodium à dilution et à 25° C :

$$D_{NaCl}^* = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{A.46})$$

La valeur obtenue est conforme à celles données dans de nombreuses références comme par exemples [RS59] page 573, [SD91] page 470, [SR97] page 13 et [Mau99] page 2. En fait, la diffusion entraîne le mouvement des anions et cations de l'électrolyte. Les différentes espèces ioniques possèdent leur propre coefficient de diffusion, et par conséquent ne diffusent pas à la même vitesse. Il apparaît alors localement dans la solution des séparations de charge et donc un champ électrique qui ralentit les ions le plus rapides et accélère les ions les plus lents. Finalement, comme la diffusion de l'électrolyte s'effectue en présence d'aucun courant électrique, elle peut être décrite par une loi de diffusion classique de Fick, avec son coefficient de diffusion donné par (A.46).

Cussler ([Cus97] page 148) présente l'expression (A.42) sous la forme d'une moyenne harmonique des coefficients de diffusion de chaque ion :

$$D^* = \frac{\nu_+ + \nu_-}{\nu_-/D_- + \nu_+/D_+}$$

Par rapport à une moyenne classique des coefficients de diffusion, la moyenne harmonique donne plus d'importance à la plus petite valeur du coefficient de diffusion ionique. Par conséquent, la diffusion de l'électrolyte est dominée par l'espèce ionique la plus lente.

A.6 Cas d'une solution non diluée

La théorie de la conductivité des solutions d'électrolyte ne peut pas être utilisée dans le cas des solutions non diluées pour évaluer leur coefficient de diffusion. En particulier, l'expression de Nernst-Hartley (A.43) ne peut pas servir à calculer le coefficient de diffusion de l'électrolyte à partir des mobilités électrolytiques de chaque ion pour une certaine valeur de la concentration. Ce résultat se constate à partir de la différence de comportement de la conductivité d'un ion et de son coefficient de diffusion en fonction de la concentration en soluté (voir par exemple [MGD95] page 30). De fait, les validités de l'équation (A.29) et de l'équation de Nernst-Einstein (A.15) sont remises en cause dans le cas des solutions non diluées. Robinson et Stokes ([RS59] pages 285 et 290) et Koryta et Dvořák ([KD87] page 127) expliquent ce désaccord par la différence des phénomènes de transport mis en jeux pendant la diffusion et la conduction électrique. Dans le cas de la diffusion, les anions et cations se déplacent dans la même direction, alors que, dans le cas de la conduction électrique, le courant électrique entraîne les anions et cations dans des directions opposées.

Certains auteurs ont alors tenté d'exprimer le coefficient de diffusion de l'électrolyte en fonction de son coefficient de diffusion à dilution et de son coefficient d'activité. Dans le cas d'une solution non diluée, le flux de matière de l'espèce ionique i est donné par l'équation (A.33) sous la forme :

$$\mathbf{J}_i = -u_i c_i (\text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \psi) \quad (\text{A.47})$$

Soit à nouveau le cas d'une solution d'électrolyte fort de concentration c comportant ν_+ cations B^{z_+} et ν_- anions A^{z_-} . La même démarche que celle suivie dans la partie A.5 permet d'obtenir l'expression du potentiel électrique de diffusion en l'absence de courant électrique à partir de l'expression (A.5) du courant électrique circulant dans l'électrolyte. L'expression du potentiel électrique peut alors être injectée dans (A.47) pour fournir celle du flux total de matière de l'électrolyte $\mathbf{J}$ sous la forme

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\nu_+} \mathbf{J}_+ = -\frac{U_+ U_-}{F \nu_+ z_+ (U_+ + U_-)} c (\nu_+ \text{grad } \mu_+ + \nu_- \text{grad } \mu_-) \quad (\text{A.48})$$

avec μ_+ et μ_- les potentiels chimiques molaires des anions et cations. Ces potentiels font alors apparaître le potentiel chimique de l'électrolyte $\mu_c = \nu_+ \text{grad } \mu_+ + \nu_- \text{grad } \mu_-$ (voir Robinson et Stokes [RS59] page 27). De plus l'équation de Nernst-Hartley (A.43) permet de faire intervenir le coefficient de diffusion de l'électrolyte à dilution D^* dans l'équation (A.48). Finalement, en notant $\nu = \nu_+ + \nu_-$, cette équation devient :

$$\mathbf{J} = -\frac{D^*}{RT\nu} c \text{grad } \mu_c \quad (\text{A.49})$$

Utilisant l'expression du potentiel chimique de l'électrolyte en fonction du coefficient d'activité ionique molaire moyen $y_{\pm}$ introduit par Robinson et Stokes (voir [RS59]) page 28), le coefficient de diffusion effectif D , de la loi de Fick $\mathbf{J} = -D \text{grad } c$ appliquée au cas d'une électrolyte non diluée, s'écrit sous la forme (voir Robinson et Stokes [RS59] page 287) :

$$\frac{D}{D^*} = \left(1 + \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial \ln c}\right) \quad (\text{A.50})$$

Lorsque le coefficient d'activité moyen $y_{\pm}$ de la solution est connu, l'expression (A.50) permet le calcul du coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte pour des faibles concentrations (jusqu'à environ 0,5 mol/l dans le cas d'une solution de NaCl à 25° C). Pour des plus fortes concentrations en soluté, l'expression (A.50) ne rend pas bien compte de l'évolution du coefficient de diffusion avec la concentration. Ce désaccord semble attribuable à l'existence d'un flux convectif de soluté consécutif à son propre mouvement diffusif (voir [RS59] page 322, [Cra95] page 209 et [Cus97] pages 50 et 356). L'expression proposée par Gordon dans [RPP87] page 621 permet une estimation du coefficient de diffusion sur une plus large gamme de concentration sous la forme :

$$\frac{D}{D^*} = \frac{\eta_0}{\eta_l} \frac{1}{c_w \bar{v}_w} \left(1 + \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial \ln m}\right) \quad (\text{A.51})$$

où η_0 est la viscosité dynamique du solvant pur, η_l la viscosité dynamique de la solution, c_w la concentration molaire en solvant en solution, $\bar{v}_w$ le volume molaire partiel du solvant en

solution et m la molalité de la solution.

En conclusion de cette annexe, l'équation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion d'une particule sphérique à son rayon et à la viscosité de la solution est rappelée.

A.7 Equation de Stokes-Einstein

L'expression du coefficient de diffusion donnée dans cette section concerne les particules non chargées et en particulier les molécules neutres. Le mouvement de ces particules de soluté est assimilé au mouvement de particules sphériques de rayon r dans un milieu visqueux de viscosité η . La vitesse $\mathbf{v}$ d'une particule de soluté est alors donnée par la **loi de Stokes** (voir par exemple [BSL60] page 59) sous la forme :

$$\mathbf{v} = \frac{1}{6\pi\eta r} \mathbf{f} \quad (\text{A.52})$$

avec $\mathbf{f}$ la force agissant sur la particule et $6\pi\eta r$ un coefficient de friction pour une particule sphérique. Dans le cas de la diffusion, la force agissant sur les particules de soluté dérive du potentiel chimique molaire : $\mathbf{f} = -\text{grad } \mu/\mathcal{N}$, avec $\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro. Pour une solution diluée satisfaisant (A.12), cette force peut être introduite dans (A.52) pour donner :

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{6\pi\eta r} \frac{RT}{\mathcal{N}c} \text{grad } c$$

soit, avec $k = R/\mathcal{N}$,

$$c\mathbf{v} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \text{grad } c \quad (\text{A.53})$$

Lorsqu'elle est comparée avec l'expression de la première loi de Fick (A.10), l'équation (A.53) fournit une estimation du coefficient de diffusion sous la forme :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (\text{A.54})$$

L'hypothèse de particules non chargées permet d'éviter le cas d'une force motrice dérivant d'un potentiel électrochimique ce qui empêcherait par la suite l'identification d'un coefficient de diffusion avec la première loi de Fick. L'équation (A.54) constitue **l'équation de Stokes-Einstein** fréquemment présentée dans la littérature (voir [RS59] page 43, [BSL60] page 513, [GED73], [KD87] page 132, [RPP87] page 598 et [Cus97] page 115), et qui peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion ou le rayon de particules non chargées.

Concentration molaire en soluté	Coefficient de diffusion	Coefficient de diffusion relatif
c_c	D_{NaCl}	D_{NaCl}/D_{NaCl}^*
(mol/l)	$10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	(-)
0,000	1,610	1,000000
0,001	1,585	0,984472
0,002	1,576	0,978882
0,003	1,570	0,975155
0,005	1,560	0,968944
0,007	1,555	0,965839
0,010	1,545	0,959627
0,050	1,507	0,936025
0,100	1,483	0,921118
0,200	1,475	0,916149
0,300	1,475	0,916149
0,500	1,474	0,915528
0,700	1,475	0,916149
1,000	1,484	0,921739
1,500	1,495	0,928571
2,000	1,516	0,941615
3,000	1,565	0,972050
4,000	1,594	0,990062
5,000	1,590	0,987578

TAB. A.1 – Coefficient de diffusion d'une solution à base de chlorure de sodium à 25° C d'après [RS59].

Annexe B

Diffusion dans un mélange ternaire gazeux

Le cas d'un mélange idéal de trois constituants gazeux ne présente pas d'intérêt dans l'étude du séchage qui ne considère que deux constituants gazeux : la vapeur d'eau et l'air sec. Cependant, en vue d'une modélisation de la carbonatation d'un milieu poreux non saturé, il est nécessaire de faire intervenir un troisième constituant gazeux : le dioxyde de carbone. Le mélange gazeux est alors un mélange ternaire pour lequel les lois de diffusion diffèrent de celles introduites dans le cas binaire. Les notations introduites dans le chapitre II.2 sont utilisées dans cette annexe.

B.1 Equations de diffusion : loi de Fick généralisée

Dans le cas d'un mélange ternaire, la diffusion est couplée entre les trois constituants gazeux comme le souligne Smith [Smi97]. En effet, dans le cas d'un mélange binaire la diffusion relative s'opère à partir d'une seule force motrice et il n'y a qu'un seul flux indépendant. Au contraire, dans le cas d'un mélange ternaire, deux forces motrices indépendantes sont présentes pour deux flux de diffusion indépendants. Avec le choix d'une vitesse molaire moyenne comme vitesse de référence du mélange, ce couplage s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1^c &= c_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_g^c) = -D_{11}^F c_g \text{grad } C_1 - D_{12}^F c_g \text{grad } C_2 \\ \mathbf{J}_2^c &= c_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_g^c) = -D_{21}^F c_g \text{grad } C_1 - D_{22}^F c_g \text{grad } C_2 \\ \mathbf{J}_3^c &= c_3(\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_g^c) = -\mathbf{J}_1^c - \mathbf{J}_2^c \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

soit encore,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_1^c \\ \mathbf{J}_2^c \end{bmatrix} = -c_g \underbrace{\begin{bmatrix} D_{11}^F & D_{12}^F \\ D_{21}^F & D_{22}^F \end{bmatrix}}_{\mathbf{D}^F} \begin{bmatrix} \text{grad } C_1 \\ \text{grad } C_2 \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Ces expressions constituent l'équivalent des lois de Fick pour un mélange ternaire. Les coefficients D_{ij}^F de ce système sont des coefficients de diffusion (m^2/s) mais diffèrent des coefficients

de diffusion d'un système binaire. Ils ne sont *a priori* pas symétriques, et peuvent même être négatifs. Enfin, alors que le coefficient de diffusion d'un mélange binaire est indépendant de la composition du système, les coefficients D_{ij}^F dépendent de la composition du mélange. Ces coefficients sont donc des fonctions des fractions molaires C_i pour $i = 1, 2$ et 3 en plus des variables de température et de pression totale. Il est toutefois possible d'obtenir une expression de ces coefficients en fonction des coefficients de diffusion binaire à partir des équations de Maxwell-Stefan.

B.2 Equations de Maxwell-Stefan

Les équations de **Maxwell-Stefan** constituent la forme la plus pratique pour décrire la diffusion dans les systèmes à plusieurs constituants. Ces équations sont démontrées dans [TK93] à partir de la conservation de la quantité de mouvement lors de collisions élastiques dans un mélange idéal à deux constituants. Ces expressions se généralisent alors aux mélanges à plusieurs constituants sous la forme [RPP87] page 596 ou [TK93] page 19 :

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{C_i C_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)}{D_{ij}} \quad (\text{B.3})$$

où d_i représente la force motrice pour la diffusion du constituant i dans le mélange.

Les D_{ij} sont les coefficients de diffusion binaire donnés par (II.2.51) et sont donc positifs et symétriques. Ils dépendent de la température et de la pression totale mais sont indépendants de la composition du système. Expriment dans (B.3) les vitesses $\mathbf{v}_i$ de chaque constituant en fonction de sa vitesse molaire $\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_i$, il vient alors

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(C_i \mathbf{w}_j^c - C_j \mathbf{w}_i^c)}{c_g D_{ij}} \quad (\text{B.4})$$

Cette dernière équation peut être réexprimée en fonction des flux de diffusion molaires par rapport à $\mathbf{v}_g^c$ à l'aide de $\mathbf{w}_i^c = c_i \mathbf{v}_g^c + \mathbf{J}_i^c$:

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_i \mathbf{J}_j^c - C_j \mathbf{J}_i^c}{c_g D_{ij}} \quad (\text{B.5})$$

Montrons maintenant comment il est possible d'exprimer les coefficients de diffusion de la loi de Fick généralisée (B.2) pour un mélange ternaire (les D_{ij}^F) à partir des coefficients de diffusion de l'équation de Maxwell-Stefan (les D_{mn}).

Dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits à température et pression constantes, les forces motrices de diffusion s'écrivent [TK93] sous la forme :

$$d_i = \text{grad } C_i \quad (\text{B.6})$$

Utilisant les relations (II.2.27) et (B.5) et (B.6) écrites pour $i = 1$ et 2 , il vient :

$$c_g \begin{bmatrix} \text{grad } C_1 \\ \text{grad } C_2 \end{bmatrix} = - \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{D_{13}} + C_2 \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) & -C_1 \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) \\ -C_2 \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) & \frac{1}{D_{23}} + C_1 \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) \end{bmatrix}}_{\mathbf{B}} \begin{bmatrix} \mathbf{J}_1^c \\ \mathbf{J}_2^c \end{bmatrix} \quad (\text{B.7})$$

L'expression de la matrice $\mathbf{D}^F$ s'obtient alors par inversion de $\mathbf{B}$: $D^F = B^{-1}$. Le calcul du déterminant de la matrice $\mathbf{B}$ donne :

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{C_1}{D_{13}} \left(\frac{1}{D_{21}} - \frac{1}{D_{23}} \right) + \frac{C_2}{D_{23}} \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) + \frac{1}{D_{13} D_{23}} \\ &= \frac{C_1}{D_{13} D_{21}} + \frac{C_2}{D_{23} D_{12}} + \frac{C_3}{D_{13} D_{23}} \end{aligned}$$

La symétrie des coefficients D_{ij} permet d'écrire :

$$\Delta = \frac{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}}{D_{12} D_{13} D_{23}} > 0 \quad (\text{B.8})$$

Finalement, les expressions suivantes peuvent être obtenues :

$$D_{11}^F = + \frac{B_{22}}{\Delta} = \frac{D_{13}(C_1 D_{23} + (1 - C_1) D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.9})$$

$$D_{22}^F = + \frac{B_{11}}{\Delta} = \frac{D_{23}(C_2 D_{13} + (1 - C_2) D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.10})$$

$$D_{12}^F = - \frac{B_{12}}{\Delta} = \frac{C_1 D_{23} (D_{13} - D_{12})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.11})$$

$$D_{21}^F = - \frac{B_{21}}{\Delta} = \frac{C_2 D_{13} (D_{23} - D_{21})}{C_1 D_{23} + C_2 D_{13} + C_3 D_{12}} \quad (\text{B.12})$$

Ces expressions sont celles données par Taylor et Krishna dans [TK93] page 80. En fait, les coefficients D_{ij}^F sont liés entre eux par une relation car ils s'expriment à partir des trois coefficients de diffusion binaire D_{12} , D_{13} et D_{23} . Plus généralement, pour un système à n constituants, il existe $(n - 1)^2$ coefficients de diffusion dans la loi de Fick généralisée. L'utilisation des relations d'Onsager permet de réduire ce nombre à $\frac{1}{2}n(n - 1)$ coefficients ([dGM84] page 246 ou [HCB54] page 715). En particulier, dans le cas d'un mélange ternaire, il y a trois coefficients de diffusion réellement indépendants. De Groot et Mazur [dGM84] donnent les relations liant ces coefficients de diffusion page 264. Dans le cas d'un mélange ternaire ils obtiennent la relation suivante¹ :

$$C_2(1 - C_2)D_{12}^F - C_1(1 - C_1)D_{21}^F = C_1 C_2 (D_{11}^F - D_{22}^F),$$

1. étant donné les expressions choisies par de Groot et Mazur [dGM84] page 261 pour les flux de diffusion, les relations suivantes existent entre leurs coefficients de diffusion D_{ij}^G et les nôtres D_{ij}^F : $D_{ii}^G = D_{ii}^F$ et pour i différent de j : $M_j D_{ij}^G = M_i D_{ij}^F$

satisfaite par les coefficients de diffusion définis par (B.9-B.12). Il peut aussi être déduit des relations (B.9-B.12) ou des relations de Maxwell-Stefan une expression plus simple du coefficient de diffusion de Fick quand un constituant est fortement majoritaire. Si par exemple $C_3 \rightarrow 1$ alors pour $i = 1$ et 2 , $C_i \rightarrow 0$, $D_{ii}^F \rightarrow D_{i3}$ et pour $i \neq j$ $D_{ij}^F \rightarrow 0$. A partir des mêmes relations, il est aussi possible de montrer que lorsque tous les coefficients de diffusion binaire sont proches: $D_{ij} \rightarrow D$ pour tout $i \neq j$ alors $D_{ii}^F \rightarrow D$ et pour $i \neq j$ $D_{ij}^F \rightarrow 0$.

B.3 Un exemple : mélange air sec, vapeur d'eau et gaz carbonique

Dans le cas de la carbonatation d'un milieu poreux non saturé, il faut étudier le mélange idéal de gaz parfaits, eau sous forme de vapeur (v), dioxyde de carbone (c) et air sec (a). Les valeurs des coefficients de diffusion binaire de chacun des couples de gaz possibles: $a - v$, $a - c$ et $v - c$ doivent alors être calculées. Fixons la température à 20°C . Les données utilisées pour la vapeur d'eau et l'air sec sont les mêmes que celles présentées dans le cas d'un mélange binaire. Pour le dioxyde de carbone, les valeurs de l'énergie et de la longueur caractéristique sont issues du tableau page 733 de [RPP87]. L'ensemble des paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de diffusion binaire est récapitulé dans le tableau B.1. Les étapes intermédiaires du calcul sont présentées dans le tableau B.2.

TAB. B.1 – Paramètres nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion binaire.

	air sec	vapeur d'eau	dioxyde de carbone
masse molaire (g/mol)	$M_a = 28.96$	$M_v = 18.01$	$M_c = 44.01$
longueur caractéristique (Å)	$\sigma_a = 3.711$	$\sigma_v = 2.649$	$\sigma_c = 3.941$
énergie caractéristique (J)	$\epsilon_a = 78.6 \text{ k}$	$\epsilon_v = 356 \text{ k}$	$\epsilon_c = 195.2 \text{ k}$

Les résultats du tableau B.2 s'appliquent alors au cas d'un milieu poreux non saturé en calculant la matrice $\mathbf{D}^F$ reliant les flux aux gradients des fractions molaires à l'aide des expressions (B.9-B.12). La prise en compte du milieu poreux se fait par l'intermédiaire d'un coefficient devant cette matrice prenant en compte les effets de la réduction d'espace offert au gaz et de tortuosité.

TAB. B.2 – Calcul des coefficients de diffusion binaire à 20° C.

		$a - v$	$a - c$	$v - c$
$2M_iM_j/(M_i + M_j)$	(-)	$M_{av} = 22.21$	$M_{ac} = 34.93$	$M_{vc} = 25.56$
$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$	(Å)	$\sigma_{av} = 3.180$	$\sigma_{ac} = 3.826$	$\sigma_{vc} = 3.295$
$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\epsilon_j}$	(J)	$\epsilon_{av} = 167.28 \text{ k}$	$\epsilon_{ac} = 123.87 \text{ k}$	$\epsilon_{vc} = 263.61 \text{ k}$
T_{ij}^*	(-)	$T_{av}^* = 1.75$	$T_{ac}^* = 2.37$	$T_{vc}^* = 1.11$
intégrale de collision	(-)	$\Omega_D^{av} = 1.128$	$\Omega_D^{ac} = 1.018$	$\Omega_D^{vc} = 1.369$
coefficient de diffusion ^a (cm ² /s)		$D_{av} = 0.248/p_g$	$D_{ac} = 0.152/p_g$	$D_{vc} = 0.178/p_g$

^a pour une pression totale de gaz p_g donnée en bar.

Annexe C

Evaluation de la diminution de température au cours du séchage

Une approche simplifiée menée dans [CEL98] fournit une surestimation de la diminution de température au cours du séchage de la forme :

$$\theta_{max} = \frac{\tau_\theta}{\tau_d} \frac{L m_{l\infty}}{r C} \left(1 - \frac{\tau_\theta}{\tau_d}\right)^{-1} \quad (C.1)$$

où τ_θ et τ_d sont respectivement les temps caractéristiques des transferts de chaleur et d'humidité, L est la chaleur latente de vaporisation de l'eau et $m_{l\infty}$ est la variation asymptotique de la teneur en eau massique. Enfin, r et C désignent respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique de l'ensemble du matériau. Dans [CEL98], les auteurs donnent aussi une évaluation du temps caractéristique de transfert thermique par :

$$\tau_\theta = \frac{r C x^2}{\lambda} \quad (C.2)$$

avec λ la conductivité thermique effective du matériau et x la distance locale de transfert considérée.

Dans le cas d'un unique transport d'eau sous forme liquide couplé avec son évaporation au bord du matériau, le temps caractéristique de transferts d'humidité peut être déduit des équations (II.5.6) et (II.5.6) sous la forme :

$$\tau_d = \frac{\phi \eta_l x^2}{k k_{rl}(s_l) p'_c(s_l)} \quad (C.3)$$

Les équations (C.2) et (C.3) conduisent à une majoration du rapport des temps caractéristiques τ_θ/τ_d indépendamment de la variable locale d'espace x :

$$\frac{\tau_\theta}{\tau_d} \leq - \frac{r C}{\lambda} \frac{k p'_c(s_l)}{\phi \eta_l} \quad (C.4)$$

Dans le cas de la pâte de ciment CO, la majoration suivante est obtenue,

$$\frac{\tau_\theta}{\tau_d} \leq 7.4 \cdot 10^{-4} \quad (C.5)$$

à partir des valeurs

$$\begin{aligned}
 \phi &= 0.3 \\
 rC &= 0.7 \times 1700 \times 1000 + 0.3 \times 1000 \times 4180 \\
 &= 2444 \text{ kJ.m}^{-3}/\text{K} \\
 \lambda &= 1 \text{ J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}/\text{K} \\
 k &= 10^{-21} \text{ m}^2 \\
 -p'_c(s_l) &\leq 3.10^8 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Finalement, l'équation (C.1) utilisée avec $m_{l\infty} < \phi\rho_l$ et $L = 2450 \text{ kJ/kg}$ à 20° C fournit une surestimation de la diminution de la température de la pâte de ciment CO au cours de son séchage :

$$\theta_{max} \leq 0.23 \text{ K} \quad (\text{C.6})$$

Cette faible décroissance assure que l'hypothèse d'isothermie utilisée dans la présente analyse est bien satisfaite (voir aussi [Heu99]). L'égalité (C.3) et donc l'estimation (C.6) peuvent s'avérer fausses au départ du séchage où le transport diffusif de la vapeur d'eau participe au transport d'humidité (voir [BBS97]). Cependant, il a été montré que le transport diffusif de la vapeur d'eau ne contribuait pas de façon significative à la perte de poids des éprouvettes. De plus, la quantité $Lm_{l\infty}$ prise en compte dans (C.1) surestime très largement les effets de la chaleur latente sur la baisse de température au départ du séchage.

De façon plus générale, le caractère bien distinct des temps de transferts de la chaleur et de l'humidité dans les milieux poreux peu perméables indique que le rôle majeur d'une variation de température sur le processus de séchage doit porter sur la variation consécutive de la pression de vapeur saturante.

Annexe D

Données utiles à la modélisation du séchage

TAB. D.1 – *Données physiques du modèle de séchage isotherme.*

masse volumique de l'eau	$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$
constante des gaz parfaits	$R = 8.3147 \text{ J/(K.mol)}$
masse molaire de l'eau	$M_v = 0.018 \text{ kg/mol}$
masse molaire de l'air sec	$M_a = 0.02896 \text{ kg/mol}$
température	$T = 293 \text{ K}$
pression atmosphérique	$p_{atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
viscosité dynamique du gaz	$\eta_g = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m.s)}$
viscosité dynamique de l'eau	$\eta_w = 1.002 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m.s)}$
pression de vapeur saturante de l'eau	$p_{vs} = 2333 \text{ Pa}$

Bibliographie

- [AA98] F. ADENOT et A. ASPART. « Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment ». Dans *Science des matériaux et Propriétés des bétons*, 1^{ères} Rencontres Internationales, pages 141–149, 1998.
- [AAM97] F. ADENOT, A. ASPART, et C. MAZOIN. « Modélisation de la dégradation des bétons. Action 1997 sur l'influence de la solution agressive », Note technique CEA SESD/97.61, 1997.
- [Ack88] P. ACKER. « Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique. », Rapport de recherche LPC N° 152, juillet 1988.
- [Ada75] R.A. ADAMS. *Sobolev spaces*. Academic Press, 1975.
- [Ade92] F. ADENOT. « Durabilité du béton: Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment ». Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [Ade94] F. ADENOT. « Modélisation de la dégradation chimique d'une pâte de ciment: estimation dans le temps ». Dans *journées des sciences de l'ingénieur du réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées*, volume 2, pages 39–48, 1994.
- [AG91] G. AMIEZ et P.A. GREMAUD. « On a numerical approach to Stefan-like problems ». *Numerische Mathematik*, 59:71–89, 1991.
- [AL93] J.-L. AURIAULT et J. LEWANDOWSKA. « Macroscopic modelling of pollutant transport in porous media ». *Arch. Mech.*, 45(1):51–64, 1993.
- [AMD88] S. AZIZI, C. MOYNE, et A. DEGIOVANNI. « Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides - I Expérimentation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 31(11):2305–2317, 1988.
- [AP86] J.-L. AURIAULT et E. Sanchez PALENCIA. « Remarques sur la loi de Darcy pour les écoulements biphasiques en milieu poreux ». *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, Numéro spécial:141–156, 1986.
- [APP93] A.E. ADENEKAN, T. PATZEK, et K. PRUESS. « Modeling of Multiphase Transport of Multicomponent Organic Contaminants and Heat in the Subsurface: Numerical Model Formulation ». *Water Res. Res.*, 29(11):3727–3740, 1993.

- [Aro75] D.G. ARONSON. *The porous medium equation*. Lecture notes in mathematics 1224, A. Fasano et N. Primicerio éditeurs, Springer-Verlag, 1975.
- [Atk90] P.W. ATKINS. *Physical Chemistry*. 4^{ème} édition, Oxford University Press, 1990.
- [BAMAB98] A. BOUDDOUR, J.-L. AURIAULT, M. MHAMDI-ALAOUI, et J.-F. BLOCH. « Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 41(15):2263–2277, 1998.
- [Bar87] G.I. BARENBLATT. *Dimensional Analysis*. Gordon and Breach, New York, 1987.
- [Baž70] Z.P. BAŽANT. « Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems ». *Matériaux et Constructions*, 3(13):3–36, 1970.
- [BB91] J. BEAR et J.M. BUCHLIN. *Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media*. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [BB94] V. BAROGHEL-BOUNY. « Caractérisation des pâtes de ciment. Méthodes, analyse, interprétation ». Thèse de doctorat, ENPC, 1994.
- [BBCR96] V. BAROGHEL-BOUNY, T. CHAUSSADENT, et A. RAHARINAIVO. « Transferts combinés de l'eau et des ions chlorures. Analyse physique et expérimentation sur le béton jeune ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 206:75–83, 1996.
- [BBMC99] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, et O. COUSSY. « Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials, assessment of water permeability ». Dans *International Conference on ion and mass transport in cement-based materials*, Canada, 1999.
- [BBMLC99] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, T. LASSABATÈRE, et O. COUSSY. « Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials ». *Cement and Concrete Research*, 29:1225–1238, 1999.
- [BBRCC97] V. BAROGHEL-BOUNY, P. ROUGEAU, T. CHAUSSADENT, et G. CROQUETTE. « Etude expérimentale de la pénétration des ions chlorures dans deux bétons B30 et B80 ». Dans *journées techniques AFPC-AFREM durabilité des bétons*, 1997.
- [BBS97] P. BAGGIO, C. BONACINA, et B.A. SCHREFLER. « Some Considerations on Modeling Heat and Mass Transfer in Porous Media ». *Transport in Porous Media*, 28:233–251, 1997.
- [BC64] R.H. BROOKS et A.T. COREY. « Hydraulic properties of porous media », Hydrology paper 3, volume I, Colorado State University, 1964.

- [Bén81] J.C. BÉNET. « *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase* ». Thèse de doctorat, Université des sciences et techniques du Languedoc, 1981.
- [Ber88] U.R. BERNER. « Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals ». *Radiochimica Acta*, 44/45:387–393, 1988.
- [BGG72] L.D. BAVER, W.H. GARDNER, et W.R. GARDNER. *Soil Physics*. 4^{ème} édition, John Wiley and Sons, 1972.
- [Big94] J.P. BIGAS. « *La diffusion des ions chlore dans les mortiers* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1994.
- [BK91] Z.P. BAŽANT et J-K. KIM. « Consequences of diffusion theory for shrinkage of concrete ». *Matériaux et Constructions*, 24:323–226, 1991.
- [BK95] J.W. BARRETT et P. KNABNER. « Analysis and Finite Element Approximation of Transport of Reactive Solutes in Porous Media ». Dans A. Bourgeat *et al.*, éditeurs, *Mathematical Modelling of Flow through Porous Media*, volume 2, pages 75–99, 1995.
- [BK98] J.W. BARRETT et P. KNABNER. « An Improved Error Bound for a Lagrange Galerkin Method for Contaminant Transport with Non-Lipschitzian Adsorption Kinetics ». *SIAM J. on Num. Ana.*, 35(5):1862–1882, 1998.
- [BLO96] J.P. BIGAS, F. LAMBERT, et J.P. OLLIVIER. « Modélisation globale des interactions physico-chimiques régies par des isothermes non linéaires entre ions chlore et mortier de ciment Portland ». *Materials and Structures*, 29:277–285, 1996.
- [BN72] Z.P. BAŽANT et L.N. NAJJAR. « Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete ». *Matériaux et Constructions*, 5(25):3–20, 1972.
- [Bou94] B. BOURDETTE. « *Durabilité du mortier; prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1994.
- [BQP91] P. BONNEAU, M. QUINTARD, et J-R. PUIGGALI. « Séchage d'un matériau hétérogène hygroscopique : expérience et simulations ». *CRAS Paris, Série II*, 313:873–879, 1991.
- [Bre93] H. BREZIS. *Analyse fonctionnelle, Théorie et applications*. Masson, Collection Mathématiques appliquées pour la maîtrise, 1993.
- [BRO90] M. BUIL, E. REVERTEGAT, et J. OLIVER. « Modelling cement attack by pure water ». Dans *second International Symposium on Stabilisation/Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, 1990.

- [BRO92] M. BUIL, E. REVERTEGAT, et J. OLIVER. « A Model of the Attack of Pure water or Undersaturated Lime Solutions on Cement ». Dans T.M. GILLIAM et C.C. WILES, éditeurs, *Stabilisation and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, volume 2, pages 227–241, 1992.
- [Bru68] G. BRUHAT. *Cours de Physique, Thermodynamique*. 6^{ème} édition revue et augmentée par A. Kastler, Masson, 1968.
- [BSL60] R.B. BIRD, W.E. STEWART, et E.N. LIGHTFOOT. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, 1960.
- [Car96] C. CARDE. « *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1996.
- [Car98] S. CARÉ. « *Essais de diffusion des chlorures, Comparaison régime transitoire - régime permanent* », Rapport LCPC, 1998.
- [CBZ90] M.A. CELIA, E.T. BOULOUTAS, et R.L. ZARBA. « A general mass conservative numerical solution for the unsaturated flow equation ». *Water Res. Res.*, 26(7):1483–1496, 1990.
- [CEL98] O. COUSSY, R. EYMARD, et T. LASSABATÈRE. « Constitutive Modeling of Unsaturated Drying Deformable Materials ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(6):658–667, 1998.
- [Cha97] T. CHAUSSADENT. « *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé* », Rapport LCPC, 1997.
- [CJ59] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER. *Conduction of heat in solids*. Seconde édition, Oxford at the Clarendon Press, 1959.
- [CJP96] F. COUTURE, W. JOMAA, et J-R. PUIGGALI. « Relative permeability relations : a key factor for a drying model ». *Transport in Porous Media*, 23:303–335, 1996.
- [CK91] S. CHATTERJI et M. KAWAMURA. « A critical reappraisal of ion diffusion through cement based materials. Part 1: sample preparation, measurement technique and interpretation of results ». *Cement and Concrete Research*, 22(4):525–530, 1991.
- [Cou91] O. COUSSY. *Mécanique des milieux poreux*. Editions Technip, 1991.
- [Cou95] O. COUSSY. *Mechanics of Porous Continua*. Wiley, 1995.
- [Cra83] P. CRAUSSE. « *Etude fondamentale des transferts couplés de chaleur et d'humidité en milieu poreux non saturé* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1983.
- [Cra95] J. CRANK. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications, 1995.

- [Cus97] E.L. CUSSLER. *Diffusion, Mass transfer in fluid systems*. Seconde édition, Cambridge University Press, 1997.
- [Daï86] J.-F. DAÏAN. « *Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux. Etude expérimentale du mortier de ciment* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [Daï87] J.-F. DAÏAN. « Diffusion de vapeur d'eau en milieu poreux. Influence d'une phase capillaire dispersée ». Dans *journées de Physique, l'eau dans les matériaux*, pages 71–76, 1987.
- [Daï88] J.-F. DAÏAN. « Condensation and isothermal water transfer in cement mortar. Part I. Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition ». *Transport in Porous Media*, 3:563–589, 1988.
- [Daï97] J.-F. DAÏAN. « *Transferts de masse et de chaleur - Transferts en milieux poreux* », Cours de DEA Mécanique des Fluides et Transferts, Université Joseph Fourier I.N.P Grenoble 1, 1997.
- [Dan97] S. DANESE. « *Etude du couplage fissuration-dégradation chimique des bétons: fissure modèle sur pâte de ciment* », Projet de fin d'étude de l'ENSAIS, Strasbourg, 1997.
- [DC98] P. DANGLA et O. COUSSY. « Non linear poroelasticity for unsaturated porous materials: an energy approach ». Dans J.-F. Thimus *et al.*, éditeurs, *Poromechanics, A tribute to M.A. Biot*, pages 59–64, 1998.
- [dGM84] S.R. de GROOT et P. MAZUR. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [Did84] R. DIDIER. *Chimie Générale*. Technique et Documentation, Lavoisier, 1984.
- [DL88] R. DAUTRAY et J.-L. LIONS. *Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et les techniques*. Volume 8: *Evolution: semi-groupe, variationnel*. Masson, 1988.
- [DL98] L. DORMIEUX et E. LEMARCHAND. « *Modélisation macroscopique du transport diffusif: apport des méthodes de changement d'échelle d'espace* », 1998.
- [DM87] A. DEGIOVANNI et C. MOYNE. « Conductivité thermique de matériaux poreux humides: évaluation théorique et possibilité de mesure ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30(11):2225–2245, 1987.
- [DR91] A.H. DEMOND et P.V. ROBERTS. « Effect of Interfacial Forces on Two-Phase Capillary Pressure-Saturation Relationships ». *Water Res. Res.*, 27(3):423–437, 1991.

- [Duf92] T. DUFORESTEL. « *Bases métrologiques et modèles pour la simulation du comportement hygrothermique des composants et ouvrages du bâtiment* ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992.
- [Dul92] F.A.L. DULLIEN. *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure*. Seconde édition, Academic Press, 1992.
- [dVK66] D.A. de VRIES et A.J. KRUGER. « On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air ». Dans CNRS, éditeur, *phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux ou colloïdaux*, pages 61–72, 1966.
- [EGH93] R. EYMARD, T. GALLOUËT, et R. HERBIN. « *Méthodes de volumes finis pour les équations hyperboliques non-linéaires* », Cours des Université Paris XIII et Université de Savoie, 1993.
- [EGH⁺98a] R. EYMARD, T. GALLOUËT, R. HERBIN, D. HILHORST, et M. MAINGUY. « Instantaneous and noninstantaneous dissolution: approximation by the finite volume method ». Dans 30^{ème} *Congrès d'Analyse Numérique*, volume 3, 1998.
- [EGH98b] R. EYMARD, M. GUTNIC, et D. HILHORST. « The finite volume method for an elliptic-parabolic equation ». *Acta Math. Univ. Comenianae*, 67(1):181–195, 1998.
- [EGH00] R. EYMARD, T. GALLOUËT, et R. HERBIN. *The Finite Volume Method*. A paraître dans *Handbook of Numerical Analysis*, P.G. Ciarlet and J.L. Lions éditeurs, 2000.
- [EGHS98] R. EYMARD, T. GALLOUËT, D. HILHORST, et Y.N. SLIMANE. « Finite volumes and nonlinear diffusion equations ». *Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 32(6):747–761, 1998.
- [FR92] J.C. FRIEDLY et J. RUBIN. « Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically controlled chemical reactions ». *Water Res. Res.*, 28(6):1935–1953, 1992.
- [Fra98] O. FRANCY. « *Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau* ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1998.
- [FXH94] D.G. FREDLUND, A. XING, et S. HUANG. « Predicting the permeability function for unsaturated soils using the soil-water characteristic curve ». *Can. Geotech. J.*, 31:533–546, 1994.
- [Gar90] E.J. GARBOCZI. « Permeability, Diffusivity and Microstructural parameters: a critical review ». *Cement and Concrete Research*, 20(4):591–601, 1990.
- [GED73] K.K. GHAI, H. ERTL, et F.A.L. DULLIEN. « Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part I ». *AIChE Journal*, 19(5):881–900, 1973.

- [Gér96] B. GÉRARD. « Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs ». Thèse de doctorat, ENS Cachan, 1996.
- [GMT96] G. GAGNEUX et M. MADAUNE-TORT. *Analyse mathématique de modèles non linéaires de l'ingénierie pétrolière*. Springer, 1996.
- [Gos99] J. GOSSE. « Propriétés de transport des gaz à pression modérée, viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion », volume K425, pages 1-18. Techniques de l'ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, 1999.
- [Gut98] M. GUTNIC. « Sur des problèmes d'évolution non linéaires intervenant en milieu poreux ». Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1998.
- [Hau67] D.A. HAUSMANN. « Steel corrosion in concrete: how does it occur? ». *Materials Protection*, 4(11):19-22, 1967.
- [HCB54] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTIS, et R. BYRON BIRD. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons, 1954.
- [Heu99] F.H. HEUKAMP. « Modélisation du séchage non isotherme des matériaux peu perméables à base de ciment », Mémoire de DEA de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [HG93] S.M. HASSANIZADEH et W.G. GRAY. « Thermodynamic Basis of Capillary Pressure in Porous Media ». *Water Res. Res.*, 29(10):3389-3405, 1993.
- [HGFS97] P. HÄUPL, J. GRUNEWALD, H. FECHNER, et H. STOPP. « Coupled heat air and moisture transfer in building structures ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 40(7):1633-1642, 1997.
- [HHL95] M. HAUS, U. HORNUNG, et H. LANGE. « A model of multicomponent diffusion in a reactive acid soil ». Dans *Conference on Mathematical Modelling of Flow through Porous Media*, pages 231-247, Saint-Etienne, France 1995.
- [Hor90] U. HORNUNG. « Free and moving boundary problems arising in porous media flow and transport ». Dans *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Pitman Research Notes in Mathematics 185, volume 1, 1990.
- [Hue94] P. HUERRE. « Mécanique des milieux continus, Tome IV, mécanique des fluides », Cours de l'école Polytechnique, 1994.
- [Hum89] P. HUMBERT. « Un code général de calculs par éléments finis ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 160:112-116, 1989.
- [KD87] J. KORYTA et J. DVOŘÁK. *Principles of Electrochemistry*. John Wiley and Sons, 1987.

- [KPF92] B. KARI, B. PERRIN, et J. C. FOURES. « Modélisation macroscopique des transferts de chaleur et d'humidité dans des matériaux du bâtiment. Les données nécessaires ». *Materials and Structures*, 25:482–489, 1992.
- [KvD90] P. KNABNER et C.J. van DUIJN. « Solute Transport through Porous Media with Slow Adsorption ». Dans *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Pitman Research Notes in Mathematics 185, volume 1, pages 375–388, 1990.
- [Las94] T. LASSABATÈRE. « Couplages hydromécaniques en milieu poreux non saturé avec changement de phase - application au retrait de dessiccation ». Thèse de doctorat, ENPC, 1994.
- [LCJR62] E.N. LIGHTFOOT, E.L. CUSSLER, J.R., et R.L. RETTIG. « Applicability of the Stefan-Maxwell Equations to Multicomponent Diffusion in Liquids ». *AIChE Journal*, 8(5):708–710, 1962.
- [Lic96] P.C. LICHTNER. « Continuum Formulation of Multicomponent-Multiphase Reactive Transport », volume 34, pages 1–79. Reviews in Mineralogy: Reactive Transport in Porous Media, 1996.
- [LvGN89] L. LUCKNER, M.Th. van GENUCHTEN, et D.R. NIELSEN. « A consistent set of parametric models for the two-phase-flow of immiscible fluids in the subsurface ». *Water Res. Res.*, 25(10):2187–2193, 1989.
- [Mai98] E. MAISSE. « Analyse et simulations numériques de phénomènes de diffusion-dissolution, précipitation en milieux poreux, appliqués au stockage de déchets ». Thèse de doctorat, INSA Lyon, 1998.
- [Mal99] L. MALINSKY. « Etude du comportement irréversible des matériaux poreux partiellement saturés, application au stockage des déchets radioactifs ». Thèse de doctorat, ENPC, en préparation, 1999.
- [Mau99] A. MAUREL. « Pressions osmotiques. Coefficients de diffusion », volume K690, pages 1–6. Techniques de l'ingénieur, Constantes thermodynamiques, 1999.
- [MBD88] C. MOYNE, J.C. BATSALE, et A. DEGIOVANNI. « Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides - II Théorie ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 31(11):2319–2330, 1988.
- [MC99] M. MAINGUY et O. COUSSY. « Propagating fronts during calcium leaching and chloride penetration ». *Journal of Engineering Mechanics*, submitted in 1999.
- [MCE99] M. MAINGUY, O. COUSSY, et R. EYMARD. « Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Application au séchage des matériaux à base de ciment », Rapport Etudes et recherches des LPC, 1999.

- [MCF90] B. MADÉ, A. CLÉMENT, et B. FRITZ. « Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS ». *CRAS Paris, série II*, 310:31–36, 1990.
- [ME99] M. MAINGUY et R. EYMARD. « Finite volumes for dissolution-diffusion equations ». Dans *13th ASCE Engineering Mechanics Conference*, Johns Hopkins University, USA, 1999.
- [MGD95] J. MARCHAND, B. GÉRARD, et A. DELAGRAVE. « *Ion Transport Mechanisms in Cement-Based Materials* », Report GCS-95-07, Université Laval, Quebec, 1995.
- [Mil59] R.J. MILLINGTON. « Gas diffusion in porous media ». *Science*, 130:100–102, 1959.
- [MM92] A.S. MAYER et C.T. MILLER. « Simulating Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Heterogeneous Porous Media ». Dans *Computational Methods in Water Resources IX, Computational Mechanics Publications*, pages 247–254, 1992.
- [MM94] P.S. MANGAT et B.T. MOLLOY. « Prediction of long term chloride concentration in concrete ». *Materials and Structures*, 27:338–346, 1994.
- [MMPS95] E. MAISSE, P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution/precipitation in a reactive porous medium: modelling and numerical simulations ». Dans *International Conference on Porous Media*, Saint-Etienne, France, 1995.
- [MN95] K.A. MACDONALD et D.O. NORTHWOOD. « Experimental measurements of chloride ion diffusion rates using a two-compartment diffusion cell: effects of material and test variables ». *Cement and Concrete Research*, 25(7):1407–1416, 1995.
- [Moy87] C. MOYNE. « *Transferts couplés chaleur-masse lors du séchage: prise en compte du mouvement de la phase gazeuse* ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987.
- [MPS94] P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: mathematical modelling ». Dans J.M. CROLET, éditeur, *journées numériques de Besançon*, 1994.
- [MPS96] P. MOSZKOWICZ, J. POUSIN, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: Mathematical modelling and numerical simulations ». *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 66:377–389, 1996.
- [MT97] L. MERCURY et Y. TARDY. « Pression négative et propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire ». *CRAS Paris, série II a*, 324:863–873, 1997.

- [MTTA99] M. MAINGUY, C. TOGNAZZI, J.M. TORRENTI, et F. ADENOT. « Modelling of leaching in pure cement paste and mortar ». *Cement and Concrete Research*, accepted for publication in 1999.
- [NB96] J.J. NITAO et J. BEAR. « Potentials and their role in transport in porous media ». *Water Res. Res.*, 32(2):225–250, 1996.
- [NDDA91] S. Ben NASRALLAH, O. DAMAK, H. Ben DHIA, et G. ARNAUD. « Transfert de soluté au cours du séchage convectif ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 34(4,5):911–917, 1991.
- [Ned95] J.C. NEDELEC. Cours d'électromagnétisme du DEA d'analyse numérique de l'université Paris VI, 1995.
- [Nic92] P. NICOLAS. « Modélisation mathématique et numérique des transferts d'humidité en milieu poreux ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1992.
- [Oll90] J.P. OLLIVIER. « Microfissuration et Perméabilité des B.H.P. ». Dans *séminaire durabilité des bétons à hautes performances*, ENS Cachan, 1990.
- [PBC98] B. PERRIN, V. Baroghel BOUNY, et L. CHEMLOUL. « Méthodes de détermination de la diffusivité hydrique de pâtes de ciments durcies ». *Materials and Structures*, 31:235–241, 1998.
- [PD90] P. PERRÉ et A. DEGIOVANNI. « Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchages du bois à basse et haute température ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 33(11):2463–2478, 1990.
- [Per92] P. PERRÉ. « Transferts couplés en milieux poreux non-saturés, possibilités et limitations de la formulation macroscopique ». Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.
- [Phi58] J.R. PHILIP. « Physics of water movement in porous solids », Special Report No. 40, 1958.
- [PLK87] J.C. PARKER, R. J. LENHARD, et T. KUPPUSAMY. « A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media ». *Water Res. Res.*, 23(4):618–624, 1987.
- [PMS95] J. POUSIN, P. MOSZKOWICZ, et F. SANCHEZ. « Diffusion and dissolution: modelling of the leaching of lime and lead in a porous medium ». Dans *third International Conference Moving Boundaries, Computation Mechanics Publications*, 1995.
- [Pot94] V. POT. « Etude microscopique du transport et du changement de phase en milieu poreux, par la méthode des gaz sur réseau ». Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1994.

- [PST81] C.L. PAGE, N.R. SHORT, et A. El TARRAS. « Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes ». *Cement and Concrete Research*, 11(3):395–406, 1981.
- [PT82] C.L. PAGE et K.W.J. TREADAWAY. « Aspect of the electrochemistry of steel in concrete ». *Nature*, 297(5):109–115, 1982.
- [PTVF92] W.H PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, et B.P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C*. Seconde édition, Cambridge University Press, 1992.
- [PV57] J.R. PHILIP et D.A. de VRIES. « Moisture Movement in Porous Materials under Temperature Gradients ». *Transactions, American Geophysical Union*, 38(2):222–232, 1957.
- [PW88] O.A. PLUMB et S. WHITAKER. « Dispersion in Heterogeneous Porous Media. I Local Volume Averaging and Large-Scale Averaging ». *Water Res. Res.*, 24(7):913–926, 1988.
- [QS92] D. QUENARD et H. SALLEE. « Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials : a network simulation ». *Materials and Structures*, 25:515–522, 1992.
- [RAB⁺97] G. RADILLA, A. AIGUEPERSE, H. BERTIN, P. Le THIEZ, et M. QUINTARD. « Dispersion active en milieu poreux: expériences de laboratoire et interprétation ». *CRAS Paris, série II b*, 324:143–150, 1997.
- [RAC⁺98] A. RAHARINAIVO, G. ARLIGUIE, T. CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, V. POLLET, et G. TACHÉ. *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [Rao97] A. RAOOF. « Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée, 1997.
- [RPM⁺97] C. RICHET, M. PIN, J. MAURY, J.P. LALLE, C. FOCKEDEV, F. ADENOT, et A. ASPART. Note technique CEA-ANDRA SESD/97.37, 1997.
- [RPP87] R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ, et B.E. POLING. *The Properties of Gases and Liquids*. 4^{ème} édition, McGraw-Hill International Editions, 1987.
- [RS59] R.A. ROBINSON et R.H. STOKES. *Electrolyte Solutions. The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*. Seconde édition, Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [Sak83] K. SAKATA. « A study on moisture diffusion in drying and drying shrinkage of concrete ». *Cement and Concrete Research*, 13(2):216–224, 1983.

- [Sal84] J. SALIBA. « *Propriétés de transfert hydrique du mortier de ciment : modélisation à l'échelle microscopique ; étude à l'échelle macroscopique des effets dynamiques des hétérogénéités* ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1984.
- [SD91] C.D. SHACKELFORD et D.E. DANIEL. « Diffusion in Saturated Soil. I. Background ». *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3):467-484, 1991.
- [SJ97] B.M SAVAGE et D.J. JANSSEN. « Soil Physics Principles Validated for Use in Predicting Unsaturated Moisture Movement in Portland Cement Concrete ». *ACI Materials Journal*, 94(1):63-70, 1997.
- [Smi97] P.J. SMITH. « *Chemical and Fuels Engineering 666, Multicomponent Mass transfer* », Course of University of Utah, 1997.
- [SR97] C.D. SHACKELFORD et R.K. ROWE. « *Contaminant Transport Modeling* », Report of the ISSMGE Technical Committee TC5 on Environmental Geotechnics, 1997.
- [SS89] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Modeling the Transport of Volatile Organics in Variably Saturated Media ». *Water Res. Res.*, 25(1):81-92, 1989.
- [SS93a] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds: 1. Model Development and Verification ». *Water Res. Res.*, 29(6):1697-1708, 1993.
- [SS93b] B. E. SLEEP et J. F. SYKES. « Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds. 2. Model Applications ». *Water Res. Res.*, 29(6):1709-1718, 1993.
- [SS94] J. SIMUNEK et D.L. SUAREZ. « Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry ». *Water Res. Res.*, 30(4):1115-1113, 1994.
- [Sun96] N.Z. SUN. *Mathematical Modeling of Groundwater Pollution*. Springer, 1996.
- [SYP92] G. SERGI, S.W. YU, et C.L. PAGE. « Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment ». *Magazine of Concrete Research*, 44(158):63-69, 1992.
- [TDOP99] J.M. TORRENTI, O. DIDRY, J.P. OLLIVIER, et F. PLAS. *La dégradation des bétons, couplages fissuration dégradation chimique*. Hermes, 1999.
- [TE81] C.C TRAVIS et E.L. ETNIER. « A survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil ». *Journal of Environmental Quality*, 10(1):8-17, 1981.
- [TK93] R. TAYLOR et R. KRISHNA. *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 1993.

- [TMA99] C. TOGNAZZI, M. MAINGUY, et F. ADENOT. « Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires ». Dans *des matériaux à l'ouvrage, Congrès Universitaire de Génie Civil*, Poitiers, France, 1999.
- [TMAT98] J.M. TORRENTI, M. MAINGUY, F. ADENOT, et C. TOGNAZZI. « Modelling of leaching in concrete ». Dans *EURO-C 1998: computational modelling of concrete structures*, Badgastein, Autriche, 1998.
- [Tog98] C. TOGNAZZI. « *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires: caractérisation et modélisation* ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 1998.
- [TS82] D.L. TURCOTTE et G. SCHUBERT. *Geodynamics. Applications of continuum physics to geological problems*. John Wiley and Sons, 1982.
- [vDGD97] C.J. van DUIJN, R.E. GRUNDY, et C.N. DAWSON. « Large time profiles in reactive solute transport ». *Transport in Porous Media*, 27:57–84, 1997.
- [vDK92] C.J. van DUIJN et P. KNABNER. « Travelling Waves in the Transport of Reactive Solutes through Porous Media: Adsorption and Ion Exchange - Part 1 ». *Transport in Porous Media*, 8:167–194, 1992.
- [vDKvdZ93] C.J. van DUIJN, P. KNABNER, et S. van der ZEE. « Travelling waves during the Transport of reactive solute in porous media: combination of Langmuir and Freundlich isotherms ». *Adv. Water Resources*, 16:97–105, 1993.
- [vG80] M. Th. van GENUCHTEN. « A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils ». *Soil Science Society of America Journal*, 44:892–898, 1980.
- [WB93] C.Y. WANG et C. BECKERMANN. « A two-phase mixture model of liquide-gas flow and heat transfer in capillary porous media. I Formulation ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36(11):2747–2758, 1993.
- [WC96] C.Y. WANG et P. CHENG. « A multiphase mixture model for mutiphase, multicomponent transport in capillary porous media - I. Model development ». *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39(17):3607–3618, 1996.
- [Whi86] S. WHITAKER. « Flow in Porous Media II: The Governing Equations for Immiscible, Two-Phase Flow ». *Transport in Porous Media*, 1:105–125, 1986.
- [XBJ94] Y. XI, Z.P. BAŽANT, et H.M. JENNINGS. « Moisture Diffusion in Cementitious Materials, Adsorption Isotherms ». *Advanced Cement Based Materials*, 1:248–257, 1994.
- [XBMJ94] Y. XI, Z.P. BAŽANT, L. MOLINA, et H.M. JENNINGS. « Moisture Diffusion in Cementitious Materials, Moisture Capacity and Diffusivity ». *Advanced Cement Based Materials*, 1:258–266, 1994.

- [XZA95] D. XIN, D.G. ZOLLINGER, et G.D. ALLENT. « An approach to determine diffusivity in hardening concrete based on measured humidity profiles ». *Advanced Cement Based Materials*, 2:138–144, 1995.
- [YRLC98] D.Q. YANG, H. RAHARDJO, E.C. LEONG, et V. CHOA. « Coupled model for heat, moisture, air flow, and deformation problems in unsaturated soils ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(12):1331–1338, 1998.
- [Zar94] C. ZARCONE. « Etude du couplage visqueux en milieu poreux : mesure des perméabilités relatives croisées ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1994.
- [Zie77] O.C. ZIENKIEWICZ. *The finite element method*. 3^{ème} édition, McGraw-Hill Book Company Limited, 1977.
- [ZRG98] Y. ZHOU, R.K.N.D. RAJAPAKSE, et J. GRAHAM. « Coupled heat-moisture-air transfer in deformable unsaturated media ». *Journal of Engineering Mechanics*, 124(10):1090–1099, 1998.

Table des figures

I.1.1	Représentation d'un site de stockage d'après Adenot [Ade92].	13
I.2.1	Diffusion et dissolution dans un milieu poreux.	18
I.2.2	Dissolution instantanée.	20
I.2.3	Zones dégradée et non dégradée dans le cas de la dissolution instantanée.	27
I.2.4	Conservation de la masse à la position du front de dissolution.	29
I.2.5	Valeurs de σ en fonction de ε d'après l'équation (I.2.51).	30
I.2.6	Position du front de dissolution en fonction de la variable τ dans le cas de la dissolution non instantanée.	34
I.2.7	Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	40
I.2.8	Convergence en pas d'espace de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	40
I.2.9	Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en phase solide vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	41
I.2.10	Convergence en pas de temps de l'approximation numérique de la concentration en soluté vers la solution analytique de la dissolution instantanée pour $\varepsilon = 1$	41
I.2.11	Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en phase solide pour différentes valeurs de ε	43
I.2.12	Comparaison numérique-analytique quand $\eta = +\infty$ sur la concentration en soluté pour différentes valeurs de ε	43
I.2.13	Comparaison numérique-analytique pour $\eta = 5, 10, 20, 50, 200$ et 10000 sur la concentration en phase solide pour $\varepsilon = 0.1$	44
I.2.14	Comparaison numérique-analytique $\eta = 5, 10, 50$ et 1000 sur la concentration en soluté pour $\varepsilon = 0.1$	44
I.2.15	Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en phase solide à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ε	46
I.2.16	Comparaison numérique-analytique des profils en concentration en soluté à $\tau = 1$ pour différentes valeurs du paramètre ε	46
I.2.17	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en phase solide.	48

I.2.18	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.01$ sur la concentration en soluté.	48
I.2.19	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en phase solide.	49
I.2.20	Comparaison numérique-analytique pour $\varepsilon = 0.2$ sur la concentration en soluté.	49
I.2.21	Effets d'une cinétique de dissolution sur la quantité de masse perdue par le milieu pour $\varepsilon = 0.1$	51
I.2.22	Effets d'une cinétique de dissolution sur l'invariant associé à la quantité de masse perdue par le milieu pour différentes valeurs de ε	52
I.2.23	Evolution de y_0 défini par (I.2.110) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε	54
I.2.24	Evolution de y_l défini par (I.2.114) en fonction de η et pour différentes valeurs de ε	55
I.3.1	Quantité de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.38 immergée dans une eau déionisée d'après [Ade92].	59
I.3.2	Evolution du rapport des concentrations en phases solides s_{Ca}/s_{Si} en fonction de la concentration en calcium liquide d'après [Ber88].	60
I.3.3	Coupe d'une éprouvette cylindrique en pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4 après 3 mois de lixiviation, d'après [Ade92].	61
I.3.4	Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	61
I.3.5	Evolution de la porosité en fonction de la concentration en calcium solide pour une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	62
I.3.6	Evolution du coefficient de diffusion effectif du calcium en fonction de la porosité ϕ pour différentes pâtes de ciment d'après Tognazzi [Tog98].	63
I.3.7	Maillage 1D avec condition aux limites de Dirichlet et Neumann.	65
I.3.8	Concentrations en calcium en solution et en phase solide prédites numériquement après 6 mois de lixiviation.	65
I.3.9	Comparaison entre les quantités de calcium lixivié expérimentales [Ade92] et prédites numériquement.	66
I.3.10	Effets d'une variation de $\pm 10\%$ des données du modèle de lixiviation sur l'épaisseur dégradée à 6 mois et la quantité de calcium lixivié à 85 jours.	68
I.3.11	Echantillon en pâte de ciment avec fissure modèle.	69
I.3.12	Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la concentration en calcium solide en lixiviation accélérée d'une pâte de ciment de rapport E/C égal à 0.4.	70
I.3.13	Conditions aux limites dans le cas d'une diffusion libre du calcium dans la fissure (modélisation M1).	71
I.3.14	Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M1.	72

I.3.15	Conditions aux limites dans le cas d'une concentration en calcium nulle dans la fissure (modélisation M2).	73
I.3.16	Concentration en calcium en phase solide et en solution après 17 jours de lixiviation accélérée dans le cas de la modélisation M2.	74
I.3.17	Epaisseurs dégradées expérimentales et numériques en bordure d'éprouvette et en fond de fissure dans le cas de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment.	75
I.5.1	Front de pénétration des chlorures dans un matériau initialement sans chlorure.	114
I.5.2	Cellule de diffusion d'après Franczy [Fra98].	119
I.5.3	Isotherme de fixation du chlorure du mortier M1-N d'après Franczy [Fra98].	120
I.5.4	Comparaison entre les profils en chlorure expérimentaux et numériques. .	121
II.1.1	Représentation du séchage des matériaux cimentaires.	128
II.3.1	Porosité en fonction de la taille du V.E.R.	148
II.3.2	Représentation macroscopique d'un milieu poreux.	149
II.4.1	Valeurs expérimentales de la pression capillaire-saturation pour les matériaux BO, BH, CO et CH.	171
II.4.2	Relation pression capillaire-saturation pour BO et BH.	173
II.4.3	Relation pression capillaire-saturation pour CO et CH.	173
II.4.4	Expérience de séchage isotherme.	175
II.4.5	Conditions aux limites et initiales.	177
II.4.6	Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour BO et BH. . . .	178
II.4.7	Perméabilités relatives aux phases liquide et gazeuse pour CO et CH. . . .	178
II.4.8	Facteur de tortuosité pour un milieux poreux saturé.	180
II.4.9	Facteur de résistance à la diffusion pour un milieux poreux saturé.	180
II.4.10	Discretisation spatiale 1D par volumes finis.	183
II.5.1	Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de CO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)).	191
II.5.2	Tentatives de restitution de la cinétique des pertes de masse de BO pour différentes valeurs de k dans le cas de l'équation de diffusion à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)).	191
II.5.3	Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) et pour des valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.	193
II.5.4	Variation relative de masse volumique dans les pâtes de ciment.	194
II.5.5	Variation relative de masse volumique dans les bétons.	194
II.5.6	Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude avec celles prédites par le modèle sans transfert darcéen du gaz (<i>i.e.</i> section II.3.4).	196

II.5.7	Pression totale de gaz dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	197
II.5.8	Pression totale de gaz dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	197
II.5.9	Pression d'air sec dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	198
II.5.10	Pression d'air sec dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	198
II.5.11	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les pâtes de ciment en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	200
II.5.12	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	200
II.5.13	Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour CO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	201
II.5.14	Rapport des flux massiques d'humidité sous formes liquide et totale pour BO en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation complète de la section II.3.3).	201
II.5.15	Cinétique de séchage de CO par le modèle à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).	203
II.5.16	Cinétique de séchage de BO par le modèle à pression de gaz constante (<i>i.e.</i> équations (II.3.57) et (II.3.58)) et par la modélisation complète (<i>i.e.</i> section II.3.3) pour différentes valeurs de la viscosité dynamique du gaz (η_g).	203
II.5.17	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).	204
II.5.18	Fraction molaire de vapeur d'eau dans les bétons en fonction de la hauteur et pour différentes valeurs du temps (modélisation à pression de gaz constante (II.3.57) et (II.3.58)).	204
II.5.19	Restitutions des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude à l'aide de la modélisation du seul mouvement d'eau liquide (<i>i.e.</i> équations (II.5.6) et (II.5.7)) pour les valeurs de la perméabilité données dans le tableau II.5.1.	206

Liste des tableaux

I.3.1	Epaisseurs dégradées expérimentales et prédites numériquement.	67
II.2.1	Notations massiques et molaires.	132
II.2.2	Récapitulatif des vitesses de référence.	136
II.4.1	Rapport E/C des matériaux utilisés.	170
II.4.2	Porosité et masse volumique des matériaux utilisés.	171
II.4.3	Paramètres de la relation pression capillaire-saturation (II.4.3).	172
II.4.4	Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences.	176
II.5.1	Perméabilités identifiées par comparaison des pertes de masse expérimentales et numériques de la modélisation complète.	192
II.5.2	Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment par la méthode de Katz-Thompson.	193
II.5.3	Perméabilités intrinsèques calculées à partir de l'équation (II.5.16).	208
A.1	Coefficient de diffusion d'une solution à base de chlorure de sodium à 25° C d'après [RS59].	227
B.1	Paramètres nécessaires aux calculs des coefficients de diffusion binaire. . .	232
B.2	Calcul des coefficients de diffusion binaire à 20° C.	233
D.1	Données physiques du modèle de séchage isotherme.	237

Table des matières

Sommaire	1
Résumé	3
Notations	5
Introduction	9
I Diffusion non-linéaire en milieux poreux saturés	11
I.1 Durabilité du béton à long terme	13
I.2 Etude d'un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.2.1 Un modèle simplifié de diffusion et dissolution	17
I.2.1.1 Loi de dissolution instantanée	19
I.2.1.2 Loi de dissolution non instantanée	20
I.2.2 Etude des invariants du problème unidimensionnel	21
I.2.3 Cas d'un temps grand devant le temps de dissolution	26
I.2.4 Cas d'un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide	31
I.2.4.1 Effet de bord	31
I.2.4.2 Propagation d'un front	34
I.2.5 Comparaison numérique-analytique pour une dissolution instantanée . .	39
I.2.6 Comparaison numérique-analytique pour un faible rapport des masses initiales de constituant A sous formes de soluté et de solide	45
I.2.6.1 Etude de l'effet de bord	45
I.2.6.2 Etude de la propagation du front	47
I.2.7 Influence de la cinétique sur les flux sortant	50
I.2.8 Caractérisation du temps de dissolution	53
I.2.9 Conclusion	55
I.3 Le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires	57
I.3.1 Modélisation de la lixiviation	58

I.3.1.1	Dissolution instantanée	59
I.3.1.2	Caractérisation de l'équilibre entre phases solide et liquide . . .	60
I.3.1.3	Porosité	62
I.3.1.4	Coefficient de diffusion	63
I.3.2	Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment	64
I.3.3	Modélisation de la lixiviation accélérée d'une pâte de ciment	68
I.3.3.1	Modélisation M1 avec diffusion libre du calcium dans la fissure	69
I.3.3.2	Modélisation M2 avec concentration en calcium nulle dans la fissure	72
I.3.4	Conclusion	75
I.4	Etude de la convergence d'un schéma numérique de volumes finis	77
I.4.1	Introduction	77
I.4.2	Unicité de la solution faible	79
I.4.3	Schémas de volumes finis	83
I.4.3.1	Discretisation en espace de volumes finis	83
I.4.3.2	Un schéma explicite de volumes finis	84
I.4.3.3	Un schéma implicite de volumes finis	85
I.4.4	Estimations <i>a priori</i>	88
I.4.4.1	Estimations L^∞ pour $u_{\mathcal{T},k}$ et L^2 pour $v_{\mathcal{T},k}$	88
I.4.4.2	Estimation des translations en espace de la solution approchée ($u_{\mathcal{T},k}$)	89
I.4.4.3	Estimation des translations en temps de la solution approchée ($u_{\mathcal{T},k}$)	91
I.4.5	Convergence du schéma	94
I.4.6	Preuve du théorème de densité I.4.5.2	99
I.4.6.1	Recouvrement de Ω par des ouverts	100
I.4.6.2	Partition de l'unité	101
I.4.6.3	Prolongement et régularisation de $u^{0,0}$	101
I.4.6.4	Prolongement et régularisation de $u^{T,0}$	102
I.4.6.5	Transport de $u^{0,m}$ sur Q et prolongement à $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$	103
I.4.6.6	Régularisation sur $\mathbb{R}^N \times \mathbb{R}$	103
I.4.6.7	Retour sur ω_m en conservant la nullité de la dérivée normale . .	104
I.4.6.8	Cas de $u^{T,m}$	105
I.4.6.9	Conclusion	105
I.5	Diffusion et sorption des ions chlorures	107
I.5.1	Mesure d'un coefficient de diffusion	108
I.5.1.1	Méthodes en régime permanent	108
I.5.1.2	Méthodes en régime transitoire	110
I.5.1.3	Méthodes accélérées sous champ électrique	111
I.5.2	Modélisation de la diffusion des ions chlorures avec fixation instantanée .	111
I.5.2.1	Fixation des ions chlorures	112
I.5.2.2	Existence d'un front de pénétration des chlorures	113
I.5.3	Résolution numérique par volumes finis	116

I.5.4	Exemple d'application	119
I.5.5	Conclusion	122
I.6	Bilan et perspectives des travaux	123
II	Diffusion non-linéaire en milieux poreux partiellement saturés	125
II.1	Séchage et durabilité du béton	127
II.2	Diffusion des gaz	131
II.2.1	Vitesse de référence d'un mélange	131
II.2.2	Vitesse de diffusion par rapport à une vitesse de référence	134
II.2.3	Cas d'un mélange binaire	136
II.2.3.1	Loi de Fick	136
II.2.3.2	Comparaison des vitesses de référence molaire et massique moyennes	140
II.2.3.3	Cas d'un mélange à pression constante	140
II.2.3.4	Expression du coefficient de diffusion binaire	142
II.2.3.5	Comparaison des vitesses des deux constituants	144
II.3	Modélisation macroscopique des transferts hydriques en milieu poreux	147
II.3.1	Milieu poreux	147
II.3.2	Bibliographie sur les modèles de transfert hydrique	150
II.3.3	Modélisation avec prise en compte de la pression de gaz	153
II.3.3.1	Introduction	153
II.3.3.2	Conservation de la masse	154
II.3.3.3	Equilibre liquide-vapeur de l'eau	155
II.3.3.4	Identification des lois de transport	157
II.3.3.5	Pression capillaire	161
II.3.3.6	Résumé du modèle	162
II.3.4	Modélisation en l'absence de transfert darcéen du gaz	163
II.3.5	Modélisation à pression de gaz constante	164
II.4	Expériences de séchage isotherme de matériaux à base cimentaire et mise en œuvre des modélisations	169
II.4.1	Propriétés des matériaux d'étude	169
II.4.2	Expérience de séchage isotherme	174
II.4.2.1	Les conditions initiales	175
II.4.2.2	Les conditions aux limites	176
II.4.3	Paramètres de transfert de masse	177
II.4.3.1	Perméabilités relatives à l'eau et au gaz	177
II.4.3.2	Facteur de résistance à la diffusion	179
II.4.4	Méthode de résolution numérique	181

II.4.4.1	Introduction	181
II.4.4.2	Cas de la modélisation complète	182
II.4.4.3	Cas de l'équation de diffusion à pression constante	187
II.5	Comparaison expériences-modélisations en vue d'une évaluation de la perméabilité et analyse du séchage	189
II.5.1	Tentative de restitution des pertes de masse à partir du modèle à pression de gaz constante	190
II.5.2	Analyse du séchage à pression de gaz non constante	192
II.5.2.1	Identification de la perméabilité intrinsèque	192
II.5.2.2	Absence de transfert darcéen du gaz	195
II.5.2.3	Existence d'une surpression de gaz	196
II.5.2.4	Mode de transport de l'humidité pendant le séchage	199
II.5.3	Rôle du transfert darcéen du gaz	202
II.5.4	Modélisation simplifiée à partir du seul mouvement de l'eau liquide. Méthode d'identification de la perméabilité à l'eau	205
II.6	Rappel de la démarche et perspectives	209
	Conclusion	213
	Annexes	215
A	Processus de transport dans les solutions d'électrolyte	217
A.1	Migration : transport de matière due à un transfert de charge	217
A.2	Diffusion	218
A.3	Conductivité des solutions d'électrolyte	219
A.4	Diffusion et migration dans les électrolytes	221
A.5	Calcul d'un coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte en l'absence de champ électrique extérieur	222
A.6	Cas d'une solution non diluée	224
A.7	Equation de Stokes-Einstein	226
B	Diffusion dans un mélange ternaire gazeux	229
B.1	Equations de diffusion : loi de Fick généralisée	229
B.2	Equations de Maxwell-Stefan	230
B.3	Un exemple : mélange air sec, vapeur d'eau et gaz carbonique	232
C	Evaluation de la diminution de température au cours du séchage	235
D	Données utiles à la modélisation du séchage	237
	Bibliographie	239

Table des figures	253
Liste des tableaux	257
Table des matières	259

