HAL
open science

Etude et modelisation du coefficient de diffusion en phase gazeuse en fonction de la morphologie de l'espace poral textural des sols cultives

P. Renault

To cite this version:

P. Renault. Etude et modelisation du coefficient de diffusion en phase gazeuse en fonction de la morphologie de l'espace poral textural des sols cultives. Sciences du Vivant [q-bio]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 1988. Français. NNT : . tel-02857324

HAL Id: tel-02857324

https://hal.inrae.fr/tel-02857324v1

Submitted on 8 Jun 2020

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.

TH-02 IB2 TH-06

N° d'ordre

Année 1988

INRA
STATION DE SCIENCE DU SOL
19 FEV 1989
Domaine St-Paul - B.P. 91
84140 MONTFAVET

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Spécialité : Mécanique fondamentale et appliquée

par

Pierre RENAULT

Ingénieur Agronome de l'Institut National Agronomique Paris–Grignon

---

ETUDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE EN FONCTION DE LA MORPHOLOGIE DE L'ESPACE PORAL TEXTURAL DES SOLS CULTIVES

soutenue le 5 octobre 1988 devant le Jury composé de

MM.	THIRRIOT	Professeur	Président de jury
	FIES	Directeur de Recherches	Rapporteurs
	VAUCLIN	Directeur de Recherches	
	CALVET	Professeur Directeur de Recherches	Examinateurs
	LENORMAND	Docteur ès–Sciences Dowell–Schlumberger	
	STENGEL	Directeur de Recherches	

AVANT–PROPOS

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été effectuées à la Station de Science du Sol de l'Institut National de la Recherche Agronomique à Montfavet.

Je remercie,

Monsieur **C. THIRRIOT**, Professeur en Mécanique des Fluides à l'E.N.S.E.E.I.H.T., pour la confiance qu'il a su dès le début, me témoigner et qu'il a gardée, par la suite, en acceptant de présider mon Jury de Thèse;

Monsieur **J.C. FIES**, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A., pour la contribution qu'il a apporté à ce travail et pour la fonction de Rapporteur qu'il a acceptée;

Monsieur **M. VAUCLIN**, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui a accepté de participer à la soutenance de cette Thèse en tant que Rapporteur;

Monsieur **R. CALVET**, Professeur en Science du Sol à l'I.N.A.–P.G. et Directeur de Recherches à l'I.N.R.A., qui a accepté de participer au Jury de cette Thèse;

Monsieur **P. STENGEL**, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A. et Directeur de la Station de Science du Sol de Montfavet, qui a accepté de suivre ce travail et de participer au Jury de cette Thèse;

Monsieur **R. LENORMAND**, Docteur ès–Sciences, qui a accepté de participer au Jury de cettte Thèse;

Messieurs **CHADOEUF** et **MONESTIEZ**, de la station de Biométrie de l'I.N.R.A. d'Avignon, qui m'ont apporté une aide précieuse;

Messieurs **C. JEANDET** et **J. HOROYAN**, qui ont collaboré à ce travail;

Que soient aussi remerciés tous les chercheurs, techniciens et secrétaires de la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A.

"Nous insisterons sur ce fait qu'on ne peut se prévaloir d'un esprit scientifique tant qu'on n'est pas assuré, à tous les moments de la vie pensive, de reconstruire tout son savoir."
(G. Bachelard)

SOMMAIRE

AVANT–PROPOS p. I

SOMMAIRE p. III

LISTE DES SYMBOLES p. XI

INTRODUCTION GENERALE p. 1

CHAPITRE I : BILAN PREALABLE SUR LES RECHERCHES CONCERNANT LE COEFFICIENT DE DIFFUSION GAZEUSE p. 4

Introduction p. 5

A)Les modèles antérieurs : p. 5

A.1)Les modèles empiriques p. 6

A.2)Les modélisations portant sur la forme des particules p. 7
A.3)Les modélisations de "contact" ou de surface utile p. 8
A.4)Conclusion au paragraphe A p. 13

B)Le point sur les recherches actuelles : p. 13
B.1)Les essais d'assimilation de l'espace poral à des modèles de type capillaire p. 13
B.2)Les essais d'approche du rapport D_a/D_0 de l'agrégat p. 15
B.3)Les essais de description actuelle des facteurs influençant le coefficient de diffusion p. 17

Conclusion au premier chapitre p. 22

CHAPITRE II : ESSAI DE CARACTERISATION FONCTIONNELLE DE L'ESPACE PORAL DES SOLS p. 25

Introduction p. 26

A)Position du problème : p. 26
A.1)L'espace poral textural : distinction de deux compartiments p. 26
A.2)Diffusion gazeuse et espace poral textural p. 28

B)Notion de réseau lacunaire : p. 30
B.1)Limites liées aux modèles de pores en parallèle ou(et) en série p. 30
B.2)Application à l'espace poral lacunaire d'un sol p. 31

C)Essai de description qualitative du réseau lacunaire d'un sol : p. 35
C.1)Exemples fictifs p. 35

C.2)Essai de généralisation aux cas de squelettes quelconques (taille et forme) p. 35

D)Avantages et limites de la description précédente : p. 38

E)Modélisation du processus de première dessiccation (FIES,1978) : p. 39

E.1)Le modèle (FIES,1978) p. 39

E.2)Application au calcul des teneurs en eau et des distances entre particules du squelette au point d'entrée d'air p. 42

E.3)Calcul de la teneur en eau et du paramètre μ au point d'entrée d'air à partir des données expérimentales p. 44

E.4)Utilisation des résultats précédents pour la caractérisation morphologique des pores de type lacunaire p. 50

E.5)Discussion : poids des hypothèses utilisées au paragraphe (C) p. 53

Conclusion au deuxième chapitre p. 53

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE DU FONCTIONNEMENT DE TYPE DIFFUSIF DU MILIEU POREUX LACUNAIRE p. 58

Introduction p. 59

A)Caractéristiques de fonctionnement liées à un arrangement en réseau : p. 59

A.1)Méthodologie d'étude p. 61

A.1.a)Principe de calcul de la conductance globale d'un réseau p. 61

α/Préliminaires p. 61

β/Exemple d'approche concrète p. 62

γ/Calcul proprement dit de la conductance globale d'un réseau p. 64
A.1.b)Compléments sur les traitements effectués p. 65
α/Somme des conductances continues – Somme des conductances bloquées p. 65
β/Pseudo–zéro de conductance p. 66
γ/Génération de nombres pseudo–aléatoires p. 68
A.2)Traitements de type stationnaire sur réseau p. 70
A.2.a)Généralités p. 70
A.2.b)Résultats généraux sur réseaux plans p. 71
α/Comparaison des résultats entre réseaux à deux dimensions p. 71
β/Test sur la robustesse des résultats p. 74
A.2.c)Aperçu de deux types de réseaux 3–D p. 74
α/Choix des réseaux 3–D p. 77
β/Présentation des résultats p. 77
A.2.d)Conclusion aux traitements de type stationnaire sur réseaux p. 77
A.3)Traitements de type évolutif sur réseau p. 79
A.3.a)Choix du "pseudo–zéro" pour l'élimination d'une liaison p. 80
A.3.b)Traitements évolutifs sur réseaux à conductances constantes p. 80
α/Décroissance des courbes sur réseau à maillage carré p. 80
β/Zéro de conductance globale et somme des conductances bloquées p. 83
γ/Présentation des résultats sur les autres réseaux plans p. 85
A.3.c)Traitements sur réseaux à conductances variables p. 85
α/Elimination aléatoire de liaisons p. 90
β/Elimination ordonnée de liaisons p. 90
A.3.d)Conclusion à l'étude des traitements de type évolutif sur réseaux p. 93
A.4)Infuence de l'anisotropie sur réseaux p. 93
A.4.a)Traitements évolutifs et résultats bruts p. 94

A.4.b)Degré d'anisotropie et conductance globale p. 95
A.4.c)Conclusion à l'étude de l'influence du facteur anisotropie p. 98
A.5)Influence des corrélations spatiales entre liaisons d'un réseau p. 98
A.5.a)Influence de corrélations spatiales dans la distribution des conductances p. 99
A.5.b)Influence de corrélations spatiales dans les blocages de pores p. 99
A.5.c)Conclusion à l'étude de l'influence de corrélations spatiales p. 103

B)<u>Caractéristiques de fonctionnement liées à la forme des pores du réseau lacunaire :</u> p. 103
B.1)Influence de la forme des pores p. 104
B.1.a)Modèles de pore et coefficient de forme associé (**CURRIE**,1960b) p. 105
B.1.b)Premier critère de validation : application à des réseaux cubiques parfaits de sphères (fig. 18.a et 18.b) p. 107
α/Utilisation du modèle présenté par **CURRIE** p. 107
β/Calcul du coefficient f p. 107
γ/Utilisation du modèle de **DE VRIES** (1950) p. 110
B.1.c)Deuxième critère de validation : Test numérique par la méthode des éléments finis p. 111
α/Le problème mathématique p. 112
β/La résolution numérique p. 112
γ/Le calcul des coefficients de forme p. 115
δ/Les tests de validation du logiciel et de sensibilité p. 115
ϵ/Les résultats p. 117
B.1.d)Tests sur différentes formes géométriques p. 121
B.2)Influence de l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons p. 126
B.2.a)Modèle de contact p. 126

B.2.b)Résultats p. 126
α/Traitement analytique – majorant, minorant et valeur intermédiaire p. 126
β/Traitement numérique p. 128
γ/Les résultats p. 129
B.3)Conclusion au paragraphe B : Géométrie locale du milieu lacunaire p. 129

Conclusion au troisième chapitre p. 131

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE SUR MATERIAUX SECS ET HUMIDES P. 133

Introduction p. 134

A)Résultats sur sols secs ou faiblement humectés : p. 134
A.1)Résultats bruts sur sols secs p. 135
A.1.a)Influence de la porosité p. 135
A.1.b)Influence du squelette p. 140
A.2)Comparaison entre sols secs et sols faiblement humectés p. 141
A.3)Modèle de coefficient de diffusion – Comparaison avec les données expérimentales p. 143
A.4)Conclusion au paragraphe A p. 148

B)Observations sur sols remaniés humides : p. 149
B.1)Coefficient de diffusion et porosité équivalente p. 149
B.2)Interprétation physique p. 152
B.2.a)Variation de la porosité libre à l'air et de la densité du réseau lacunaire p.152
B.2.b)Variation simultanée du coefficient de forme p. 153

B.2.c)Blocage de pores p. 153
B.3)Essai d'interprétation physique du blocage des pores p. 155
B.3.a)Courbes $v(W)$ des sols remaniés et de leur fractin argileuse p. 155
B.3.b)Taux d'encombrement de l'espace poral lacunaire par de l'eau p. 155
B.3.c)Blocage des pores et présence d'eau dans le milieu poreux lacunaire p. 160
B.4)Complément : évolution de la porosité lacunaire p. 160

C)Essai de modélisation déterministe des variations du coefficient de diffusion équivalent : p. 161
C.1)Choix du modèle p. 161
C.2)Réponse du modèle aux différents paramètres à ajuster p. 164
C.2.a)Evolution de la porosité lacunaire en fonction des paramètres du modèle p. 164
C.2.b)Evolution du coefficient de diffusion équivalent p. 167
C.3)Calage des paramètres du modèle pour chacun des deux sols étudiés p. 170

D)Etude complémentaire sur différents mélanges artificiels squelette–argile : p. 172
D.1)Présentation des différents matériaux p. 172
D.2)Résultats bruts p. 172
D.3)Résultats des ajustements p. 172

Conclusion au quatrième chapitre p. 176

CONCLUSION GENERALE p. 179

BIBLIOGRAPHIE p. 185

ANNEXE I : RAPPELS SUR LE PROCESSUS DE DIFFUSION GAZEUSE ET METHODES DE MESURE p. AI.1

Introduction p. AI.2

A)Théorie de la diffusion gazeuse dans les sols : p. AI.2
A.1)Description habituelle du processus de diffusion p. AI.2
A.1.a)La loi de **FICK** p. AI.2
A.1.b)La loi de conservation de la masse p. AI.3
A.2)Utilisation de la théorie cinétique des gaz p. AI.4
A.2.a)Equation de **CHAPMAN** et **COWLING** pour la diffusion (1939) p. AI.4
A.2.b)Application aux mélanges binaires de gaz p. AI.6
A.2.c)Application aux mélanges ternaires de gaz p. AI.7
A.2.d)Influence de la pression, de la température et des gaz sur le coefficient de diffusion binaire p. AI.8
A.2.e)Influence des parois p. AI.11
A.3)Correspondance globale entre gradient et flux: influence des rapports de flux et de la composition du milieu gazeux (**JAYNES** *et al.*,1983) p. AI.14
A.3.a)Mélange binaire de gaz p. AI.14
A.3.b)Mélange ternaire de gaz p. AI.14
A.4)Conclusions au paragraphe A p. AI.17

B)Méthodes de détermination du coefficient de diffusion équivalent : p. AI.21
B.1)Protocoles expérimentaux et mesures associées p. AI.21
B.1.a)Mesures associées à des transferts en régime permanent p. AI.21
a/Régulation dynamique des concentrations aux deux extrémités de l'échantillon p. AI.22

β/Régulation passive des concentrations aux deux extrémités de l'échantillon p. AI.22
B.1.b)Méthodes utilisant des mesures en régime transitoire p. AI.24
α/Echantillon en contact avec l'atmosphère et un compartiment à gaz p. AI.24
β/Echantillon en contact avec un compartiment gazeux p. AI.26
γ/Echantillon en contact avec deux compartiments gazeux p. AI.27
B.2)Association des mesures à un coefficient de diffusion p. AI.27
B.2.a)Hypothèses sur les milieux gazeux et sur le gradient de concentration dans le sol p. AI.27
B.2.b)Supposition d'uniformité des conditions dans les milieux extérieurs au sol p.AI.28
B.2.c)Hypothèses sur les conditions initiales p. AI.28
B.3)La méthode employée p. AI.29
B.3.a)Dispositif expérimental et protocole de mesure associé p. AI.29
B.3.b)Association des mesures aux paramètres estimés (**BRUCKLER** *et al.*,à paraître) p. AI.31
B.3.c)Analyse des erreurs sur les paramètres estimés p. AI.33

<u>Conclusion</u> p. AI.36

ANNEXE II : CALCULS DE COEFFICIENTS DE FORME AVEC HYPOTHESE SUR LES SURFACES D'ISOCONCENTRATIONS P. AII.1

<u>Introduction</u> p. AII.2

A)<u>Calcul du coefficient de forme associé à un pore à variation sinusoïdale de section</u> p. AII.2

B)Calcul du coefficient de forme associé à des pores ménagés entre un arrangement cubique de sphères p. AII.5

Conclusion p. AII.8

ANNEXE III : UTILISATION DE LA POROSIMETRIE A MERCURE p. AIII.1

Introduction p. AIII.2

A)Renseignements accessibles : p. AIII.2

A.1)Problèmes de la mesure p. AIII.2

A.2)Encadrement de la mesure – Choix des réseaux – Exemple p. AIII.3

A.3)Représentativité des réseaux utilisés p. AIII.4

A.4)Résultats sur réseaux à maillages réguliers p. AIII.7

A.5)Essai de mise en équation du processus d'intrusion de mercure – Application au calcul du seuil de percolation et approche complémentaire p. AIII.13

A.6)Généralisation à des réseaux de nature quelconque p. AIII.15

A.7)Conclusion p. AIII.17

B)Etude expérimentale sur les mélanges squelette–argile : p. AIII.21

B.1)Données expérimentales p. AIII.21

B.2)Test de continuité du milieu lacunaire à sec p. AIII.21

B.3)Estimations des diamètres d'intrusion de mercure sur modèle p.AIII.25

B.4)Comparaison des seuils d'intrusions en variations relatives p. AIII.29

B.5)Pénétration résiduelle de mercure – Transition bulle–capillaire p. AIII.31

Conclusion à l'annexe p. AIII.33

LISTE DES SYMBOLES

Chapitre I

C_i : concentration du gaz i
D_0 : coefficient de diffusion d'un gaz donné dans l'air
D_a : coefficient de diffusion équivalent d'un élément de sol
D_{ag} : coefficient de diffusion équivalent d'un agrégat
f : coefficient de forme
k_c : rapport des gradients de concentration d'un gaz donné dans une direction fixée entre deux milieux
ϵ_a : porosité libre à l'air
ϵ_{aa} : porosité équivalente alias porosité libre à l'air accessible au gaz diffusant
ϵ_{af} : porosité libre à l'air non accessible au gaz diffusant
ϵ_T : porosité totale d'un élément de sol

Chapitre II

d : diamètre des particules du squelette
d_a : densité de solide de l'argile
d_s : densité de solide du squelette
k : coefficient de rétraction unidirectionnel de la phase argileuse entre le point d'entrée d'air et la limite de retrait
m_a : masse de l'argile
m_s : masse du squelette
$t_{a\text{-}c}(H_20)$: teneur en eau au point d'entrée d'air rapportée à la teneur pondérale en argile
V_a : volume de l'argile
$V_{a\text{-}ap}$: volume apparent de la phase argileuse
V_{H_20} : volume de la phase liquide
V_s : volume du squelette

ϵ_a : porosité libre à l'air
γ_d : densité apparente du sol
μ : rapport de longueur au point critique (distance entre particules du squelette au point d'entrée d'air)

Chapitre III

C : concentration d'un gaz donné
f : coefficient de forme
I_c : impédance d'une liaison (inverse de la conductance)
n_{in} : nombre de noeuds d'un réseau de concentration imposée égale à 1.0
n_{fn} : nombre de noeuds d'un réseau de concentration imposée égale à 0.0
n_l : nombre de liaisons du réseau
n_{tn} : nombre total de noeuds d'un réseau
Q, Q_c : débit d'un gaz donné au travers d'une liaison d'un réseau
R : rayon des sphères
S_{max} : section maximale d'une liaison
S_{min} : section minimale d'une liaison
λ_c : conductance d'une liaison d'un réseau donné
λ_{cc} : conductance d'une liaison en continuité avec au moins une des deux extrémités d'un réseau donné
λ_{cb} : conductance d'une liaison sans continuité avec une des deux extrémités d'un réseau donné
λ_g : conductance globale d'un réseau donné
σ : écart type

Chapitre IV

D_0 : coefficient de diffusion d'un gaz donné dans l'air
D_a : coefficient de diffusion équivalent d'un élément de sol

f : coefficient de forme
K : constante d'ajustement
L : longueur d'une liaison
N : nombre de liaisons
S : section moyenne d'une liaison
V : volume d'un élément de sol
ϵ_a : porosité libre à l'air
ϵ_{aa} : porosité équivalente alias porosité libre à l'air accessible au gaz diffusant
ϵ_{lac} : porosité lacunaire
σ : écart type
S_{max} : section maximale d'une liaison
S_{min} : section minimale d'une liaison
W : humidité pondérale
ψ : potentiel hydrique

Annexe I

C_i : concentration du gaz i
D_0 : coefficient de diffusion d'un gaz donné dans l'air
D_a : coefficient de diffusion équivalent d'un élément de sol
D_a' : coefficient de diffusion équivalent rapporté à la porosité libre à l'air ϵ_a ($= D_a/\epsilon_a$)
D_{ij} : coefficient de diffusion binaire des gaz i et j
D_{ik} : coefficient de diffusion binaire des gaz i et k
D_{jk} : coefficient de diffusion binaire des gaz j et k
D_{K_i} : coefficient de diffusion de Knudsen d'un gaz i
D_T : coefficient de diffusion thermique d'un gaz
F_i : forces extérieures s'appliquant aux molécules du gaz i
F_j : forces extérieures s'appliquant aux molécules du gaz j
m_i : masse d'une molécule du gaz i
m_j : masse d'une molécule du gaz j
m_k : masse d'une molécule du gaz k
$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro
n_i : nombre de molécules par unité de volume d'un gaz i

n_j : nombre de molécules par unité de volume d'un gaz j
n_t : nombre total de molécules de gaz par unité de volume
P : pression globale
R : constante des gaz parfaits
r_{ji} : rapport de flux ($\times -1$) d'un gaz j par rapport à un gaz i
R_{ji} : rapport de gradient de concentration ($\times -1$) d'un gaz j par rapport à un gaz i
T : température absolue
Y_i : fraction molaire des molécules d'un gaz i dans un mélange donné
Y_j : fraction molaire des molécules d'un gaz j dans un mélange donné
Y_k : fraction molaire des molécules d'un gaz k dans un mélange donné
α : coefficient de diffusion équivalent rapporté au coefficient de diffusion dans l'air d'un gaz donné
ϵ_a : porosité libre à l'air
ϵ_{aa} : porosité équivalente alias porosité libre à l'air accessible au gaz diffusant
ϵ_{af} : porosité libre à l'air non accessible au gaz diffusant
ϕ_i : flux du gaz i dans une direction donnée
ϕ_j : flux du gaz j dans une direction donnée
ϕ_k : flux du gaz k dans une direction donnée
ϕ_{xi} : flux du gaz i dans la direction Ox
ρ_i : densité du gaz i
ρ_j : densité du gaz j
ρ_t : densité du mélange de gaz
ν_i : vitesse moyenne des molécules d'un gaz i
ν_j : vitesse moyenne des molécules d'un gaz j

Annexe II

f : coefficient de forme d'une liaison
I : impédance d'une liaison
L : longueur d'une liaison
R : rayon d'une sphère
S, S(l) : section d'une liaison au point de coordonnée l sur l'axe de la liaison
S_{max} : section maximale d'une liaison

S_{min} : section minimale d'une liaison
S_0 : section moyenne d'une liaison
λ : conductance d'une liaison

Annexe III

f(D) : fonction de densité en nombre de la distribution des diamètres des pores
F, F(D) : fonction de répartition en nombre de la distribution des diamètres des pores
Hg : valeur cumulée de mercure intrudé dans un milieu poreux donné
n : nombre total de noeuds d'une couche de noeuds
n_i : nombre de noeuds d'une couche où convergent i capillaires du lit inférieur
W_k : pourcentage de noeuds du lit n°k atteint par du mercure
α_i : pourcentage de noeuds d'une couche où convergent i capillaires du lit inférieur
ΔHg : valeur de mercure intrudé entre deux diamètres d'intrusion successifs

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension des phénomènes de transferts gazeux dans les sols peut être utile à de nombreux points de vue.
Directement, elle nous amène à mieux cerner :

- les échanges d'oxygène et de gaz carbonique entre le sol et l'atmosphère (importance pour les semences, les racines, la biologie des sols);
- les transformations chimiques dépendant de l'état d'oxydation des sols;
- les mouvements de produits chimiques volatils (amoniac, fumigènes du sol, oxyde nitreux);
- de façon anecdotique, les types d'enfouissements de produits radioactifs donnant naissance à des gaz radioactifs de faible demi–vie (Radon–222 issu de l'Uranium).

Indirectement, elle peut nous amener à mieux cerner les caractéristiques "architecturales" des sols et, de là, à mieux comprendre d'autres aspects de la physique du sol tels que :

- la rétention en eau;
- les transferts d'eau, de chaleur et de solutés;
- la mécanique des sols.

Ce transfert permet en effet une démarche précise vis–à–vis des sols : le milieu n'est pas affecté par la mesure. (Or, on sait très bien que la géométrie du milieu est sujette à des variations pour les transferts d'eau).

Pratiquement, les transferts de gaz dans les sols sont assimilés à des phénomènes de diffusion. Ceux–ci sont classiquement décrits à l'aide de la loi de **FICK** et de la loi de conservation de masse. Ces lois mettent en jeu deux paramètres :

- un coefficient de diffusion équivalent (D_a) correspondant à une conductivité;
- une porosité libre à l'air et accessible au gaz diffusant (ϵ_{aa}) correspondant à un terme de stockage.

La modélisation du coefficient de diffusion gazeuse a été, dans le passé, un objectif des physiciens du sol (chapitre I et annexe I). Les modèles diponibles tenaient la porosité libre à l'air comme unique variable explicative explicitée. La variabilité de ceux–ci montre l'insuffisance de la prise en compte de ce seul paramètre. La porosité libre à l'air totale a, par ailleurs, été assimilée au terme de stockage des gaz diffusants durant le processus de transfert. Il n'y avait pas de prise en compte de l'organisation microscopique des constituants du sol.

Dans ce travail de thèse, notre objectif à été de rendre compte du phénomène de

transfert "diffusion gazeuse" à travers l'espace poral du sol en tenant compte des caractéristiques (de taille, de forme, de continuité, ...) de cet espace poral. Nous avions un double but :

- l'élaboration d'un nouveau modèle de coefficient de diffusion équivalent;
- l'obtention de connaissances nouvelles sur les caractéristiques "architecturales" des sols.

Pour des raisons de temps et de chronologie, notre étude se limite au niveau textural, c'est–à–dire aux arrangements supposés caractéristiques des matériaux d'un sol. Ce choix est renforcé par les constats suivants :

- il est difficile d'entreprendre pour l'instant des études à l'échelle des fissures (problèmes de mesures);
- on dispose d'un ensemble de connaissances et de savoir faire expérimental au niveau textural.

De ce fait, nous éliminons tous les facteurs d'organisation d'origine climatique, culturale ou biologique (fissuration, galeries,...).

Dans un premier temps, nous proposons un modèle d'espace poral (chapitre II). Ce modèle part de travaux antérieurs ayant porté sur les règles d'agencement d'une phase active (argile) avec un squelette (sable, limon). Il décrit la topologie du milieu lacunaire ainsi que ses caractéristiques morphologiques (forme des pores, contacts entre ceux–ci).
Ce modèle nous a amenés à réaliser une étude de sensibilité du coefficient de diffusion aux différents traits du milieu lacunaire (chapitre III et annexe II). Cette étude prend en compte la topologie du milieu (arrangement en réseau), la forme des pores et l'aspect non ponctuel des "zones de contacts" entre différentes liaisons du réseau.
Dans un dernier temps, nous analysons les résultats obtenus sur sols secs et humides (chapitre IV). Les résultats obtenus sur sols secs nous ont amenés à présenter une étude complémentaire sur les caractéristiques de l'espace poral des échantillons de sol étudiés. Cette étude a été réalisée grâce à la porosimétrie au mercure (annexe III), dont nous avons précisé les limites. Les résultats obtenus sur sols humides nous ont amenés à étudier la localisation de l'eau au sein de l'espace poral et les déformations de celui–ci.

CHAPITRE I

BILAN PREALABLE SUR LES RECHERCHES CONCERNANT LE COEFFICIENT DE DIFFUSION GAZEUSE

Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous proposons de faire un bilan préalable à notre travail de thèse. Ce bilan est complété par l'annexe I où sont présentés quelques rappels sur la théorie de la diffusion gazeuse et où sont recensées les diverses méthodes d'estimation du coefficient de diffusion équivalent d'un milieux poreux. Nous nous limitons à la présentation des modèles d'estimation du coefficient de diffusion équivalent ainsi qu'à la présentation d'études plus récentes n'ayant pas abouti à une modélisation du coefficient de diffusion.

Pour tout notre travail de thèse, nous définissons le coefficient de diffusion équivalent d'un milieu, D_a, comme le coefficient de proportionalité entre le flux d'un gaz diffusant i (ϕ_i) et son gradient de concentration dans l'espace. Ainsi, dans le cas d'un milieu isotrope, nous écrivons :

$$\vec{\phi}_i = -D_a \overrightarrow{\mathrm{Grad}}(C_i) \qquad (1)$$

En milieu gazeux, le coefficient D_0 est substitué au coefficient D_a.

Dans l'annexe I, nous montrons que cette loi (loi de **FICK**) n'a qu'une valeur empirique. En milieu gazeux, elle décrit correctement le processus physique lorsque les gaz interdiffusants sont des gaz de poids molaires similaires. Par ailleurs, elle modélise correctement le flux d'un quelconque gaz diffusant lorsque celui–ci est présent à l'état de trace. Dans ces conditions, la loi de **FICK** peut encore se trouver perturbée par la présence du milieu poreux. Deux types de perturbations sont à envisager :

- la dissolution des gaz diffusants dans la solution du sol (dans ce milieu, la diffusion des gaz peut être négligée en première approche) et les réactions biologiques faisant intervenir ces gaz;
- l'hétérogénéité du milieu poreux.

Le premier des ces deux aspects est analysé à l'annexe I à propos des protocoles d'estimation du coefficient de diffusion équivalent.

Dans la suite de ce chapitre, nous faisons abstraction de ces réserves.

A) Les modèles antérieurs :

Nous distinguons trois catégories de travaux ayant abouti à des modèles de

coefficients de diffusion équivalents :

- des modèles empiriques issus d'ajustements statistiques;
- des modèles liés à la forme des particules solides constitutives du sol;
- des modèles liés au développement d'un concept de section utile au transfert.

Nous analysons successivement ces trois catégories de modèles.

A.1) Les modèles empiriques :

Ces modèles sont nombreux et ne peuvent être cités de façon exhaustive. Tous reposent sur l'hypothèse que la diffusion se produit de façon exclusive dans la porosité libre à l'air et qu'on peut estimer le rapport D_a/D_0 à partir de la connaissance de cette seule variable. Initialement, ils trouvent leur origine dans les travaux **BUCKINGHAM** (1904) qui pose :

$$D_a/D_0 = \epsilon_a^2 \qquad (2)$$

Plus tard, **PENMAN** (1940a et 1940b) arrive à une formulation du type :

$$D_a/D_0 = 0.66\ \epsilon_a \qquad (3)$$

Suivant les mêmes principes, de nombreux auteurs ont tenté de définir des coefficients a et b tels que :

$$D_a/D_0 = a\ \epsilon_a + b \qquad (4)$$

Les valeurs de a et b varient suivant les auteurs et les matériaux étudiés.
Enfin, un dernier type de courbe est proposé par **CURRIE** (1960b) :

$$D_a/D_0 = \gamma\ \epsilon_a^{\mu} \qquad (5)$$

γ et μ sont des termes dépendant des matériaux, mais **CURRIE** ne nous donne aucune clé d'accès à ces valeurs, exceptées ses propres estimations obtenues sur différents matériaux.

BAKKER *et al.* (1970) donnent une synthèse de toutes les équations empiriques

proposées antérieurement pour caractériser le rapport D_a/D_0. La multiplicité des relations proposées et des coefficients d'ajustement associés à un type d'équation montre que si la valeur de la porosité libre à l'air d'un échantillon joue sur l'importance du processus de diffusion, elle n'est pas une variable explicative suffisante : les caractères morphologiques et topologiques de l'espace poral doivent être pris en compte.

A.2)<u>Les modélisations portant sur la forme des particules :</u>

Ces modélisations sont liées initialement aux travaux théoriques de **BURGER** (1919) et de **BRUGGERMAN** (1935) sur la conductivité électrique de matériaux constitués de particules dans un milieu homogène. Pratiquement, seul **CURRIE** (1960) aborde les résultats de **BRUGGERMAN**. Aussi, nous présentons les résultats de **BURGER** qui sont plus faciles d'accès et qui ont été utilisés à différentes échelles :

- assemblage de particules élémentaires;
- assemblage d'agrégats.

Dans le cas d'un milieu à deux compartiments (pratiquement des particules dispersées dans un milieu continu) de teneurs volumiques respectives x et (1–x) et de coefficients de diffusion équivalents D_{a1} et D_{a2} , on peut écrire :

$$\frac{D_a}{D_{a1}} = \frac{x + (1 - x)(D_{a2}/D_{a1})k_c}{x + (1 - x)k_c} \qquad (6)$$

le coefficient k_c correspond au rapport des gradients de concentration moyens dans la direction du flux global :

$$k_c = \frac{\overline{(\partial C_i/\partial x)_{a1}}}{\overline{(\partial C_i/\partial x)_{a2}}} \qquad (7)$$

Dans le cas de particules solides, k_c n'a plus de valeur réelle mais il correspond à la limite des valeurs qu'il peut prendre lorsque D_{a2}/D_{a1} tend vers 0.0. La formule (6) se réduit alors à :

$$\frac{D_a}{D_{a1}} = \frac{x}{x + (1 - x)k_c} \tag{8}$$

Dans ce même cas, et pour des particules solides espacées, k_c ne dépend plus que de la forme de celles–ci puisque D_{a2} est égal à 0. A partir de calculs théoriques (**DE VRIES**,1950), il est possible de donner des valeurs de k_c pour différentes formes géométriques dont l'orientation est aléatoire par rapport au gradient de concentration moyen (tab. 1). Bien que dans un sol les particules solides soient à proximité les unes des autres, **DE VRIES** (1950) admet que les valeurs de k_c qu'il calcule sont valables pour des gammes de porosités faibles : pour se justifier, il se base sur des résultats de **EUCKEN** (1932) sur la conductivité électrique et de **PENMAN** (1940a et 1940b). A titre de comparaison, nous présentons les valeurs de k_c que **CURRIE** (1960b) a extrapolé à partir de certains de ces résultats (tab. 2).

De manière générale, cette modélisation semble peu intéressante car elle n'est adaptée qu'à peu de situations : l'organisation non aléatoire des particules du sol et la présence éventuelle d'eau nous éloigne beaucoup du modèle de base et les corrections proposées par **DE VRIES** (1950) pour tenir compte des possibilités de piègeage d'air font intervenir un coefficient empirique. De plus, le rapport D_a/D_{a1} dépend beaucoup de la valeur réelle de k_c (fig. 1). Néanmoins, nous pensons que ce type de modélisation peut nous aider dans deux cas bien précis :

- l'application au calcul d'ordre de grandeur de D_a/D_{a1} dans le cas de matériaux secs de granulométrie peu étalée et pour des formes géométriques de particules relativement bien définies (fig. 2);
- l'application à des agrégats saturés en eau, entourés d'une porosité structurale libre à l'air, respectivement assimilables à la phase particule et à la phase continue.

Par ailleurs, nous pensons que ce type de modèle peut nous aider dans certaines études de sensibilité (influence du coefficient de diffusion intra–agrégat sur le coefficient de diffusion d'un massif d'agrégats par exemple).

A.3)<u>Les modélisations de "contact" ou de surface utile :</u>

Ces modélisations sont dûes d'une part à **MARSHALL** (1959) et d'autre part à **MILLINGTON** *et al.* (1959 et 1961). Initialement, leurs travaux ont porté sur la

Matériau	k_c(calculé)
Ellipsoïdes	
a = b = c	1.5
a = b = 10c	3.1
a = b = 100c	22.0
Cylindres (c = ∞)	1.67

Tableau 1 : Valeurs des coefficients k_c issus de la théorie de **BURGER** (1919) calculés pour différents types d'éllipsoïdes (d'après **DE VRIES** (1950)).
a, b et c représentent les trois demi–axes des éllipsoïdes.

Matériau	k_c expérimental
Sphères	1.83
Sable	1.95
Mica	20.98

Tableau 2 : Valeurs des coefficients k_c issus de la théorie de **BURGER** (1919) ajustés en fonction des estimations de coefficients de diffusion en phase gazeuse (d'après **CURRIE** (1960)).

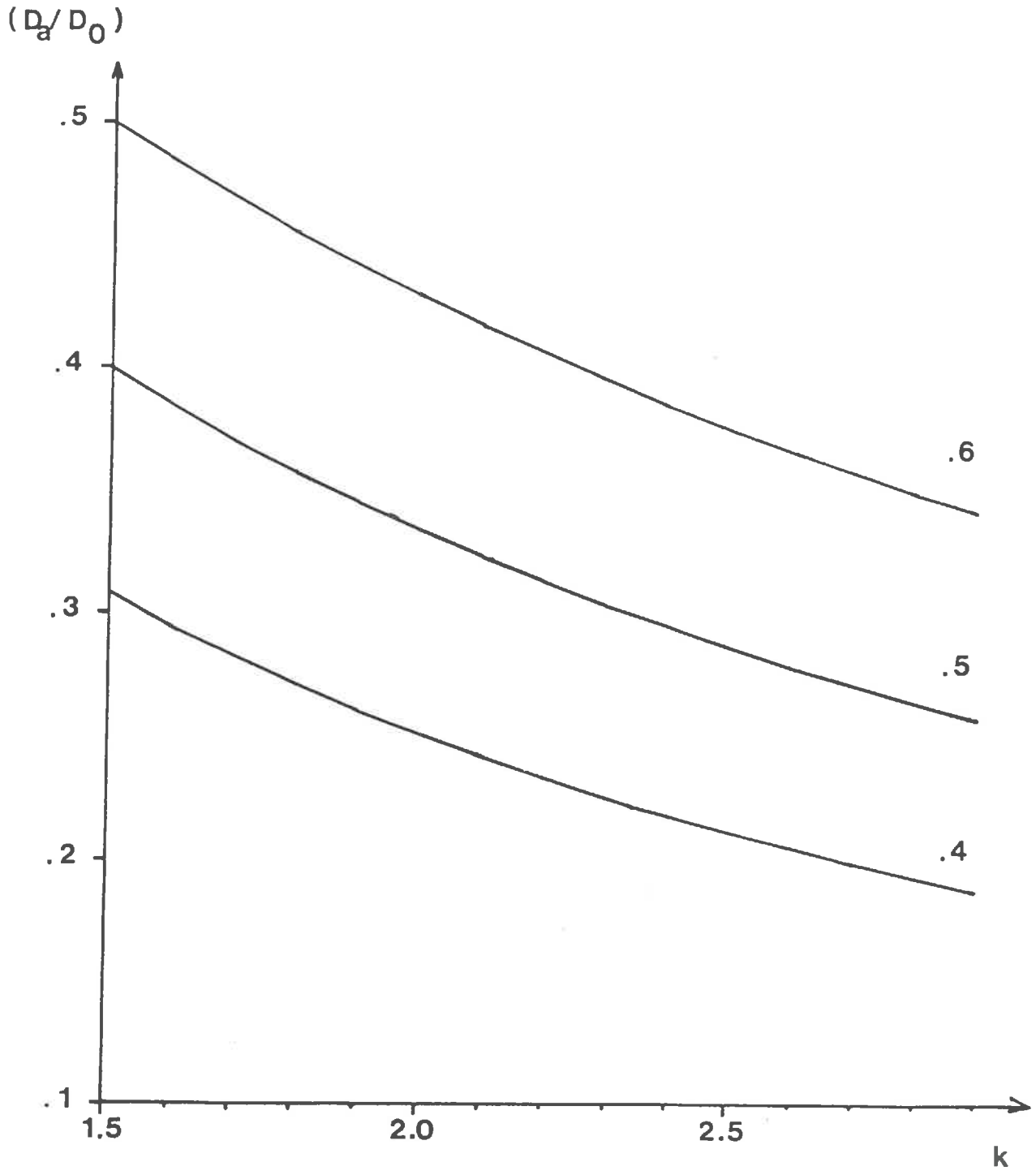


Figure 1 : Influence de la valeur du paramètre k_c issu de la théorie de **BURGER** (1919) sur la valeur du rapport D_a/D_0 pour différentes porosités.

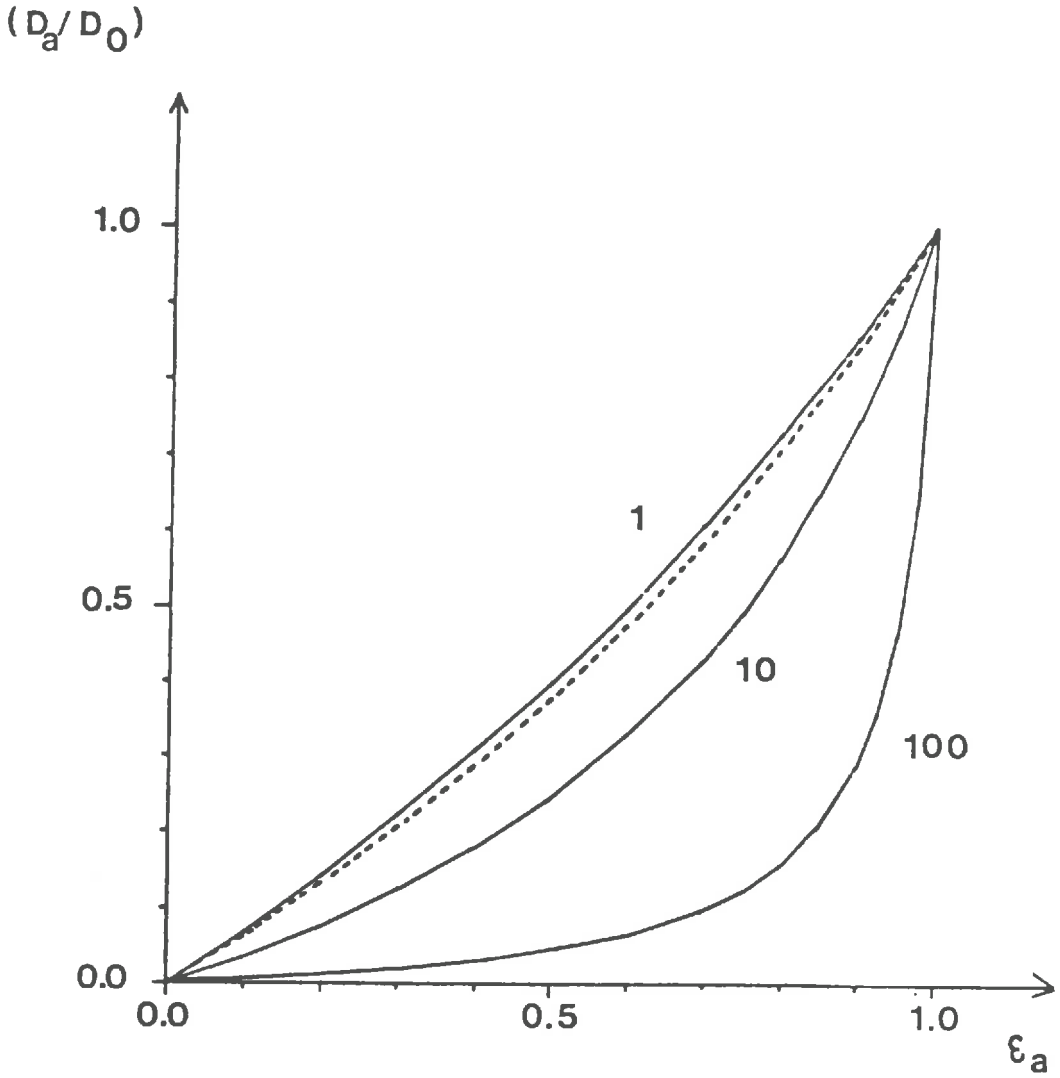


Figure 2 : Influence de la porosité libre à l'air sur l'estimation du rapport D_a/D_0 pour différents types d'éllipsoïdes :

——— : a = b = r c avec r prenant les valeurs 1, 10, 100;

– – – – : a = b et c infini (cylindre).

a, b et c représentent les trois demi–axes des éllipsoïdes.

conductivité hydrique K (ou conductivité hydraulique). Ceux–ci ont ensuite servi à donner une estimation du rapport D_a/D_0 en fonction de la porosité libre à l'air. Ces modélisations sont basées sur le même principe de base : le sol est constitué de deux couches de sol superposées, le transfert est régi par l'importance des surfaces de contact entre pores des deux couches.

MARSHALL attribue une forme tubulaire aux pores, **MILLINGTON** une forme sphérique. Tous deux étudient alors l'importance de la surface de contact entre pores de deux couches successives (de capillaires ou de sphères) et admettent que le flux de gaz est directement lié à cette surface de contact. Ainsi, ils arrivent aux formulations suivantes :

– **MARSHALL** (1959) :

$$D_a/D_0 = (\epsilon_a)^{3/2} \tag{9}$$

– **MILLINGTON** (1959) :

$$D_a/D_0 = (\epsilon_a)^{4/3} \tag{10}$$

Ultérieurement, **MILLINGTON** *et al.* (1961), utilisant les mêmes bases de calcul, transforment leur relation :

$$D_a/D_0 = (\epsilon_a)^{10/3} / \epsilon_T^2 \tag{11}$$

ϵ_T est la porosité totale du milieu. Le choix de cette dernière expression est justifié par le fait qu'une diminution de la porosité libre à l'air ϵ_a par humectation a une influence plus importante sur le rapport D_a/D_0 qu'une diminution par compactage.

Ces modèles reposent sur des bases physiques douteuses :

– la notion de section utile est très schématique et l'on verra au chapitre III que le débit d'un gaz, s'il est influencé par la valeur de cette section, est loin de lui être proportionnel;
– les auteurs ne tiennent pas compte de l'influence des connections entre pores d'une même couche.

Le seul aspect positif de ces modèles est qu'ils donnent des résultats dont les ordres de grandeurs ne divergent pas fondamentalement des modèles empiriques.

A.4)Conclusion au paragraphe A :

Tous les modèles passés sont très schématiques. Ils ne font souvent appel qu'à un paramètre de porosité. Parfois empiriques, d'autres fois théoriques, ils ne permettent pas de refléter les tendances que les études les plus récentes ont montrées. Cette constatation peut s'expliquer par des résultats expérimentaux très partiels, parfois inexistants ou liés à un très petit nombre de mesures, et par l'absence d'études systématiques des différents paramètres pouvant influencer la valeur prise par le coefficient de diffusion équivalent.

B)Le point sur les recherches actuelles :

B.1)Les essais d'assimilation de l'espace poral à des modèles de type capillaire :

Plusieurs auteurs ont travaillé dans ce sens (**YOUNGQUIST**,1970; **WILKENING**,1980; **BALL**,1981; **NIELSON** *et al.*,1984). Leur travail a porté sur des modèles où l'espace poral est schématisé par des capillaires en série ou (et) en parallèle.

Supposons un capillaire de section A (telle que les chocs entre molécules et parois soient négligeables par rapport aux chocs inter–moléculaires) et de longueur L. Si l'on admet la loi de **FICK**, pour un gradient de concentration ΔC_i entre les deux extrémités du capillaire, le débit Q_i traversant le capillaire peut s'écrire :

$$Q_i = -D_0 \, A \, \frac{\Delta C_i}{L} \qquad (12)$$

Pour un échantillon de sol de section A_s, de longueur L_s et contenant n pores, le flux peut alors s'écrire :

$$\phi_i = -D_0 \, \frac{n \, A \, L}{A_s \, L_s} \, \frac{L_s^2}{L^2} \, \frac{\Delta C_i}{L_s} \qquad (13)$$

Soit :

$$\phi_i = -D_0\, \epsilon_a \left[\frac{L_s}{L}\right]^2 \frac{\Delta C_i}{L_s} \tag{14}$$

Le rapport D_a/D_0 peut alors s'écrire sous la forme :

$$D_a/D_0 = \epsilon_a \left[\frac{L_s}{L}\right]^2 \tag{15}$$

Le terme (L/L_s) correspond au concept de tortuosité. A ce concept, il est possible d'ajouter la notion de coefficient de forme f que nous réaborderons de façon approfondie au chapitre III et qui correspond à la diminution de l'estimation précédente liée au fait que les pores peuvent avoir des zones d'élargissement et de rétrécissement :

$$D_a/D_0 = \epsilon_a \left[\frac{L_s}{L}\right]^2 f \tag{16}$$

Les schématisations précédentes peuvent sembler trop grossières. Pratiquement, **YOUNGQUIST** (1970) et **WILKENING** (1980) ont étudié des modèles de capillaires en parallèle : cette modélisation aboutit à une surévaluation du rapport D_a/D_0. **YOUNGQUIST** (1970) étudie des modèles de capillaires en série (ces séries étant associées en parallèle) : chaque rayon de capillaire est présent dans chaque série et le rapport D_a/D_0 est sous–évalué. **BALL** (1981a) essaie d'ajuster des modèles de capillaires à partir de mesures du rapport D_a/D_0, de la conductivité gazeuse et de la porosité libre à l'air ϵ_a : excepté pour l'ajustement correspondant à l'utilisation stricte de la formule (14) où trois paramètres sont à estimer (tortuosité, section et nombre de capillaires), les autres essais (arrangements simultanés de capillaires en parallèles et en série) semblent laisser une grande place à l'arbitraire (multiplicité du nombre de paramètres à ajuster devant le nombre de mesures disponibles). **NIELSON** *et al.* (1984) étudient l'influence de plusieurs paramètres sur des modèles de capillaires en série et en parallèle; leur originalité réside dans la prise en compte de l'influence des parois et non dans la prise en compte des transferts en solution qui les amènent à une définition non fonctionnelle des concentrations au regard de la loi de **FICK** (somme des concentrations des différents milieux en présence pondérées par l'importance relative de ces milieux).

Ces essais nous semblent sans utilité pour une modélisation fonctionnelle du rapport

D_a/D_o en raison de l'aspect irréel de ces modèles combiné à la nécessité d'une estimation sérieuse de nombreux paramètres : le chapitre III nous montrera entre autre certains aspects ne pouvant pas être reflétés par ces schématisations.

B.2)<u>Les essais d'approche du rapport D_a/D_0 de l'agrégat :</u>

Ces essais sont liés à **CURRIE** (1965, 1979, 1984) et à **PRICHTARD** (1985). Ils reposent sur la théorie de **BURGER** (1919) mise en forme par **DE VRIES** (1950) pour les transferts de gaz. Appliquée à un arrangement d'agrégats de coefficient de diffusion D_{ag} ménageant un espace poral inter–agrégats d'importance ϵ_{st} et de coefficient de diffusion D_0, le coefficient de diffusion équivalent du milieu D_a vérifie la relation :

$$\frac{D_a}{D_0} = \frac{\epsilon_{st} + (1 - \epsilon_{st})(D_{ag}/D_0)k_c}{\epsilon_{st} + (1 - \epsilon_{st})k_c} \tag{17}$$

Pour un sol où les agrégats sont saturés et l'espace poral inter–agrégats en condition gazeuse (ce qui peut ne pas être possible), on a :

$$\frac{D_a(sat)}{D_0} = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{st} + (1 - \epsilon_{st})k_c} \tag{18}$$

CURRIE (1965) propose de combiner les deux équations précédentes afin d'éliminer le terme ϵ_{st}. Ainsi, il arrive à la formulation suivante :

$$\frac{D_{ag}}{D_0} = \frac{D_a - D_a(sat)}{D_0 - D_a(sat)} \tag{19}$$

Cette simplification suppose l'aspect constant du terme ϵ_{st}, donc des sols peu gonflants. Par ailleurs, k_c étant un facteur de forme, **CURRIE** l'a assimilé à tort à une constante, tant que la géométrie des agrégats est supposée fixe : en réalité, k_c dépend aussi du rapport D_{ag}/D_0 et il est possible de montrer ses variations dans le cas de particules de formes simples (fig. 3). Ainsi, suivant la géométrie du système, on peut s'attendre à des estimations différentes du rapport D_{ag}/D_0 liées à l'interaction de la valeur réelle de D_{ag}/D_0 et de la forme des agrégats. Ceci est particulièrement vrai pour les résultats de **PRICHTARD** (1985) où l'estimation diffère suivant qu'elle est réalisée à partir d'agrégats

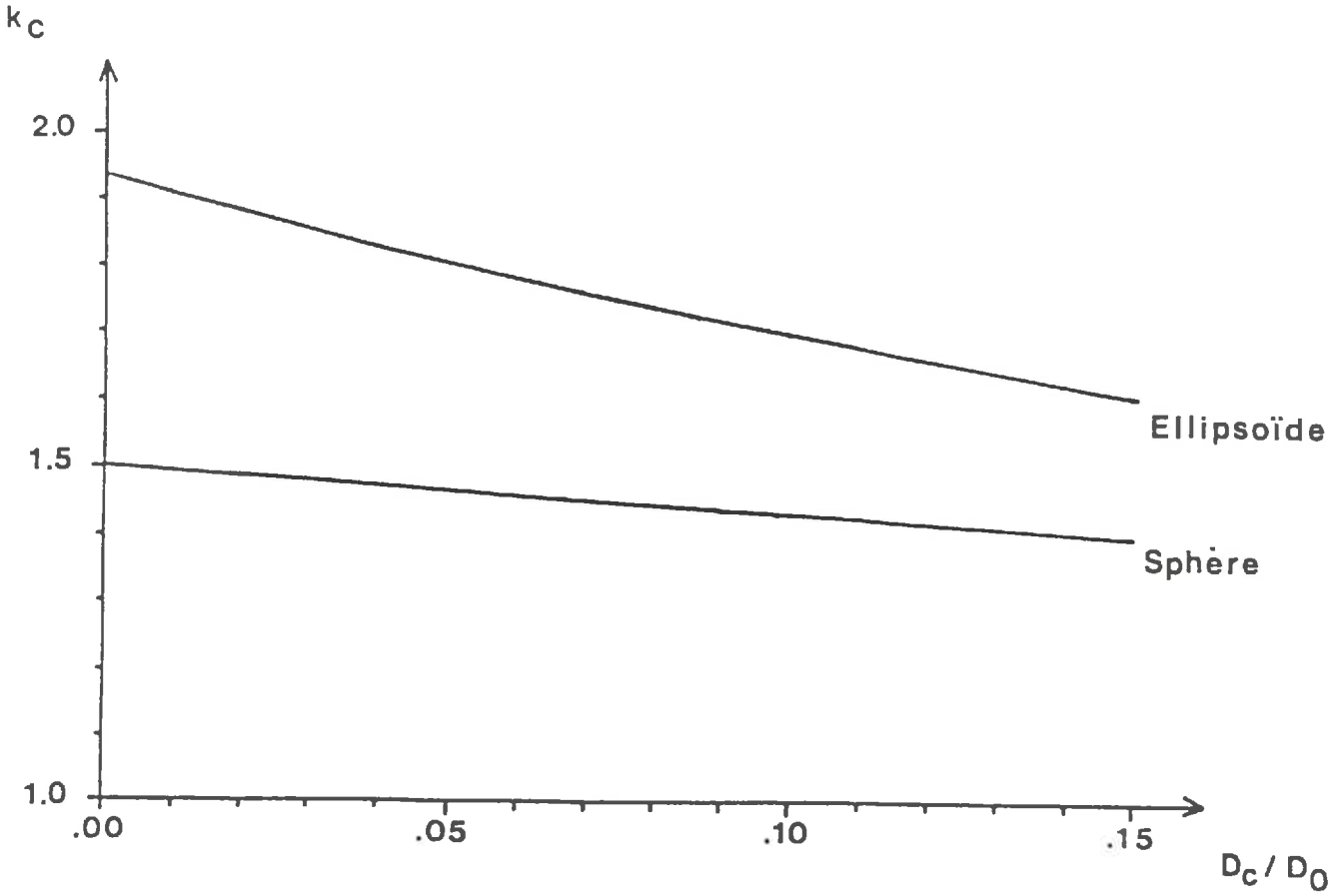


Figure 3 : Influence du rapport D_{ag}/D_0 sur l'estimation du paramètre k_c issu de la théorie de **BURGER** (1919) dans le cas de sphères et d'éllipsoïdes tels que a = b = 4.2 c.
a, b et c représentent les trois demi–axes des éllipsoïdes.

ou de carottes de sol (fig. 4.a, 4.b, 4.c et 4.d).

B.3)Les essais de description actuelle des facteurs influençant le coefficient de diffusion :

Dans ce paragraphe, nous évoquons les résultats de **CURRIE** (1983,1984). Celui–ci étudie de façon systématique l'influence du compactage et de la teneur en eau (en lien avec d'éventuels phénomènes de gonflements–retraits).

Pour les massifs d'agrégats (**CURRIE**,1984), l'influence de la teneur en eau diffère selon que l'on se trouve dans une zone où les agrégats sont saturés ou désaturés (fig. 5.a). Ce phénomène, bien net pour un massif d'agrégats peu compactés, devient de moins en moins marqué au fur et à mesure que l'on travaille à des états de compacité plus élevée (fig. 5.b). Par ailleurs, on constate que le rapport D_a/D_0 peut devenir nul pour des valeurs de ϵ_a supérieures à 0.0. Ces constatations amènent à deux remarques :

- d'une part, l'espace poral inter–agrégats semble jouer un rôle prépondérant dans les transferts gazeux des sols peu compactés;
- d'autre part, la présence d'eau dans le milieu inter–agrégats doit être accompagnée de la présence de ménisques bloquant les pores : ainsi, D_a peut–il prendre une valeur nulle pour des valeurs de porosité supérieures à 0.

Pour les sols gonflants, **CURRIE** (1983) montre que le rapport D_a/D_0 dépend du gonflement des agrégats. Ainsi l'humectation par de l'eau sur un sol préalablement "cuit" ou par du pétrole n'a pas les mêmes conséquences sur les liens entre D_a et la porosité libre à l'air ϵ_a que l'humectation classique par de l'eau (fig. 6.a, 6.b et 6.c). **CURRIE** (1983) relie ces constatations aux phénomènes de gonflements–retraits liés aux variations de teneurs en eau (fig. 7.a et 7.b).

Soit D_{ag} le coefficient de diffusion équivalent spécifique à l'agrégat. La théorie de **BURGER** nous permet d'écrire :

$$D_a = \frac{\epsilon\ D_0 + k_c\ (1 - \epsilon) D_{ag}}{\epsilon + k_c\ (1 - \epsilon)} \qquad (20)$$

avec :

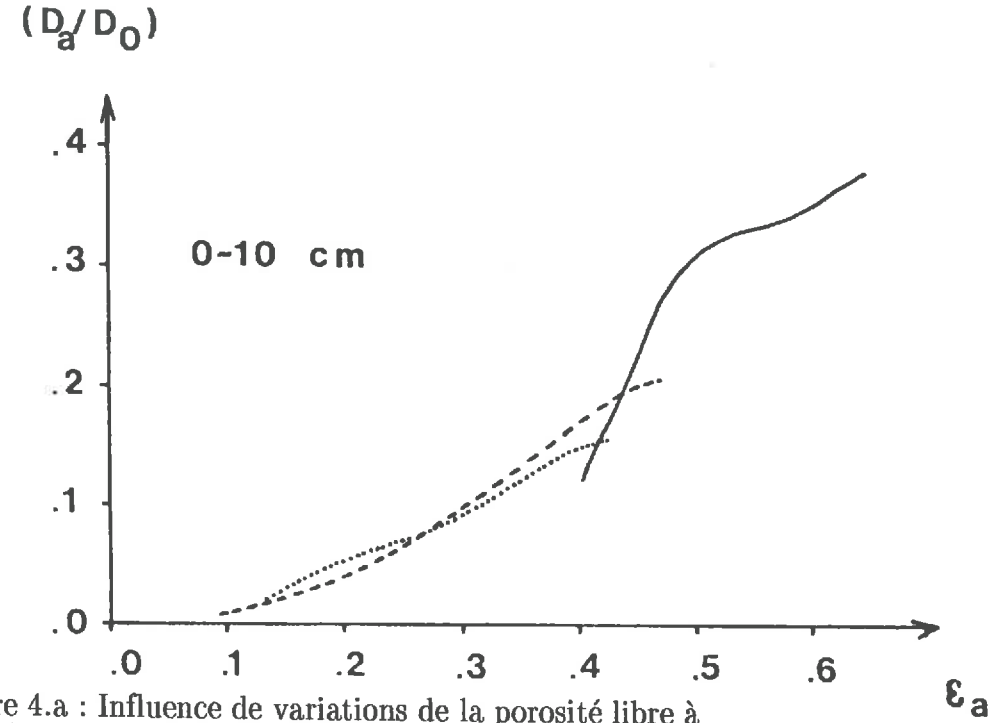
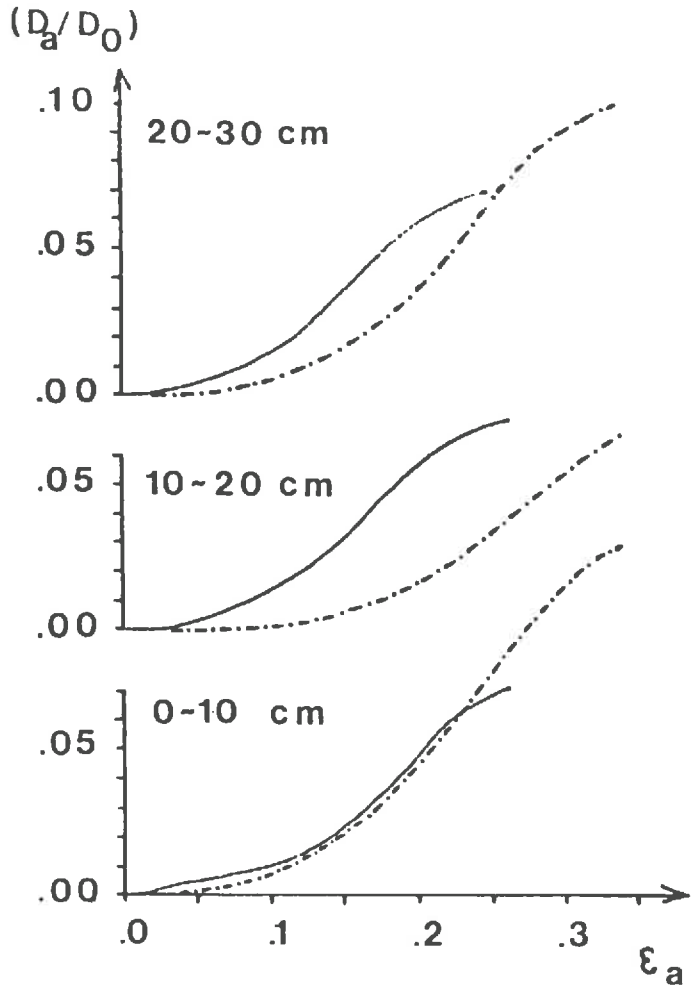


Figure 4.a : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liée à des variations de teneurs en eau) sur le rapport D_a/D_0 de sols prélevés entre 0 et 10 cm (d'après **PRICHTARD** (1985)) :

——— : agrégats;
- - - - - : échantillon prélevé au champ;
. . . . . : échantillon prélevé au champ.



Figures 4.b, 4.c et 4.d : Estimation du rapport D_a/D_0 pour des échantillons de sols prélevés à trois profondeurs (d'après **PRICHTARD** (1985)) :

——— : estimations sur massif d'agrégats;
—·—·— : estimations sur prélèvement au champ.

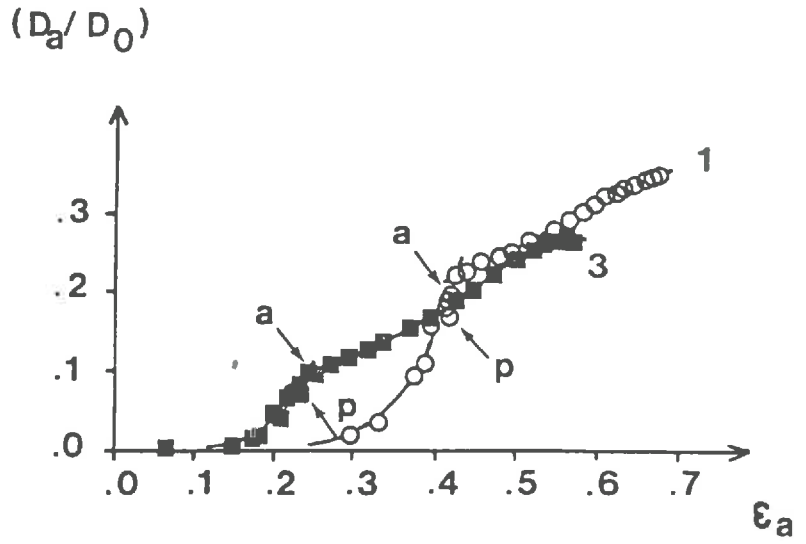


Figure 5.a : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liées à des variations de teneur en eau sur le rapport D_a/D_0 (d'après **CURRIE** (1984)).
(1) : massif d'agrégats peu compacté (densité apparente de 0.99);
(3) : massif d'agrégats moyennement compacté (densité apparente de 1.12).

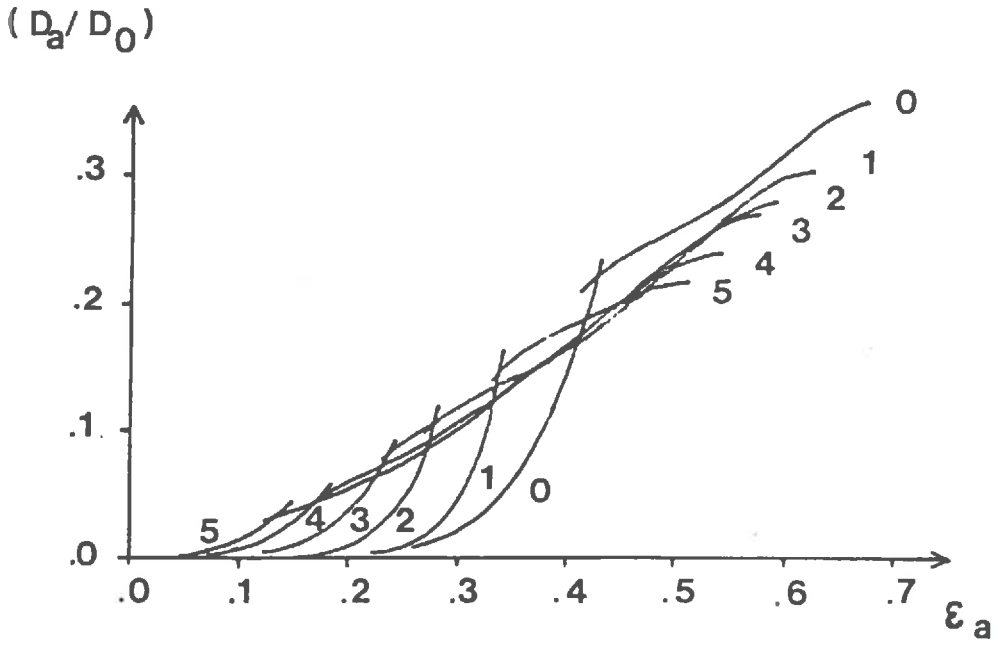
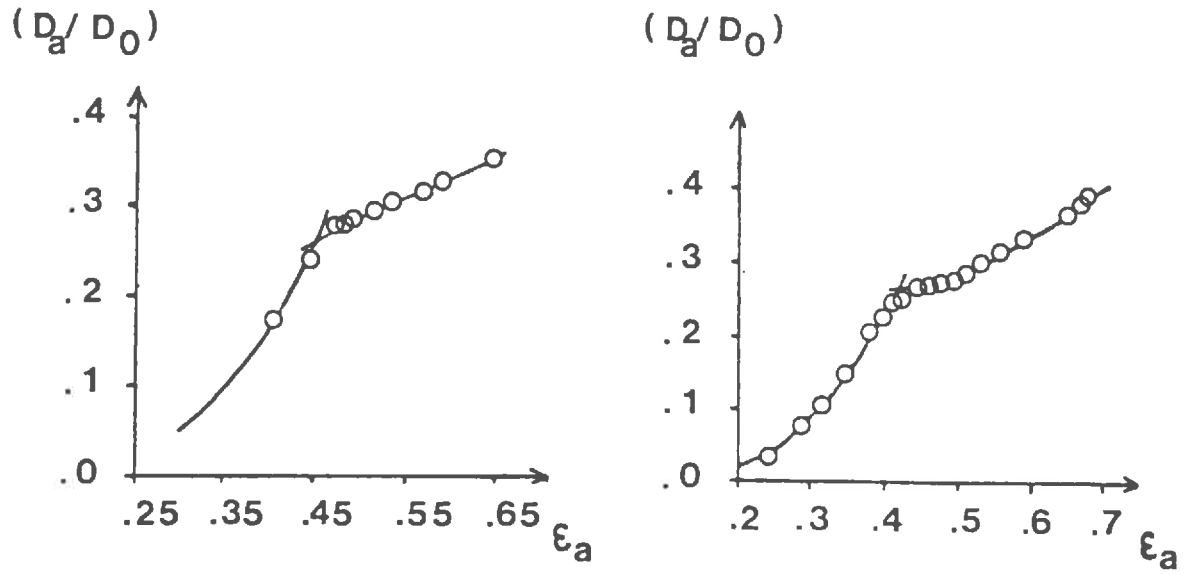


Figure 5.b : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liées à des variations de teneur en eau) sur le rapport D_a/D_0 de massifs d'agrégats à différents états de compacité (d'après **CURRIE** (1984)) :
Densités apparentes : (0) : 0.86 – (1) : 0.99 – (2) : 1.06 – (3) : 1.12 – (4) :1.20 – (5) : 1.29



Figures 6.a et 6.b : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liées à des variations de teneurs en eau) sur le rapport D_a/D_0 de massifs d'aggrégats (d'après **CURRIE** (1983)):
a/ humectation faite au pétrole en remplacement de l'eau;
b/ humectation à l'eau après chauffage de l'échantillon à une température élevée.

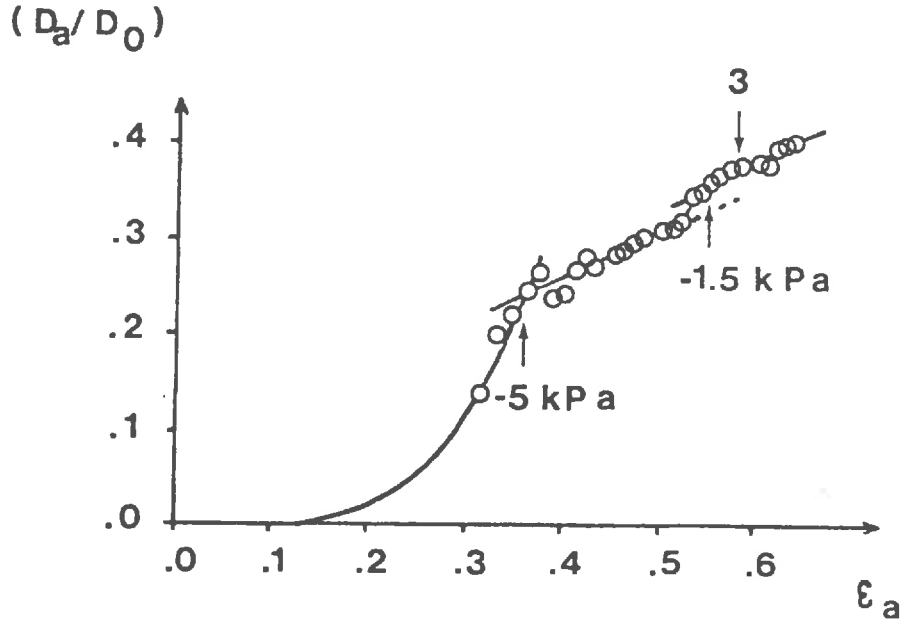


Figure 6.c : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liée à des variations de teneur en eau) sur le rapport D_a/D_0 de massifs d'agrégats du même sol qu'en 6.a et 6.b (d'après **CURRIE** (1983)).

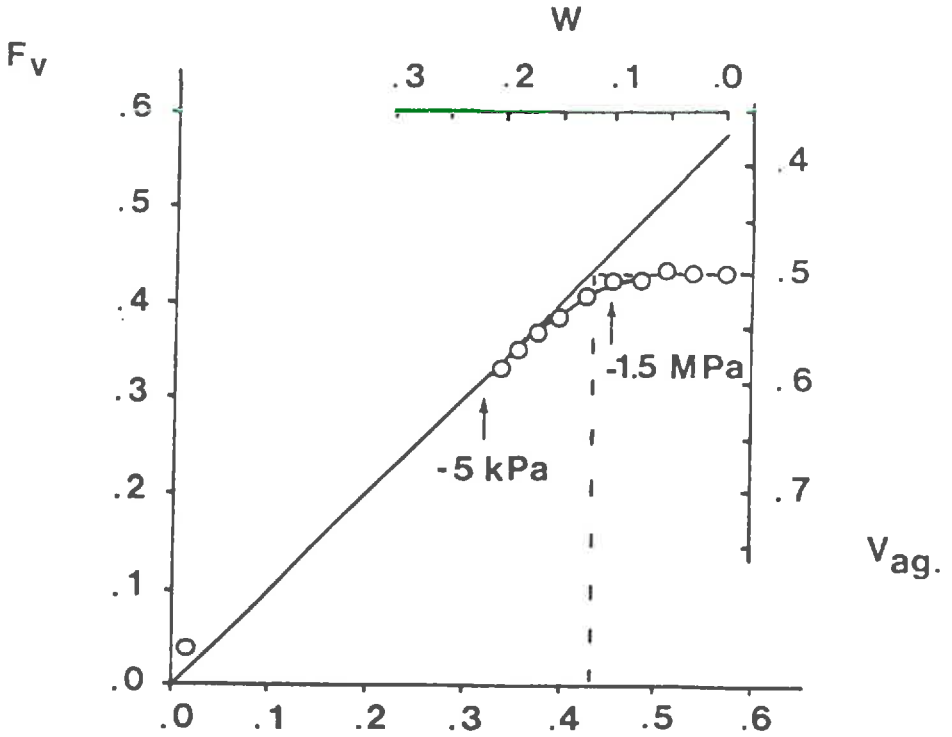


Figure 7.a : Evolution de différents critères morphologiques d'un massif d'agrégats en fonction de variations de teneur en eau (d'après **CURRIE** (1983)) :
(W : teneur pondérale en eau; V_{ag} : volume d'un gramme d'agrégat (cm^3); ϵ_a : porosité libre à l'air; F_v : porosité libre à l'air inter–agrégats).

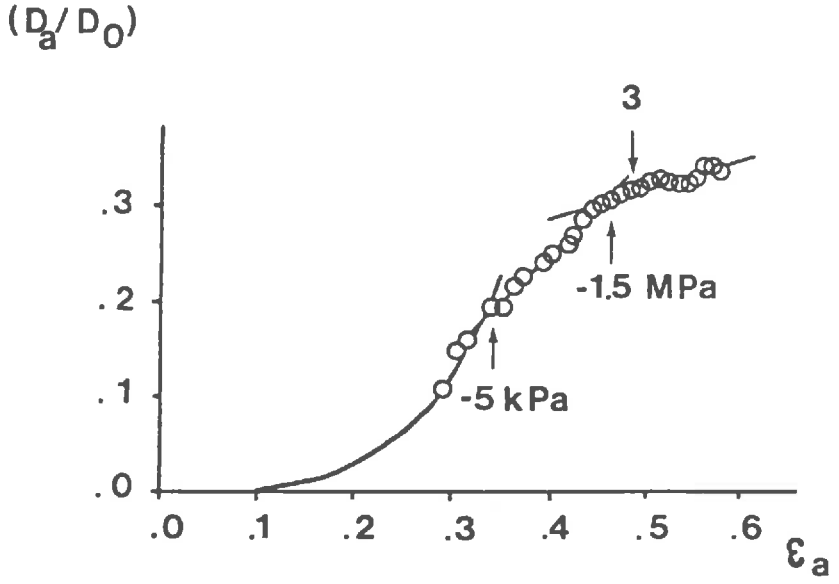


Figure 7.b : Influence de variations de la porosité libre à l'air (liées à des variations de teneur en eau) sur le rapport D_a/D_0 du même massif d'agrégats que présenté à la figure 7.a (d'après **CURRIE** (1983)).

$$k_c = \frac{\overline{(\partial C_i/\partial x)_{ag}}}{\overline{(\partial C_i/\partial x)_0}} \qquad (21)$$

En régime permanent, k_c est une caractéristique du milieu. (Le modèle de **DE VRIES** (1963) consiste alors à évaluer ce coefficient (ou un ensemble de coefficients dans le cas de milieux composés de plus de deux matériaux)). En régime transitoire, k_c n'est plus forcément une constante : sa valeur dépend de l'histoire antérieure des échanges gazeux dans le milieu considéré (fig. 8.a et 8.b).
Une autre façon d'expliciter ce résultat consiste à décrire la cartographie spatiale des concentrations : pour un gradient de concentration global fixé, celle–ci dépendra du type de régime imposé au milieu.
Aussi, les résultats de **CURRIE** (1983,1984) sont limités au cas où les massifs d'agrégats peuvent être considérés comme un milieu homogène pour les transferts gazeux.

Conclusion au premier chapitre :

L'échec dans la recherche d'une relation empirique unique avec ϵ_a montre que d'autres variables interviennent. Elles sont nécessairement topologiques et morphologiques. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle d'espace poral.

Les modèles existants sont :

- des modèles de pores cylindriques (ou sphériques).
  S'ils décrivent les pores, il est judicieux d'introduire des paramètres de forme et de tortuosité. On assimile alors l'espace poral à un ensemble de pores en série et en parallèle. Cet ensemble devient modèle à partir du moment où il y a calage. Sauf pour des schémas très simplistes, on ne sait pas estimer les paramètres du modèle;
- des modèles d'assemblages de particules : le sol est considéré comme un milieu granulaire.
  Les particules sont caractérisées par leur forme; elle sont suposées disposées de façon aléatoire. Au niveau textural, ce sont les particules granulométriques; au niveau structural, ce sont les agrégats.
  Plus réalistes, ces modèles ont comme limite les estimations de k_c qui impliquent des hypothèses sur la forme des particules et sur leur disposition

dans l'espace. *A priori*, il sont applicables à des squelettes de particules homogènes (sans phase liquide) et à des massifs d'agrégats saturés en eau (sans eau dans l'espace poral inter–agrégats).

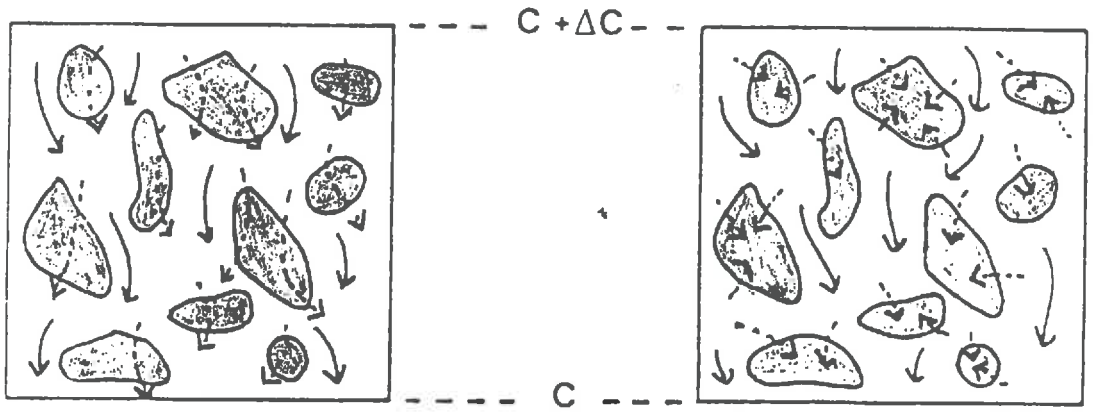
leur principale limite est liée à la prise en compte de la phase aqueuse. Par ailleurs, se pose le problème des variations de forme en milieu déformable.

Au niveau textural, on est éloigné de l'assemblage aléatoire de particules :

- il existe une phase argileuse où la diffusion peut être très réduite en raison du diamètre des pores (annexe I) et de la présence d'eau;
- la phase argileuse subit des déformations importantes pouvant affecter l'ensemble du volume poral.

Aucune des deux approches antérieures n'apparait adaptée.

Dans cette thèse, nous avons donc recherché une nouvelle approche. Celle–ci part de la connaissance de la réalité du milieu poreux (disposition spatiale des particules et topologie de l'espace poral). Elle prend en compte des hypothèses sur le milieu poreux, sur ses déformations et sur la localisation de l'eau dans celui–ci. Notre but est d'arriver à un modèle qui tienne compte des relations de connexité entre pores et de leurs caractéristiques morphologiques.



Figures 8.a et 8.b : Schématisation des transferts gazeux par diffusion en milieu hétérogène pour deux histoires antérieures différentes :

a/ transfert en régime quasi–permanent;

b/ transfert en régime transitoire pour une date proche de l'imposition d'une concentration élevée à l'une des extrémités de l'échantillon.

CHAPITRE II

ESSAI DE CARACTERISATION FONCTIONNELLE DE L'ESPACE PORAL DES SOLS

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons un essai de description de l'organisation texturale de matériaux sols contenant de l'argile. Cette description intéresse les matériaux secs; elle utilise des hypothèses sur le processus de mise en pace initiale des matériaux.
Nous recensons les caractéristiques de l'espace poral qui s'en déduisent et qui peuvent déterminer la diffusion.
Nous posons alors les bases d'un modèle d'espace poral cohérent avec la réalité de l'organisation texturale et qui doit permettre d'expliciter les effets de des caractéristiques de l'espace poral déterminant la diffusion.

A)Position du problème :

A.1)L'espace poral textural : distinction de deux compartiments :

Les particules minérales d'un sol se subdivisent en des particules inertes (squelette correspondant aux sables et aux limons) et une phase active (les argiles). A cette dernière fraction sont associées des propriétés spécifiques :

- floculation (ou dispersion dans de rares cas);
- gonflement ou retrait en fonction des variations de teneur en eau.

La présence de cette phase active confère au matériau étudié une organisation très différente de celle que l'on obtiendrait pour un mélange à sec des mêmes particules dispersées (correspondant alors à une distribution aléatoire de celles–ci).

Des interactions de type attraction (voire dans certains cas de répulsion) existent entre les particules d'argile. Ces interactions confèrent aux particules d'argile une organisation qui leur est propre (**TESSIER**,1984). Aussi sommes–nous amenés à distinguer un espace poral propre à cette phase. En absence de renseignements précis, nous supposons cet espace poral semblable dans les mélanges à celui d'une argile pure.

Dans le cas de sols très humides, on peut arriver à ce que l'espace non occupé par les particules du squelette soit occupé dans sa totalité par la phase argileuse (fig 1.a). Il n'y a pas d'organisation à proprement parler : l'arrangement des constituants du sol correspond

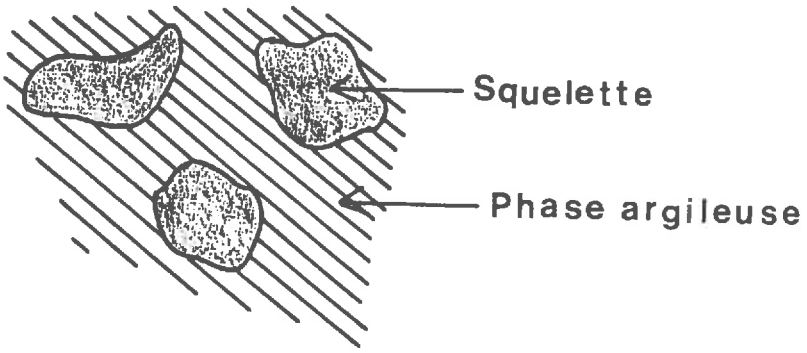


Figure 1.a : Cas d'un sol très humide : la phase argileuse occupe la totalité de l'espace laissé libre par le squelette.

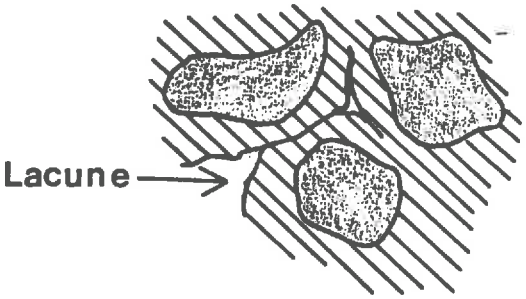


Figure 1.b : Début de retrait de la phase argileuse du sol présenté à la figure 1.a : il y a apparition de fissures.

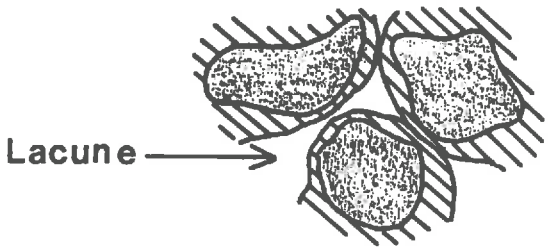


Figure 1.c : Fin de retrait de la phase argileuse du sol présenté à la figure 1.a.

en première approche à un mélange aléatoire de particules de tailles très différentes. Ce cas de figure peut être aussi la résultante éventuelle d'un processus d'illuviation (**MONNIER**, communication personnelle).
Dans la plupart des cas, des interactions squelette–argile sont induites au cours du déssèchement ultérieur : en deça d'une certaine teneur en eau, les déplacements de la phase argileuse ne peuvent plus compenser son retrait dont l'importance varie suivant sa localisation dans l'échantillon (fig. 1.b); il y a apparition d'un espace poral de type lacunaire dont l'individualisation s'achève avec l'arrêt du retrait de la phase argileuse (fig. 1.c).
La dessication de ces sols leur confère une organisation qu'ils semblent conserver au cours des cycles suivants d'humectation–dessiccation en absence de conditions extrêmes et aux modifications réversibles près liées au gonflement ou au retrait de la phase argileuse (**FIES**,1978).

Deux conclusions découlent directement de ce schéma de mise en place de l'organisation au niveau textural :

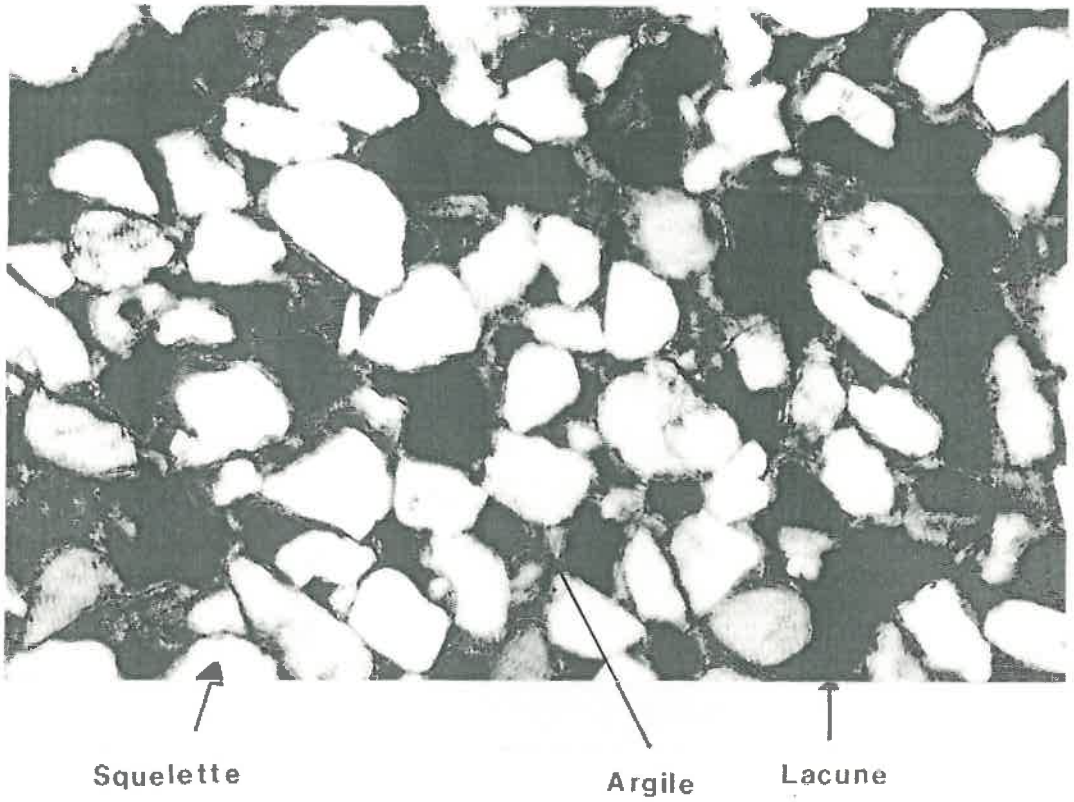
- si l'on admet que les lacunes s'individualisent avant la désaturation de la phase argileuse, on en déduit alors la continuité du milieu lacunaire, l'individualisation d'une lacune nécessitant un mouvement de gaz vers celle–ci (donc la proximité de lacunes individualisées antérieurement);
- la disposition des lacunes est pour partie liée à celle du squelette.

L'espace poral lacunaire et l'espace poral propre à la phase argileuse constituent, par définition, l'espace poral textural, c'est–à–dire l'espace poral supposé caractéristique d'un matériau et d'une genèse (du type de celle rencontrée dans les couches de surface des sols cultivés, par exemple). A titre d'exemple, nous présentons une lame mince (photog. 1).

A.2)<u>Diffusion gazeuse et espace poral textural :</u>

Dans ce paragraphe nous appréhendons l'importance respective de l'espace poral lacunaire et de l'espace poral spécifique à la phase argileuse dans les processus de transferts gazeux par diffusion.

Dans le cas de sols humides, l'espace poral propre à la phase argileuse est saturé jusqu'à des potentiels inférieurs à –100 bars.



Photographie 1 : Lame mince réalisée pour un mélange de 85% de sable (200–250 μm) et de 15% d'argile.

Dans le cas de sols secs, cet espace poral correspond à des pores de diamètres équivalents très petits (ordre de grandeur de 50 nm d'après la porosimétrie au mercure (annexe III)) ménagé entre des particules très plates. Il correspond approximativement à 30% du volume apparent de l'argile. Ces trois constatations nous permettent d'estimer le coefficient de diffusion de la phase argileuse comme égal, au maximum à quelques pour cent du coefficient de diffusion du même gaz dans l'air (**DE VRIES**,1952; **CLIFFORD** et al,1986).
Par ailleurs, la continuité du milieu lacunaire suggérée par son mode d'établissement et confirmée, à quelques exceptions près, par la porosimétrie au mercure (annexe III) nous conduit à admettre l'importance prépondérante de l'espace poral lacunaire sur les phénomènes de diffusion gazeuse.
En fait, quelques précautions doivent être prises aux fortes teneurs en argile car la continuité du milieu lacunaire peut se réduire à quelques passages.

La compréhension du processus de diffusion gazeuse au niveau textural nécessite donc une modélisation fonctionnelle de l'espace poral lacunaire des échantillons de sol étudiés.
Cette modélisation se doit de refléter l'importance de cet espace poral (porosité lacunaire), sa forme (coefficient de tortuosité, coefficient de forme lié aux variations continues ou discontinues des sections des pores) et son agencement spatial.

B)Notion de réseau lacunaire :

B.1)Limites liées aux modèles de pores en parallèle ou(et) en série :

Classiquement, les coefficients de transfert ont été étudiés à l'aide de modèles de capillaires en parallèle ou(et) en série.
Pour la diffusion gazeuse, la valeur du coefficient de variation des sections des capillaires n'a pas d'influence sur un système de capillaires en parallèle alors que pour un système en série, il suffit qu'un des capillaires ait une section nulle pour que le système soit isolant. De même, le blocage de capillaires provoque tout de suite la fermeture d'un système en série alors que ce blocage ne provoque l'isolation d'un système en parallèle qu'après élimination de tous les capillaires du système.
Ces constatations montrent l'insuffisance de ces deux modèles par rapport à la réalité architecturale du milieu : plusieurs "cheminements" sont possibles pour un gaz diffusant,

ces cheminements étant sujet à des variations locales de leurs "caractéristiques de conduction". De plus, une modélisation tenant de ces deux modèles ne semble guère plus adaptée à la compréhension du processus de diffusion car ces cheminements sont interconnectés (présence de noeuds communs).
Le concept de réseau nous semble donc nécessaire pour rendre compte des propriétés réelles du milieu lacunaire.

Nous appelons réseau tout ensemble d'objets entre lesquels peuvent exister des relations. A la notion d'objet, nous associons les termes de noeuds ou de sites. A la notion de relation, nous associons le terme de liaison.

Dans l'étude de la physique des transferts dans le sol, nous pensons que ce concept peut nous permettre de comprendre des propriétés non explicables par les modèles plus classiquement décrits d'agencements de capillaires en parallèle ou(et) en série. Ainsi, de nombreuses études (**KIRKPATRICK**,1973; **CHATZIS** *et al.*,1977; **STAUFFER**,1985;...) ont–elles montré qu'il n'est pas nécessaire d'éliminer toutes les liaisons d'un réseau pour que celui–ci devienne isolant mais une proportion dépendant de caractéristiques topologiques du réseau (dimensionalité et nombre moyen de liaisons par noeud, en première approche).

Sur le plan méthodologique, nous nous refusons à associer les notions d'agencement spatial (liées au concept de réseau) à la notion de tortuosité bien que les parallèles soient nombreux entre ces deux notions. Nous préférons réserver le terme de tortuosité à des régions élémentaires de l'espace poral et décrire de manière plus fonctionnelle le comportement lié à l'arrangement spatial global de cet espace poral.

B.2)<u>Application à l'espace poral lacunaire d'un sol :</u>

Pour la clarté de l'exposé, nous proposons de raisonner ici sur des figures planes. Nous admettons que le passage à trois dimensions ne change rien aux idées développées dans ce paragraphe.

Nous nous proposons de préciser la notion de réseau lacunaire à partir d'une transformation topologique de celui–ci utilisée en morphologie mathématique : la squelettisation (**SERRA**,1982).

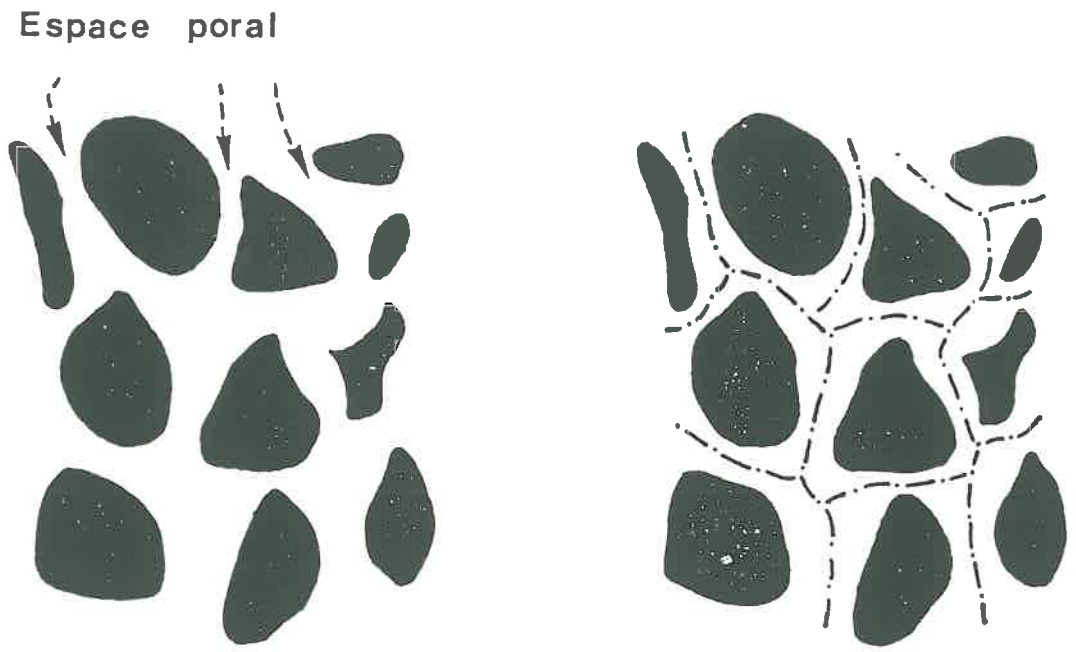
Concrètement, nous la définissons comme la transformation qui permet de passer d'un espace poral lacunaire (à deux dimensions) à un ensemble de points S tels que, si B_s est le plus grand disque centré en S et contenu dans l'espace poral lacunaire, il n'existe pas de disque contenant B_s (non nécéssairement centré en S) et contenu dans ce même espace poral. Cette transformation nous permet de définir un ensemble, de surface nulle, pouvant être considéré comme un ensemble de lignes courbes anastomosées entre elles. De plus, la transformée d'un milieu connecté est un ensemble de points connectés (notion de continuité) (fig. 2.a et 2.b).
Nous appelons noeuds les points d'anastomose entre lignes courbes et liaisons toute ligne courbe comprise entre deux noeuds. Dans un premier temps, nous éliminons les courbes en "cul de sac".

Par analogie, nous pouvons proposer deux concepts de réseaux associés à un espace poral lacunaire plan :

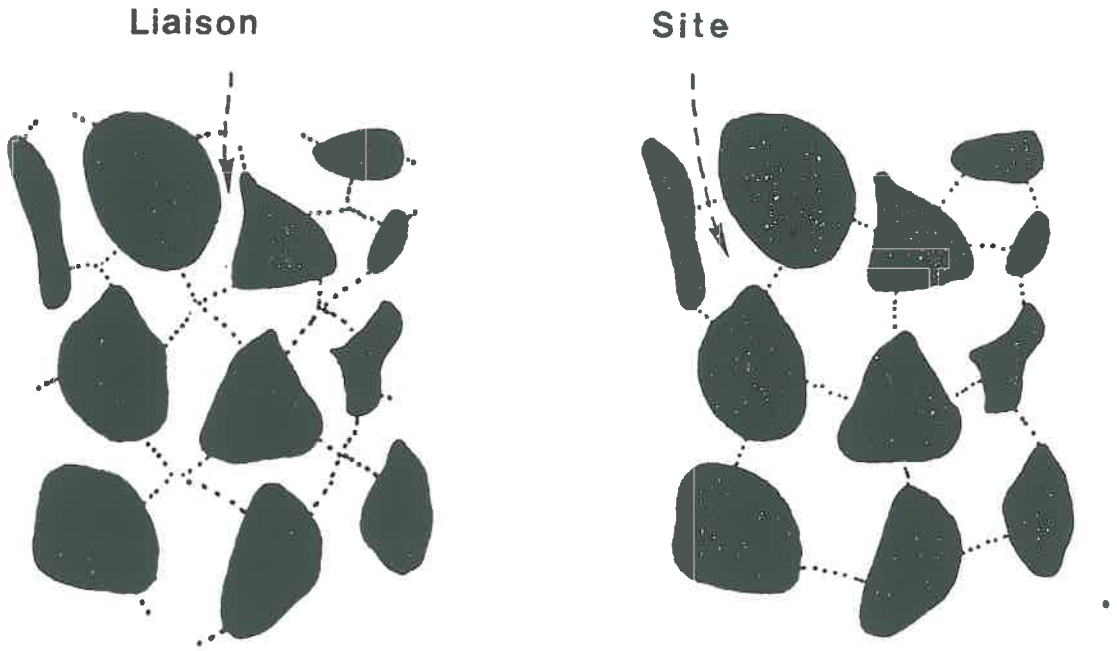
- un réseau de liaisons où la surface de l'espace poral lacunaire va être attribuée aux différentes liaisons définies par la squelettisation (fig. 2.c);
- un réseau de sites où cette surface va être répartie entre les différents noeuds définis précédemment (fig. 2.d).

Dès maintenant, nous tenons à mettre en avant le problème lié à la définition de frontières entre liaisons ou entre sites. A ce problème se rattachent des problèmes liés à l'utilisation concrète de ces concepts dans la modélisation du coefficient de diffusion.
Ce même problème nous amène à confondre certains noeuds différenciés par la squelettisation en raison de la morphologie de l'espace poral qui les entoure : lorsque deux noeuds sont en relation, nous les confondons lorsque la liaison qui les relie a une section très supérieure à sa longueur.

Pour l'espace poral lacunaire d'un échantillon de sol (3 dimensions), il n'est plus possible de faire le même cheminement théorique. En effet, la squelettisation (dont l'élément structurant n'est plus le disque mais la sphère) ne donne généralement plus de lignes courbes mais des surfaces courbes (sans volumes) respectant toujours la propriété de connectivité énoncée précédemment. Dès lors, nous devons faire appel à l'intuition du lecteur pour définir un noeud et une liaison respectant l'esprit méthodologique utilisé précédemment. A titre d'exemple, nous donnons notre conception des réseaux à associer à un arrangement tétrahédrique ou cubique de sphères isodiamétriques (fig. 3.a et 3.b).



Figures 2.a et 2.b : Exemple d'espace poral plan ménagé entre diverses particules et réseau associé obtenu par squelettisation.



Figures 2.c et 2.d : Association des concepts de réseau de liaisons et de réseau de sites à un espace poral plan.

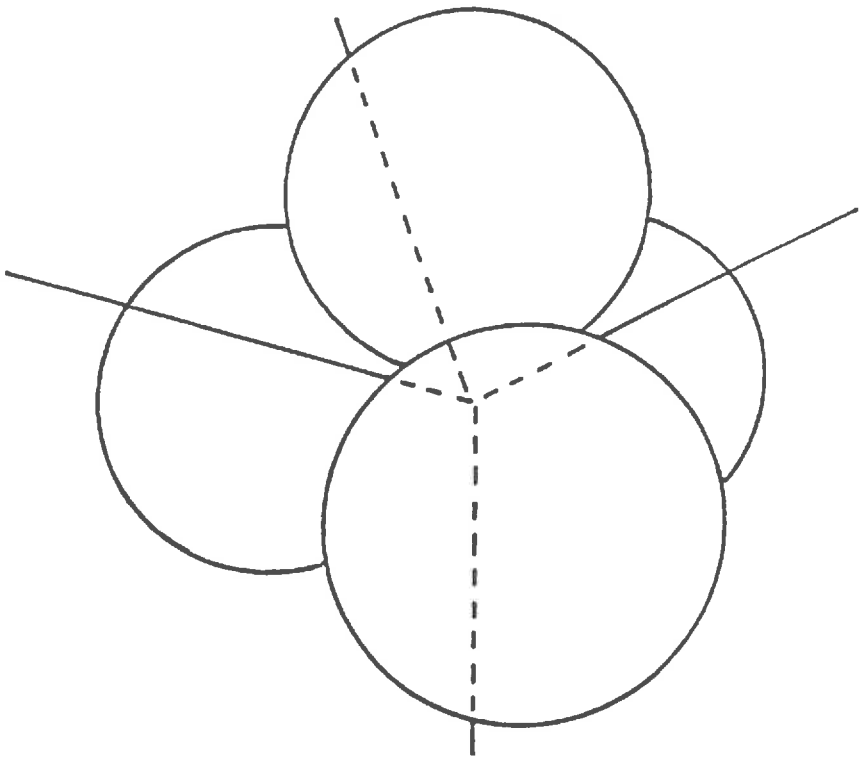


Figure 3.a : Définition d'un réseau de liaisons pour un espace poral ménagé entre un arrangement tétraédrique de sphères isodiamétriques.

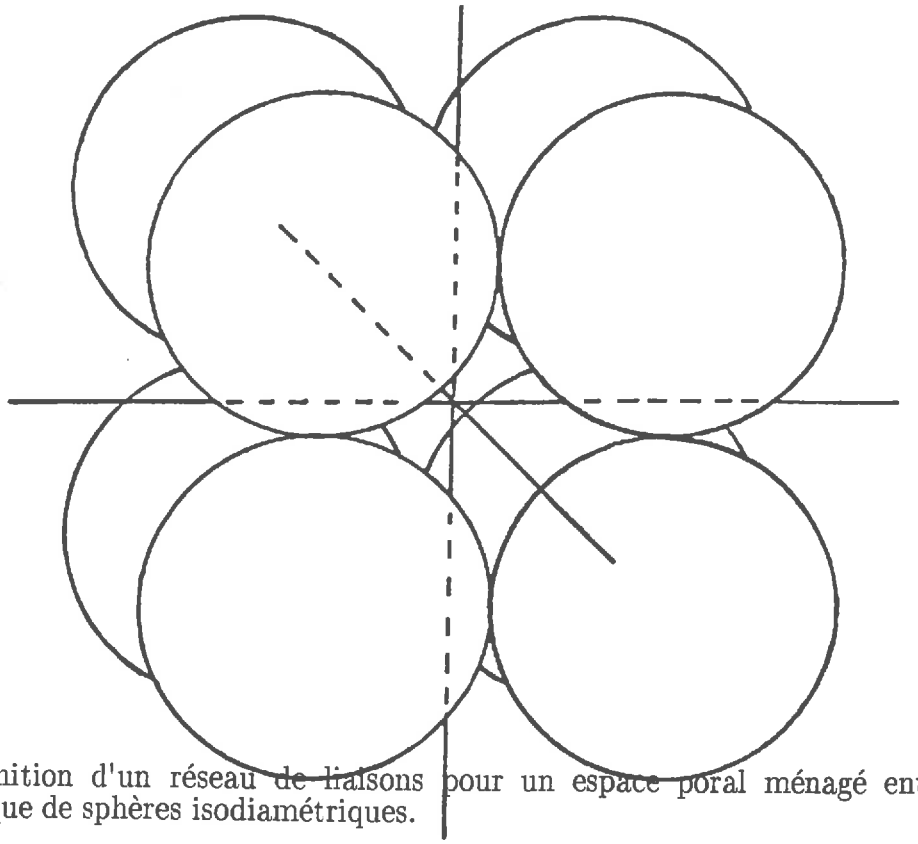


Figure 3.b : Définition d'un réseau de liaisons pour un espace poral ménagé entre un arrangement cubique de sphères isodiamétriques.

C)Essai de description qualitative du réseau lacunaire d'un sol :

C.1)Exemples fictifs :

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de décrire l'espace poral lacunaire que l'on peut obtenir dans les conditions suivantes :

- squelette composé exclusivement de sphères rigides et isodiamétriques;
- arrangement régulier du squelette (tétrahédrique ou cubique);
- fissuration de l'argile débutant à des distances équivalentes des différentes sphères.

Dans ces conditions, l'espace poral lacunaire est un réseau dont le maillage correspond aux cas décrits précédemment (fig. 3.a et 3.b) sur le plan connectif.
Les zones de passage limitant (ou d'étranglement) des liaisons se trouvent au centre de celles–ci. Les zones d'élargissement des liaisons se trouvent aux noeuds entre celles–ci.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons nous attacher à mieux cerner ce phénomène de variation de section d'une liaison dans l'espace et de disposition relative des zones de passage limitant et d'élargissement. Vis–à–vis du transfert de gaz par diffusion, cette description a deux conséquences :

- l'introduction d'un facteur de forme (différenciant l'espace poral lacunaire d'un réseau de simples capillaires);
- des contacts non ponctuels entre liaisons du réseau lacunaire.

Vis–à–vis de la caractérisation de l'espace poral lacunaire, grâce à la porosimétrie au mercure, cette disposition aura des conséquences sur l'intrusion de mercure (annexe III), donc sur la liaison entre courbe porosimétrique et courbe porométrique réelle (s'il est possible d'en définir une pour un objet aussi compliqué que l'espace poral lacunaire d'un sol).

C.2)Essai de généralisation aux cas de squelettes quelconques (taille et forme) :

Avant de proposer un essai de généralisation du schéma proposé précédemment, il nous semble utile d'accentuer deux faits :

- les notions d'élargissement et de rétrécissement sont des notions relatives : un élargissement peut être plus petit qu'un rétrécissement;
- nous proposons un raisonnement général : ce raisonnement ne tient pas compte d'un certain nombre de cas spéciaux qui sont, pour nous, des exceptions (accolement parfait de grains du squelette, grains du squelette formant des gouttières,*etc* ....); ceci revient à considérer les particules du squelette comme quasi–convexes en première approche.

Nous n'utilisons qu'une hypothèse forte : l'agencement spatial des différentes liaisons du réseau est lié à la disposition des particules du squelette. Concrètement, cette hypothèse suppose que les lacunes apparaîssent dans les zones de présence différentiellement importante de la phase argileuse au cours du processus de première dessiccation. Avec cette hypothèse, nous rejetons (dans un premier temps) le cas où chaque liaison aurait une longueur très importante devant la taille des particules du squelette et serait disposée aussi bien dans des zones de présence importante de l'argile que dans des zones de proximité des grains du squelette (ce dernier cas semble possible pour des mélanges argile–squelette à taux élevé d'argile).

Comme précédemment, nous supposons que l'agencement spatial des différentes liaisons du réseau est lié à la disposition des grains du squelette.

Nous proposons ici de raisonner par l'absurde. Supposons un élargissement entouré uniquement de deux zones de rétrécissement. La frontière de cet élargissement correspond à la limite argile–lacune. Puisque nous travaillons sous l'hypothèse forte présentée ci–dessus, cet élargissement correspond à un élargissement plus marqué au niveau des grains du squelette. Quelle que soit la variabilité de taille et de forme des particules du squelette qui l'entourent directement, ces particules doivent délimiter non pas une surface (fig 5.a) mais un volume (fig. 4.b), d'où la nécessité de 4 particules ou plus et donc l'existence de plus de deux zones de passages limitants en lien direct avec la zone d'élargissement.
L'existence de particules de tailles différentes ne diminue en rien le nombre minimum d'accès à une zone d'élargissement.

Cette conception de la morphologie de l'espace poral lacunaire (disposition non aléatoire des élargissements et des rétrécissements) a déjà été invoquée implicitement dans le passé (**WARDLAW** *et al.*,1976; **PAYATAKES** *et al.*,1977; **LENORMAND**,1981; **NEIMARK**,1983; **CHATZIS** *et al.*,1985) sans toutefois avoir été justifiée préalablement.

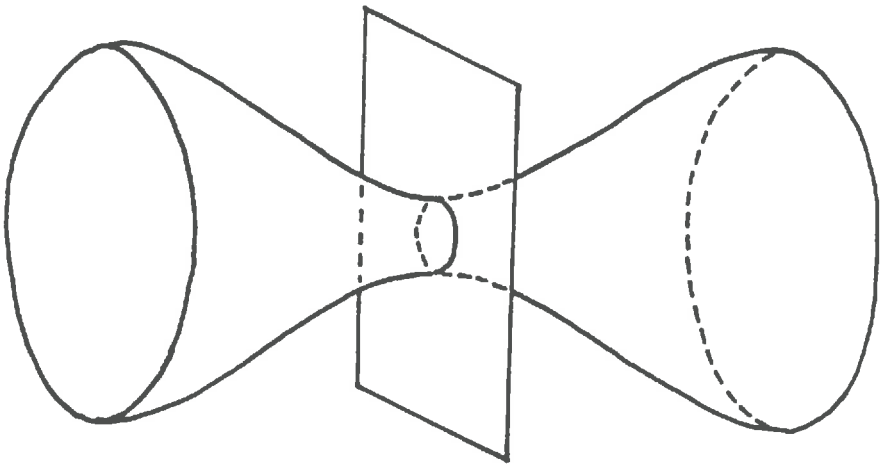


Figure 4.a : Délimitation d'une zone de rétrécissement par une surface plane.

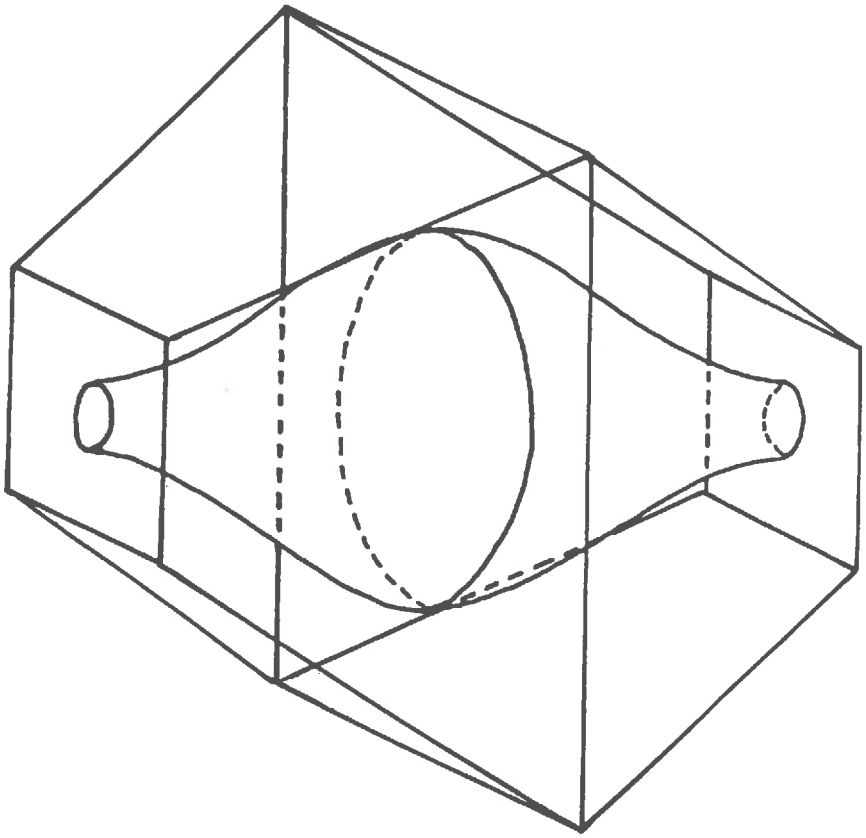


Figure 4.b : Délimitation d'une zone d'élargissement par un volume.

D)Avantages et limites de la description précédente :

La conception précédente de l'espace poral de type lacunaire est liée à une hypothèse forte : la position des lacunes est, durant tout le processus de dessiccation et à l'état sec, directement corrélée à la position des grains du squelette. Comme le mécanisme de fissuration hypothétique suppose que cette corrélation existe, deux conditions sont nécessaires :

- les déplacements relatifs entre les particules du squelette sont limités dans la phase de retrait résiduel (cette phase correspond à l'individualisation des lacunes);
- le retrait de la phase argileuse se fait de manière isotrope à une échelle donnée correspondant approximativement à la taille des particules du squelette : cette dernière hypothèse permet de justifier l'existence d'un réseau de liaisons à orientation générale isotrope.

La première hypothèse apparait d'autant plus probable qu'au point d'entrée d'air, la distance séparant deux particules voisines du squelette est peu importante. La deuxième hypothèse implique qu'au point d'entrée d'air les particules d'argile soient peu ou pas orientées.
Au paragraphe (E), nous montrerons que, pour un squelette donné, une augmentation du taux d'argile a deux conséquences :

- le point d'entrée d'air correspond à une teneur pondérale en eau rapportée à la phase argileuse de plus en plus faible;
- malgré cette diminution, l'écartement entre les particules de squelette est plus important aux fortes teneurs en argile.

Aussi sommes nous amenés à accepter le schéma précédent pour des teneurs pondérales en argile peu élevées. A des teneurs élevées, ce schéma peut être compliqué :

- d'une part, les particules du squelette vont subir des mouvements relatifs : ces mouvements vont donner naissance à un réseau lacunaire dont la position peut être indépendante de la position des particules du squelette et ainsi remettre en cause le raisonnement utilisé précédemment à propos de la disposition relative des zones d'élargissement et de rétrécissement;
- d'autre part, l'orientation des particules d'argile peut impliquer un retrait local anisotrope et ainsi ne pas entrainer l'ouverture de certaines liaisons se situant dans des zones d'étranglement (on verra au chapitre IV que, dans le

cas de mélanges à squelette sableux, cette orientation dépasse la région élémentaire et qu'elle est liée à la direction du flux global d'eau au cours du processus de première dessiccation).

A titre d'exemple. nous présentons une lame mince correspondant à une teneur pondérale élevée en argile (photog. 2).

E)Modélisation du processus de première dessiccation (FIES,1978) :

Dans ce paragraphe nous reprenons un modèle décrivant le processus de première dessiccation (FIES,1978). Ce travail a un double but :

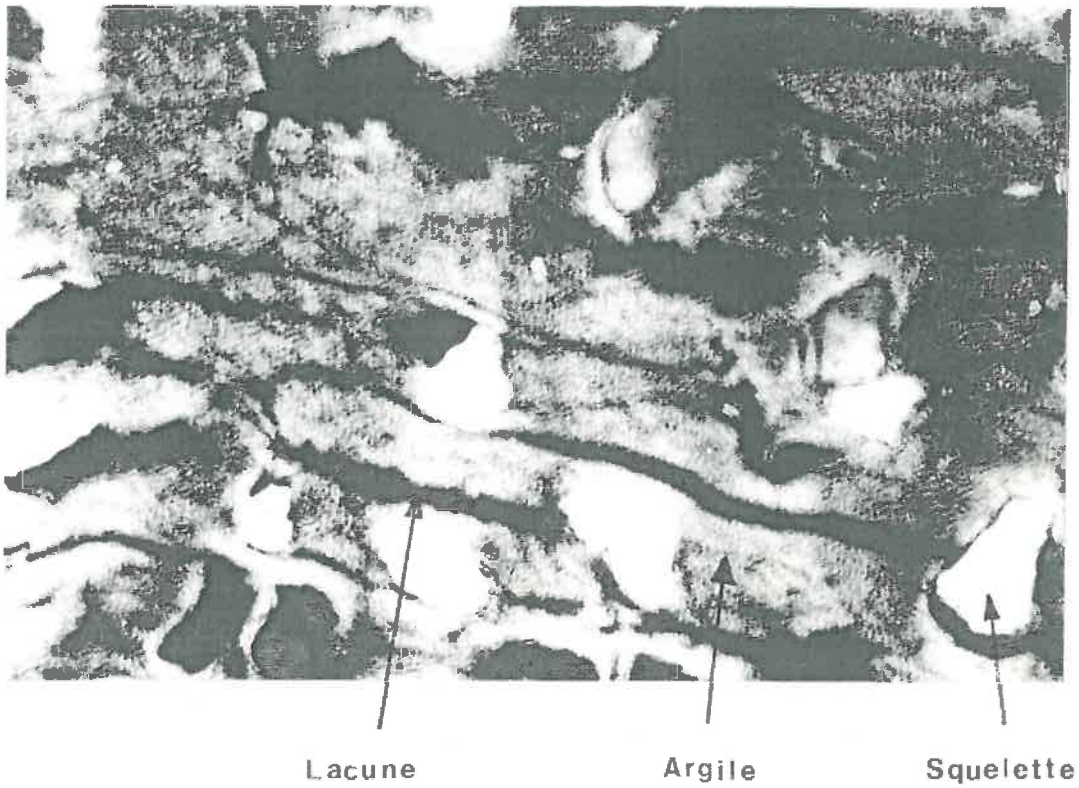
- d'une part, il doit nous permettre de tester indirectement les hypothèses utilisées ci–dessus dans la description qualitative de l'espace poral lacunaire (topologie et position des zones de rétrécissement par rapport aux noeuds du réseau);
- d'autre part, il doit nous permettre d'appréhender la forme des pores à partir de données expérimentales macroscopiques.

E.1)Le modèle (FIES,1978) :

Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un retrait unidirectionnel.

Le squelette est assimié à un ensemble de sphères monodimensionnelles. Cet ensemble est initialement associé à une phase argileuse à teneur élevée en eau. Il subit ensuite une dessiccation totale. Au cours de ce déssèchement, les déformations de l'ensemble argile–squelette dépendent de l'existence ou non de possibilités de migration de l'argile. Ainsi, le processus de dessiccation peut être subdivisé en trois phases :

- dans une phase initiale, le retrait différent de l'argile suivant les zones considérées est compensé par une migration d'argile : il n'y a pas apparition de lacunes (fig. 5.a);
- à partir d'une teneur en eau, appelée teneur en eau au point d'entrée d'air, (fig. 5.b), il y a disparition des possibilités de migrations d'argile et début d'individualisation d'un espace poral de type lacunaire (fig. 5.c). A cette valeur de teneur en eau, nous supposons que les particules du squelette sont distribuées de façon régulière suivant un arrangement cubique. Pour des raisons de simplicité nous supposons alors que le retrait est unidirectionnel.



Photographie 2 : Lame mince réalisée pour un mélange de 40% de sable (200–250 μm) et de 60% d'argile.

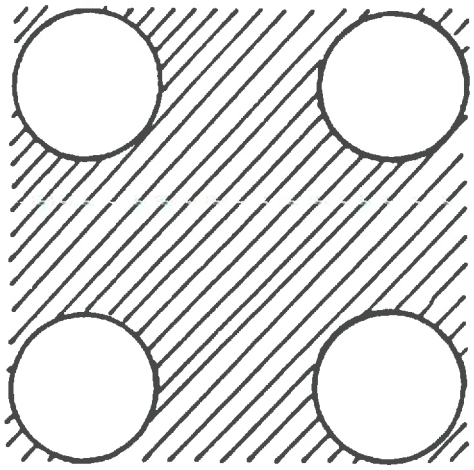


Figure 5.a : Phase initiale d'un processus de première dessiccation : diminution du volume apparent sans fissuration de la phase argileuse.

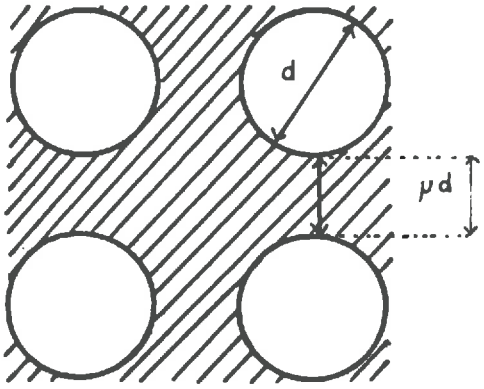


Figure 5.b : Situation du mélange argile–squelette au point d'entrée d'air : le squelette est supposé composé de sphères isodiamétriques en arrangement cubique.

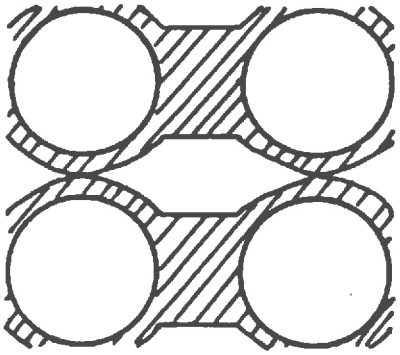


Figure 5.c : Evolution du mélange argile–squelette en première dessiccation au delà du point d'entrée d'air pour un retrait unidirectionnel dans la phase argileuse.

– à partir d'une deuxième teneur en eau appelée teneur en eau à la limite de retrait, il n'y a plus de diminution du volume apparent de l'ensemble argile–squelette : nous admettons que cette teneur en eau coïncide avec le début de la désaturation de la phase argileuse.

E.2) Application au calcul des teneurs en eau et des distances entre particules du squelette au point d'entrée d'air :

Soit un mélange squelette–argile subissant un processus de première dessiccation et se trouvant au point d'entrée d'air.
Pour une unité de masse de sol, on peut écrire :

$$V_s = \frac{m_s}{d_s} \qquad (1.a)$$

$$V_a = \frac{m_a}{d_a} \qquad (1.b)$$

Dans ces équations, on utilise les termes suivants :
V_s : volume du squelette (dm^3);
V_a : volume de l'argile (dm^3);
m_s : masse du squelette (kg);
m_a : masse de l'argile (kg);
d_s : densité de solide du squelette;
d_a : densité de solide de l'argile.
L'hétérogénéité apparente des équations (1.a) et (1.b) sur le plan des unités s'explique par l'utilisation de la valeur 1.0 ($kg.dm^{-3}$) comme masse volumique de l'eau.

On a bien sur :

$$m_s + m_a = 1 \qquad (2)$$

Soit $t_{a\text{-}c}(H_2O)$ la teneur en eau au point d'entrée d'air du mélange, rapportée au taux d'argile. Le volume d'eau présent V_{H_2O} est égal à :

$$V_{H_2O} = m_a \, t_{a\text{-}c}(H_2O) \tag{3}$$

Le volume apparent de la phase argileuse peut s'écrire comme la somme du volume de solide de l'argile et du volume de l'eau. Ainsi, on arrive à l'équation suivante :

$$V_{a\text{-}ap} = m_a \left[\frac{1}{d_a} + t_{a\text{-}c}(H_2O) \right] \tag{4}$$

Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{V_{a\text{-}ap}}{V_s} = \frac{m_a}{m_s} \left[\frac{d_s}{d_a} + d_s \, t_{a\text{-}c}(H_2O) \right] \tag{5}$$

Ce même rapport peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{V_{a\text{-}ap}}{V_s} = \frac{(1 + \mu)^3 - (\pi/6)}{\pi/6} \tag{6}$$

μ est le rapport entre l'épaisseur de la phase argileuse séparant deux particules du squelette et le diamètre d'une sphère du squelette (fig. 5.b).
On en déduit ainsi la valeur de μ :

$$\mu = \left[\left[\frac{m_a}{m_s} \left(\frac{d_s}{d_a} + d_s \, t_{a\text{-}c}(H_2O) \right) + 1 \right] \frac{\pi}{6} \right]^{1/3} - 1 \tag{7}$$

Connaissant la densité apparente à sec de l'argile ($d_{a\text{-}s}$), il est possible de calculer le coefficient de retrait unidirectionnel k de la phase argileuse pour un retrait débutant au point d'entrée d'air et s'achevant avec la dessiccation de l'argile :

$$k = \frac{1/d_{a-s}}{1/d_a + t_{a-c}(H_2O)} \tag{8}$$

La connaissance de k et de μ nous permet d'aboutir à une estimation de la porosité lacunaire du mélange ou, à l'aide des autres données disponibles, à l'estimation de la porosité totale du mélange en fin de première dessiccation.
La diminution du volume du mélange entre le point d'entrée d'air et l'état sec peut donc s'écrire :

$$\Delta V = \frac{(1 - k)\ \mu}{(1 + \mu)} \left[V_{a-ap} + V_s\right] \tag{9}$$

On en déduit une estimation de la porosité libre à l'air (ϵ_a) :

$$\epsilon_a = \frac{(V_{H_2O} - \Delta V)}{(V_{a-ap} + V_s - \Delta V)} \tag{10}$$

Les calculs précédents nous montrent que, pour un sol de composition donnée, le modèle résumé au paragraphe (E.1) nous permet d'associer, à une teneur en eau au point d'entrée d'air, une valeur pour les paramètres μ et k. Ces deux valeurs nous permettent d'aboutir à une valeur de porosité libre à l'air du mélange à sec.
Ces constatations nous permettent de penser que le cheminement inverse est possible : par ajustement progressif, nous devons pouvoir associer des teneurs en eau au point d'entrée d'air à des mesures de porosités libres à l'air d'échantillons de sols secs.

E.3)Calcul de la teneur en eau et du paramètre μ au point d'entrée d'air à partir des données expérimentales :

Dans ce paragraphe, nous utilisons les calculs proposés au paragraphe (E.2) pour estimer les teneurs en eau au point d'entrée d'air de mélanges artificiels d'une phase argileuse et d'un squelette pour différentes teneurs pondérales en argile et deux types de squelettes :

- un sable tamisé entre 200 et 250 μm;

– des limons fins séparés par décantation et compris entre 2 et 20 μm.

Il s'agit d'échantillons réalisés par mélange à l'état humide d'une pâte argileuse et d'un squelette de sol. Chaque mélange a été ressuyé entre 24 heures et 1 semaine dans une enceinte close sur des agrégats de sols (initialement secs) ayant approximativement la même teneur en argile, puis désséché à l'atmosphère du laboratoire et enfin à l'étuve à 105° C.

La porosité libre à l'air des différents mélanges est obtenue à partir de mesures des densités de solide des squelettes et de la phase argileuse (utilisation de pycnomètres à eau) et des mesures des densités apparentes à sec des différents mélanges (utilisation des mesures de densité au pétrole pour les mélanges à squelette limoneux (**FIES** *et al.*,1981) et des mesures après enrobage à la cire pour les mélanges à squelette sableux (**FIES** *et al.*,1982)).

Les résultats sont présentés aux figures 6.a et 6.b. Ces résultats sont à interpréter avec précautions car ils sont liés à l'utilisation d'hypothèses géométriques fortes. Néanmoins, ils montrent que les teneurs en eau au point d'entrée d'air (rapportées aux teneurs en argile) diminuent de façon importante avec l'augmentation de la teneur volumique en argile (fig. 6.a). Cette diminution n'est pas suffisante pour entrainer une diminution du paramètre μ (fig. 6.b).

Ces faits ont deux conséquences :

– d'une part, la diminution de la teneur pondérale en eau au point d'entrée d'air pour une augmentation de teneur en argile implique une diminution de la porosité propre à la phase argileuse à ce même point (tab. 1). Si nous comparons ces valeurs de porosité à la porosité que l'on peut obtenir pour des arrangements aléatoires de particules inertes très plates (tab. 2.a et 2.b), nous constatons que les valeurs de porosités calculées sont faibles pour des teneurs volumiques en argile supérieures à 20–30% environ. Si nous admettons par ailleurs que les teneurs en eau calculées au point d'entrée d'air sont justes en ordre de grandeur, les calculs précédents peuvent correspondre à l'existence d'une orientation des particules de la phase argileuse au point d'entrée d'air. Cette orientation aura alors pour conséquence un processus de retrait anisotrope du matériau argileux. Cette anisotropie pourra se manifester dans l'organisation et les formes de l'espace poral de type lacunaire ainsi que dans le processus de diffusion;

– d'autre part, l'augmentation de la valeur du paramètre μ avec la teneur en

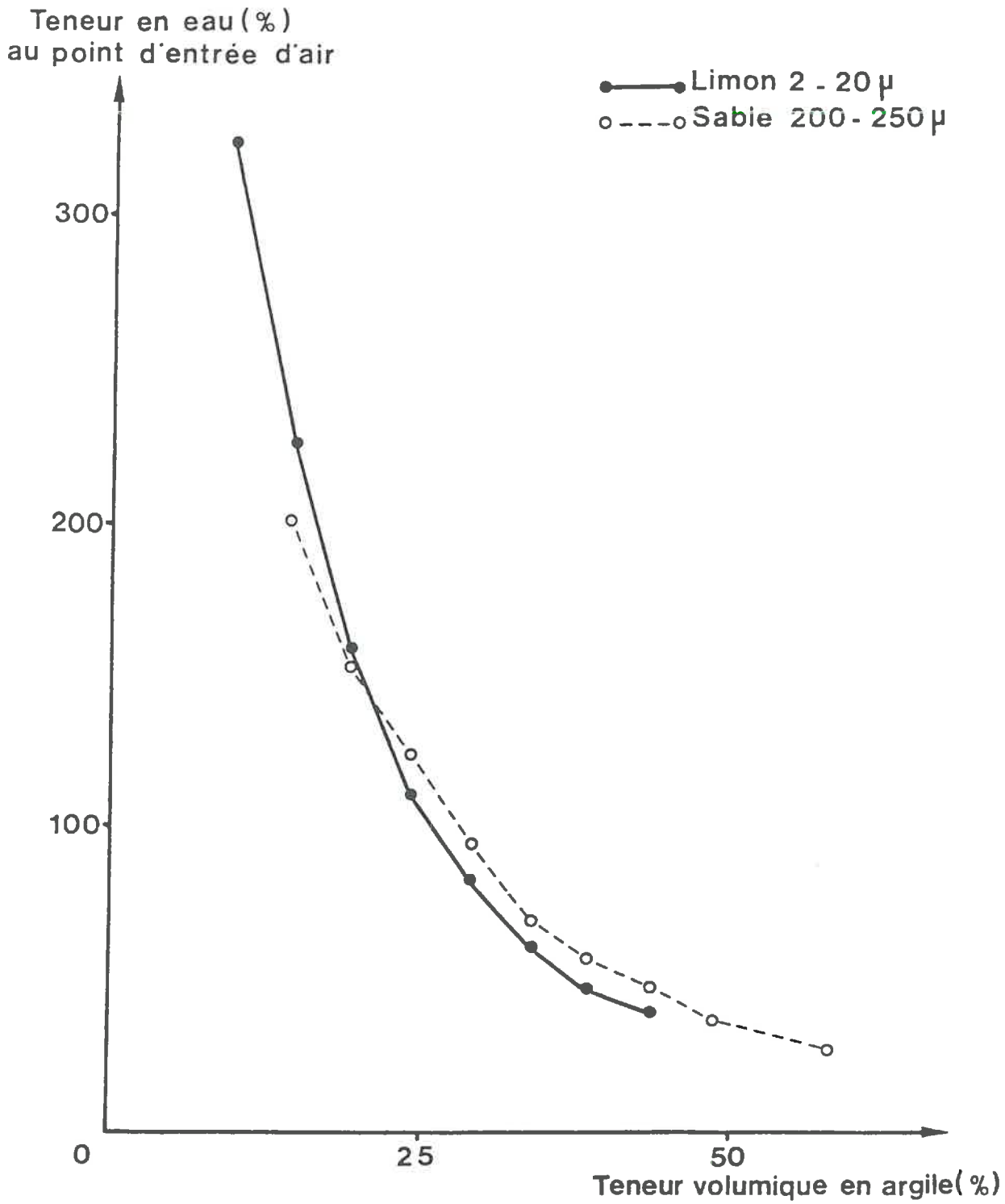


Figure 6.a : Relation entre le taux d'argile d'un mélange argile–squelette et la teneur en eau au point d'entrée d'air (rapportée à la teneur pondérale en argile) calculée selon la méthode proposée au paragraphe (E.2).
(Par teneur volumique en argile, nous entendons la fraction volumique de la phase solide correspondant à de l'argile).

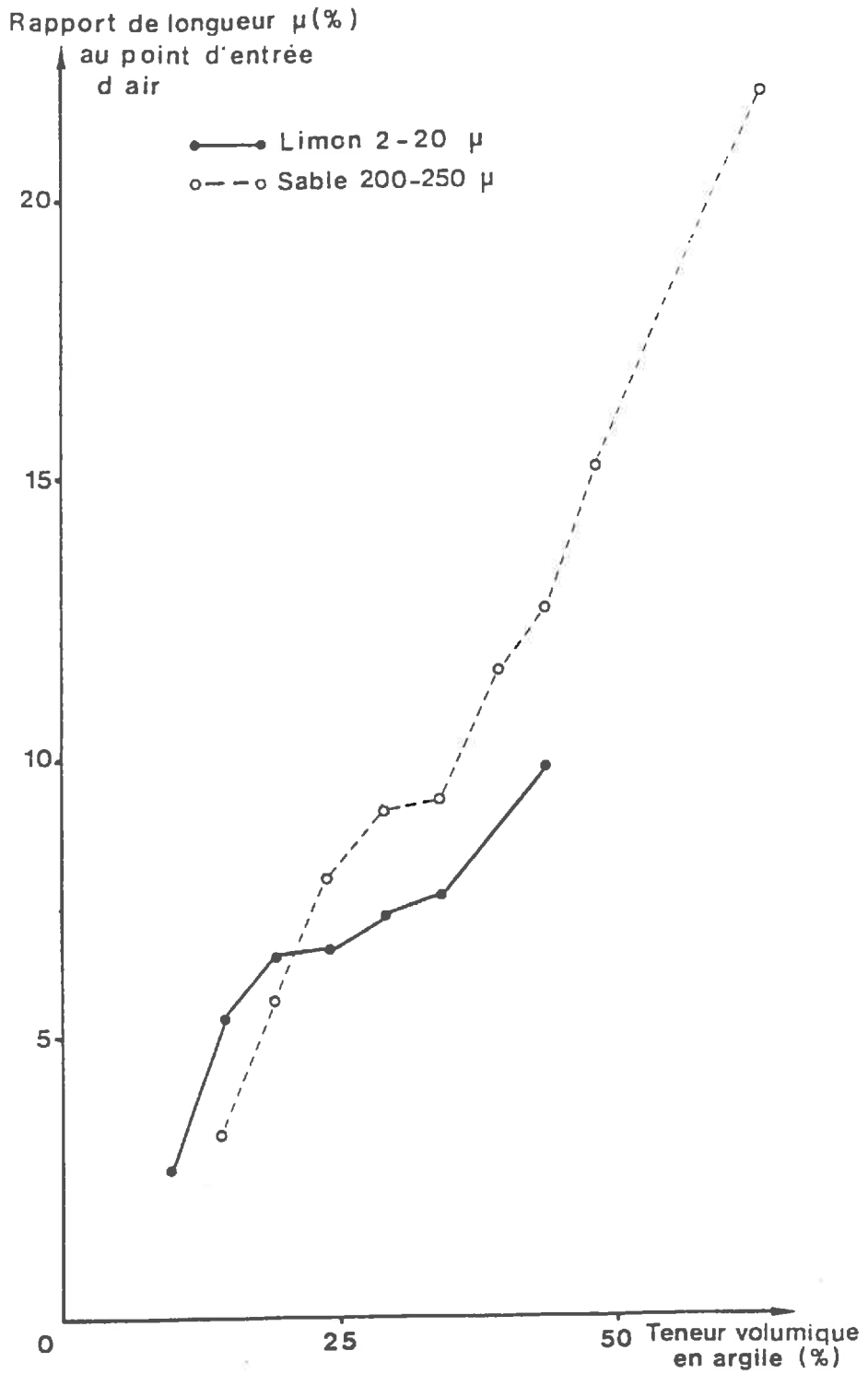


Figure 6.b : Relation entre le taux d'argile d'un mélange argile–squelette et le rapport de longueur au point d'entrée d'air calculé selon la méthode proposée au paragraphe (E.2). (Par teneur volumique en argile, nous entendons la fraction volumique de la phase solide correspondant à de l'argile).

Teneur pondérale en argile (%)	Porosité de la phase argileuse au point d'entrée d'air	
	Squelette de limon 2–20 μm	Squelette de sable 200–250 μm
10.	90.	–
15.	86.	85.
20.	82.	81.
25.	76.	77.
30.	70.	73.
35.	63.	66.
40.	56.	62.
45.	49.	55.
50.	–	51.
60.	–	42.
70.	–	37.

Tableau 1 : Porosité spécifique à la phase argileuse calculée au point d'entrée d'air pour deux squelettes associés en proportions variables à une phase argileuse (utilisation de la méthode développée au paragraphe (E.2)).

Indice de sphéricité	Porosité sans tassement	Porosité avec tassement
0.23	70.35	55.11
0.40	49.64	36.66
0.48	60.44	51.27
0.59	48.69	38.98
0.59	47.90	37.44
1.	38.92	33.71

Tableau 2.a : Porosités obtenues pour des mélanges de particules à différents indices de sphéricité (d'après **CHRETIEN** (1971)).

Matériau	Porosité (%)
Vermiculite (< 2 mm)	0.924
	0.915
	0.905
	0.886
Micas (réduit en poudre)	0.919
	0.904
	0.885
	0.867

Tableau 2.b : Porosités obtenues pour deux types de mélanges de particules à faibles indices de sphéricité (d'après **CURRIE** (1960)).

argile va avoir pour conséquence un accroîssement des possibilités de changement de l'arrangement du squelette entre le début de l'individualisation des lacunes (point d'entrée d'air) et la fin supposée de cette individualisation (limite de retrait). Cette possibilité de déplacement relatif des particules du squelette accroît les risques d'indépendance entre la position des pores du réseau lacunaire et la position des particules formant le squelette. Une conséquence de ces déplacements pourrait se manifester par une longueur de pore du réseau lacunaire importante devant les dimensions des particules du squelette.

Nous présentons quelques résultats expérimentaux issus de travaux antérieurs (tab. 3.a et 3.b). Les déterminations de teneurs en eau au point d'entrée d'air résultent de l'analyse de courbes de retrait du cycle de première dessiccation des différents matériaux utilisés dans ces travaux (fig. 7) et non de la méthodologie proposée au paragraphe (E.2). Ainsi, ils nous montrent qu'on peut obtenir, expérimentalement, des teneurs en eau au point d'entrée d'air similaires aux données estimées à l'aide d'un podèle de première dessiccation.

E.4) Utilisation des résultats précédents pour la caractérisation morphologique des pores de type lacunaire :

Au chapitre III, nous verrons que l'influence de la forme des pores sur le processus de diffusion peut être correctement reflétée grâce à l'utilisation du rapport :

$$\frac{\text{Section maximale du pore}}{\text{Section minimale du pore}} \qquad (11)$$

Nous présentons les valeurs obtenues pour les différents mélanges que nous avons réalisés (tableau 4), grâce au modèle présenté au paragraphe (E.1). Dès à présent, nous tenons à signaler que les valeurs calculées n'entrainent que de faibles diminutions du processus de diffusion.

Teneur pondérale en argile (%)	Teneur en eau au point d'entrée d'air (%) rapportée à l'argile	
	Squelette de limon 2–20 μm	Squelette de limon 20–50 μm
.25	123.1	130.8
.30	81.1	84.0
.35	50.0	–
.40	33.4	37.5
.50	19.6	23.5

Tableau 3.a : Résultats issus des travaux de **STENGEL** (document interne,1981).

sol	Teneur en eau au point d'air (%) (rapportée à l'argile)
Sarthe (15% Arg.)	138.9
Boigneville (25% Arg.)	106.8
Vignère (60% Arg.)	30.8

Tableau 3.b : Résultats issus des travaux de **FIES** (communication personnelle).

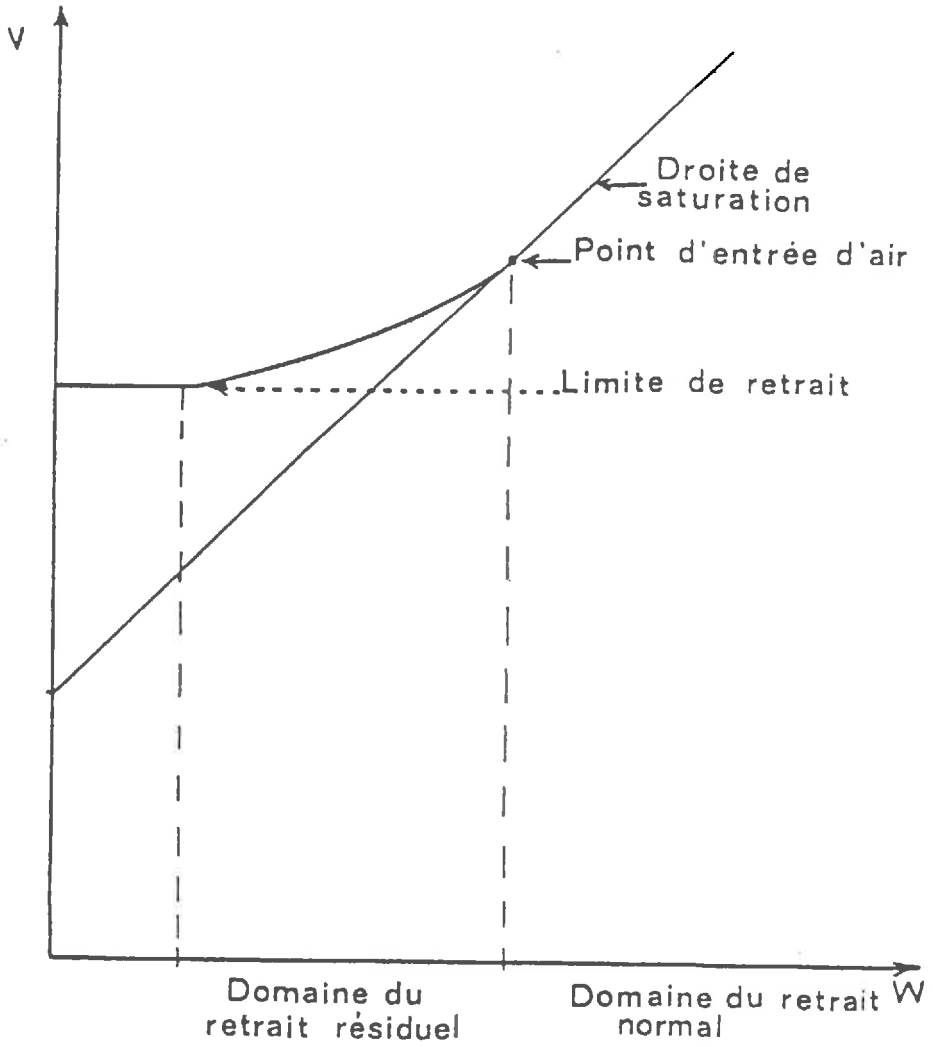


Figure 7 : Eléments caractéristiques d'une courbe de retrait (d'après **STENGEL** (document interne,1981)).
V : volume massique de l'échantillon;
W : teneur pondérale en eau

E.5)Discussion : poids des hypothèses utilisées au paragraphe (C) :

Pour les calculs précédents, nous avons été amenés à utiliser de nombreuses hypothèses de nature géométrique portant sur la position relative des différentes particules du squelette et sur la nature du retrait.
Il est aisé de montrer que l'utilisation de l'hypothèse portant sur le retrait n'a pas d'influence marquée sur les rapports de sections calculés. Ainsi, partant de mélanges au point d'entrée d'air, il est possible de calculer l'écart relatif entre le volume apparent à sec pour un retrait unidirectionnel et pour un retrait tridirectionnel. Dans ce dernier cas, le coefficient de retrait (dans une direction) est égal à $(k)^{1/3}$. Ce calcul a été réalisé pour différents couples (μ,k) (tab. 5). Il montre un faible écart entre les deux types d'estimations. Par ailleurs, il est possible de calculer les rapports de sections dans les deux cas (tab. 6). Ceux–ci sont très peu différents.
Le poids du type d'arrangement géométrique entre grains du squelette est impossible à évaluer. Néanmoins, nous accepterons dans un premier temps les rapports de sections tels qu'ils sont calculés grâce à la méthode précédente car les variations relatives ont plus d'importance à nos yeux que les valeurs absolues. De ce fait, nous faisons implicitement l'hypothèse que le type d'arrangement entre particules de squelette n'a que peu d'importance sur les variations du coefficient de forme que nous définirons au chapitre III et qui sera estimé à partir du rapport de sections présenté en (E.3).

Conclusion au deuxième chapitre :

Au niveau textural, l'espace poral peut être subdivisé en deux compartiments :

- un espace poral spécifique à la phase argileuse;
- un espace poral de type lacunaire.

Nous sommes amenés à privilégier le rôle de ce dernier dans les transferts gazeux par diffusion.

Sur le plan fonctionnel nous assimilons l'espace poral lacunaire à un réseau. Nous avons vu que cette assimilation est possible à partir d'une description morphologique de l'espace lacunaire qui permet d'identifier liaisons et noeuds. Cette description se restreint au cas ou la morphologie des lacune est suffisamment corrélée à l'assemblage des particules du squelette : ceci nous limite, *a priori*, au cas de matériaux suffisamment pauvres en argile. A partir de cette estimation, on peut caractériser la forme des liaisons et estimer le

Teneur pondérale en argile (%)	Valeur à sec du rapport "Section maximale/Section minimale"	
	Squelette de limons 2–20 μm	Squelette de sables 200–250 μm
10.	4.26	–
15.	3.93	4.19
20.	3.82	3.90
25.	3.82	3.68
30.	3.76	3.58
35.	3.71	3.55
40.	3.60	3.39
45.	3.51	3.30
50.	–	3.14
60.	–	2.81
70.	–	2.44

Tableau 4 : Estimation des rapports "Section maximale/Section minimale" des pores lacunaires pour différents mélanges argile–squelette en fin de processus de première dessiccation (utilisation de la méthode développée au paragraphe (E.2)).

μ \ k	.2	.3	.4	.5	.6	.7
.05	.021	.014	.009	.006	.003	.001
.10	.041	.026	.017	.010	.006	.003
.15	.058	.037	.024	.014	.008	.004
.20	.075	.047	.030	.018	.010	.005
.25	.090	.056	.035	.021	.012	.006
.30	.103	.064	.040	.024	.014	.007
.35	.115	.071	.044	.026	.015	.008
.40	.127	.077	.048	.029	.016	.008
.45	.137	.083	.051	.030	.017	.009
.50	.147	.088	.054	.032	.018	.009

Tableau 5 : Ecart relatif de volume apparent pour différentes valeurs de μ et de k entre le modèle de retrait unidirectionnel développé au paragraphe (E.1) et un modèle analogue avec retrait tridirectionnel.

Ecart = (V(r. 1–D) – V(r. 3–D))/V(r. 3–D)

μ	Valeur à sec du rapport "Section maximale/Section minimale"					
	k = .2 ($k^{1/3}$ = .58)		k = .5 ($k^{1/3}$ = .79)		k= .8 ($k^{1/3}$ = .93)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
.05	3.97	4.12	3.97	4.03	3.97	3.99
.10	3.50	3.72	3.50	3.59	3.50	3.53
.20	2.89	3.17	2.89	3.01	2.89	2.93
.30	2.53	2.80	2.53	2.64	2.53	2.56
.40	2.28	2.54	2.28	2.38	2.28	2.31
.50	2.10	2.35	2.10	2.20	2.10	2.13

Tableau 6 : Estimation des rapports "Section maximale/Section minimale" pour différentes valeurs de μ et de k; comparaison entre les données issues du modèle de retrait unidirectionnel (1) développé au paragraphe (E.1) et d'un modèle analogue avec retrait tridirectionnel (2).

rapport de leur section maximale à leur section minimale.

Ce type de modèle présente plusieurs intérêts :

- il définit la notion de pore par assimilation à des liaisons ou à des sites;
- il tient de la nature granulaire du milieu poreux.

Il permet donc d'introduire des caractéristiques de forme des pores ayant un sens. Il introduit par ailleurs des relations de connexité entre pores qui étaient exclues des modèles capillaires et qui étaient non explicitées dans les modèles de particules.

Il faut maintenant :

- chercher les caractéristiques topologiques et morphologiques nécessaires pour estimer le rapport D_a/D_0;
- tester simultanément la pertinence du modèle d'espace poral qui vient d'être proposer et la pertinence du modèle de coefficient de diffusion qui en découle partiellement.

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE DU FONCTIONNEMENT DE TYPE DIFFUSIF DU MILIEU POREUX LACUNAIRE

Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence des caractères du milieu lacunaire supposés jouer, *a priori*, un rôle dans le processus de diffusion. Ces caractères se subdivisent en deux grands ensembles :

- des caractères topologiques liés aux types de connections entre pores du réseau lacunaire : Concrètement, ceux–ci ont trait à la densité du réseau, à la variabilité des caractères de chaque liaison de celui–ci, au blocage d'une partie de celles–ci et à l'anisotropie du milieu;
- des caractères locaux ayant trait à la géométrie des liaisons du réseau, en particulier la forme des pores et l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons.

Ce chapitre a un double objectif :

- d'une part, il doit nous permettre de tester l'influence réelle des facteurs précédemment cités et, éventuellement, de les hiérarchiser dans le cas de résultats très contrastés;
- d'autre part, il doit nous permettre d'ébaucher un premier modèle prédictif du coefficient de diffusion.

Les écarts ultérieurs entre prévisions et résultats de mesures nous amèneront éventuellement à tester certaines hypothèses sur la morphologie du milieu lacunaire et à en formuler certaines sur les déformations liées au processus d'humectation.

A)Caractéristiques de fonctionnement liées à un arrangement en réseau :

La plupart des matériaux rencontrés dans la nature sont des matériaux désordonnés et en particulier les sols où la distribution de la phase solide dans l'espace développe un espace poral complexe dans sa continuité, ses formes et ses dimensions. La physique des transferts diffusifs a été étudiée sur des modèles de représentation de ces systèmes désordonnés.

D'une part, les transferts ont été étudiés sur des modèles de milieux bien connectés. Ces modèles sont des réseaux réguliers dans lesquels les conductances des liaisons suivent une distribution aléatoire. **FATT** (1956a, 1956b) est le précurseur de ces travaux, mais il s'intéressait plus à l'influence de l'élimination de liaisons dans de tels réseaux qu'à l'influence de la variabilité des conductances dans ceux–ci. **GAUDU** (1978) s'intéresse spécifiquement à ce dernier aspect sur un réseau plan à maillage carré. (Il élargit son étude

au cas de fluides non newtoniens de type ostwaldiens). On peut par ailleurs citer les travaux de **MARCHANT** (1977) et de **MARCHANT** *et al.* (1975). Pour ces milieux dits bien connectés, la théorie du champ moyen ou du milieu effectif (**KIRKPATRICK**,1973a) s'avère bien décrire l'influence de l'élimination de liaisons tant que le nombre de liaisons éliminées n'est pas trop important (**KIRKPATRICK**,1973a; **CLERC**, 1980).
D'autre part. les transferts ont été étudiés sur des modèles de milieux faiblement connectés. Les premiers modèles ont été des réseaux issus de réseaux réguliers par élimination aléatoire d'un nombre important de liaisons. Le seuil de percolation correspond dans ces modèles de milieux poreux au nombre de liaisons (ou de sites) restant au moment où le réseau devient isolant. La théorie de la percolation décrit de nombreux phénomènes se produisant au voisinage du seuil de percolation (**SHANTE** *et al.*,1971; **GUYON** *et al.*,1984; **DE GENNES**,1976; **STAUFFER**,1985). Les travaux regroupés sous se terme incluent des calculs de seuils de percolation à l'aide de différentes méthodes (**SYKES** *et al.*,1963; **VYSSOTSKY** *et al.*,1961; **DEAN** et *al.*,1967) et la description des variations de plusieurs paramètres caractérisant le réseau au voisinage de ce seuil. Ces travaux ont été beaucoup développés ,en raison de leur intérêt qui dépasse largement le cadre des transferts en milieu désordonné : ils concernent toutes les transitions de phases et, de façon anecdotique, la propagation d'épidémies ou de feux de forêt.
Ultérieurement, les milieux faiblement connectés ont été modélisés par des fractales en raison des conclusions tirées de la théorie de la percolation (**MANDELBROT**,1984b; **ADLER** *et al.*,1987; **JACQUIN** *et al.*,1987; **ADLER**,1988) : en effet, il s'avère qu'au seuil de percolation, l'amas de percolation a une structure fractale et qu'autour de ce seuil, on peut reconnaître des structures fractales à certaines échelles (**STAUFFER**,1985).
Si dans notre travail de thèse ces derniers travaux ne peuvent pas être ignorés, leur utilité est cependant limitée car ils couvrent un faible domaine d'étude et de nombreux paramètres physiques sont à prendre en compte dans la physique des transferts de gaz au sein des sols :

- l'étude expérimentale menée dans cette thèse concerne une gamme de porosité non réductible au domaine de la percolation;
- l'espace poral lacunaire d'un sol n'est réductible à un réseau topologique qu'en première approche : la précision recherchée par les spécialistes de la percolation ne peut nous être, *a priori*, d'aucune utilité.

HAVLIN *et al.* (1987) proposent une synthèse de travaux sur les transferts diffusifs en milieux désordonnés sans insister toutefois sur les transferts dans les milieux bien connectés.

Certains des travaux reportés dans ce chapitre sont une répétition de la bibliographie. Ceci est plus particulièrement le cas de l'étude sur l'influence de l'élimination de liaisons dont nous réduirons l'exposé au strict minimum. Pour chaque sous–thème abordé, nous ferons un état de l'art en insistant sur les innovations de notre travail par rapport à notre connaissance actuelle des études sur les transferts diffusifs dans les milieux désordonnés.

Après avoir présenté les principes méthodologiques utilisés pour notre étude, nous aborderons successivement quatre thèmes dans ce paragraphe :

- l'influence de la variabilité des caractères des liaisons sur le processus de diffusion;
- l'influence du blocage des liaisons;
- l'influence d'une anisotropie de l'agencement des liaisons.
- l'influence de corrélations spatiales dans les distributions de tailles de pores et(ou) dans les phénomènes de blocage de pores.

A.1)Méthodologie d'étude :

Notre travail est basé sur l'observation des valeurs prises par la conductance globale d'un réseau de taille limitée en fonction des caractéristiques de ce réseau (topologie, conductances des liaisons encore appelées conductances élémentaires, type de distribution dans le réseau).

A.1.a)Principe de calcul de la conductance globale d'un réseau :

a/Préliminaires :

Trois hypothèses sont nécessaires au calcul de la conductance globale d'un réseau. Deux d'entre–elles sont d'ordre général :

- d'une part, le calcul se fait pour un transfert en régime permanent au sein du réseau : il n'y a pas d'évolution dans le temps des concentrations en un point quelconque du réseau;
- d'autre part, les zones de contact entre liaisons (ou noeuds du réseau) sont

considérées comme ponctuelles, c'est–à–dire assimilables à des points.

Ce choix, nécessité pour la réalisation pratique de cette étude, a deux conséquences :

- à chaque noeud peut être associé une valeur unique de concentration et non une distribution spatiale;
- le débit de gaz spécifique à chaque liaison est caractéristique de la liaison et des concentrations à chacune de ses extrémités.

Ce même choix nous amène à définir une troisième hypothèse quant à la modélisation du débit élémentaire parcourant une liaison. Par analogie à la loi de **FICK**, on écrit :

$$Q_c = -\lambda_c \Delta C \qquad (1)$$

avec :

Q_c : débit élémentaire traversant une liaison;

ΔC : différence de concentration entre les deux extrémités de la liaison;

λ_c : conductance élémentaire de la liaison supposée caractéristique de celle–ci et indépendante des concentrations.

Au vu de l'étude sur le processus physique (annexe I), cette modélisation doit être considérée comme schématique tant à cause du processus de diffusion lui–même qu'à cause de mouvements convectifs pouvant en résulter au sein même du réseau malgré une égalité parfaite de pressions aux extrémités de celui–ci.

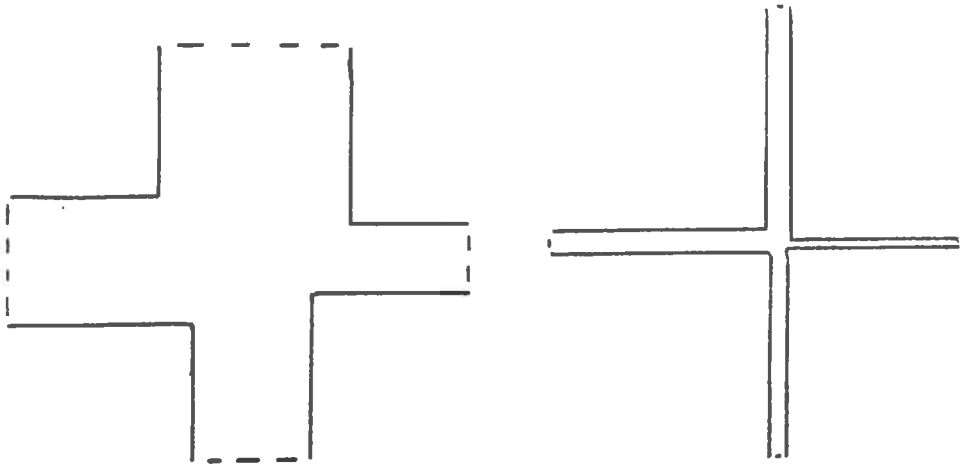
β/<u>Exemple d'approche concrète :</u>

Assimilons les liaisons du réseau à des cylindres parfaits de longueur L et de section S avec, entre leurs extrémités, un gradient de concentration ΔC dont la valeur dépend de la liaison.

En admettant que le transfert de gaz suive la loi de **FICK**, on a :

$$\lambda_c = -D_0 \frac{S}{L} \qquad (2)$$

De façon schématique, deux cas peuvent alors se présenter (fig. 1.a et 1.b). Dans le premier cas, la zone de contact entre diverses liaisons du réseau ne peut être considérée comme ponctuelle : les concentrations vont être très variables d'un point à l'autre de cette zone et ces variations sont probablement non négligeables devant celles existant d'un bout à l'autre



Figures 1.a et 1.b : Exemples de liaisons visualisées dans un plan :
a/diamètre des liaisons d'ordre de grandeur comparable à leur longueur;
b/diamètre des liaisons très petit devant leur longueur.

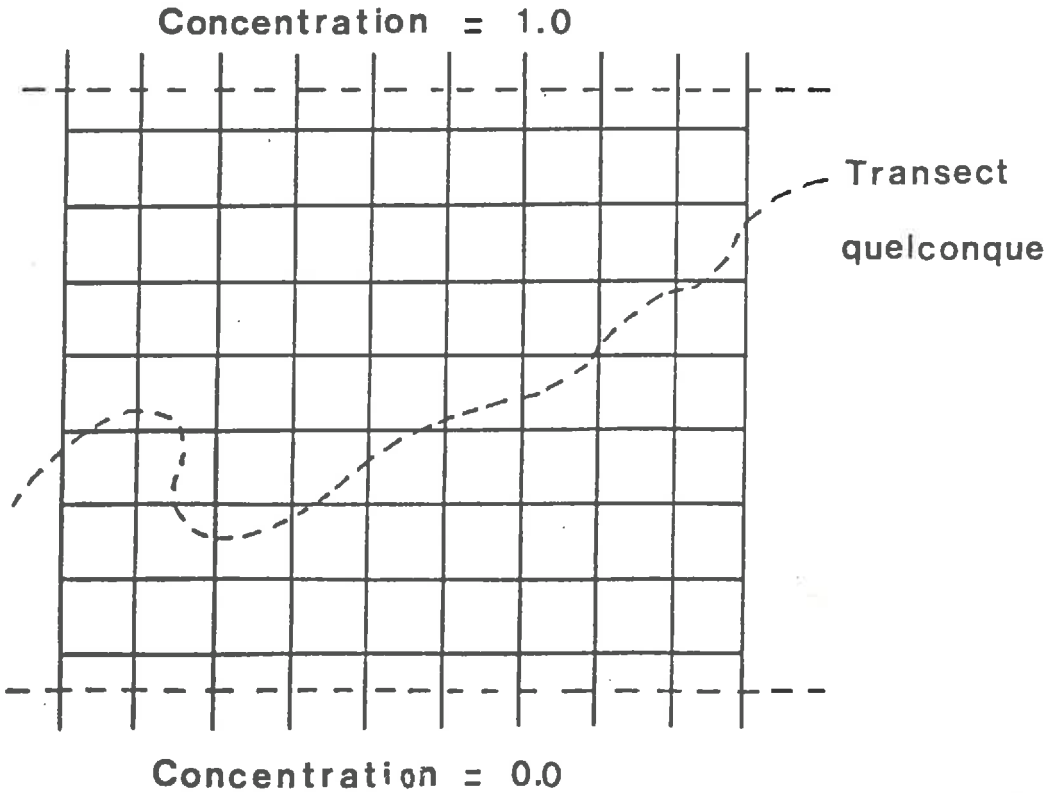


Figure 2 : Exemple de réseau plan à maillage carré; la concentration est fixée arbitrairement à 1 à l'une des extrémités et à 0 à l'autre extrémité; le débit traversant chacun des trois transects (– – – –) est identique aux deux autres.

de chaque liaison. Dans le deuxième cas, la zone de contact est petite devant les longueurs de chaque liaison et celle–ci peut être assimilée à un point unique sans risque important pour les calculs ultérieurs.

γ/Calcul proprement dit de la conductance globale d'un réseau :

Ce calcul se fait en deux étapes :

- dans un premier temps, on calcule les concentrations aux différents noeuds du réseau;
- dans un deuxième temps, on calcule le débit global Q traversant l'ensemble du réseau.

Base de calcul :

Après avoir défini un réseau, nous imposons arbitrairement une concentration de 1 à l'une de ses extrémités et une concentration de 0 à l'autre. Ce choix n'a aucune conséquence sur le calcul de la conductance globale du réseau. De plus, il permet d'assimiler directement le débit global trouvé à cette conductance car nous pouvons définir la conductance globale d'un réseau comme le coefficient de proportionnalité entre le débit global le traversant et la différence de concentration entre ses deux extrémités, ici égale à 1.

Calcul des concentrations aux noeuds d'un réseau :

Le réseau possède n_{tn} noeuds dont n_{in} de concentration imposée égale à 1 à l'une des extrémités et n_{fn} de concentration imposée égale à 0 à l'autre extrémité. Il faut donc calculer la concentration en $n_{tn} - n_{in} - n_{fn}$ noeuds. Le transfert au sein du réseau s'effectuant en régime permanent, il n'y a pas évolution des concentrations aux noeuds du réseau. La somme des débits arrivant en chacun de ceux–ci doit donc être nulle. Concrètement, cette condition s'exprime, pour chaque noeud, par une équation linéaire où interviennent les concentrations du noeud intéressé et des noeuds en lien direct. Finalement, le calcul des concentrations aux différents noeuds du réseau revient à résoudre un système linéaire de n équations à n inconnues où n est égal à $n_{tn} - n_{in} - n_{fn}$:

$$\left\{Y\right\} = \left[\ M\ \right]\left\{X\right\} \qquad (3)$$

Ce système sera résolu par la méthode de Gauss; la matrice M est stockée sous la forme d'un vecteur en raison de sa structure en bande.

Calcul du débit global Q traversant le réseau :

Le régime étant permanent, le débit traversant le réseau peut être appréhendé de multiples façons. De manière générale, celui–ci peut être calculé sur un transect quelconque coupant le réseau dans sa totalité et limitant ainsi deux zones possédant l'une la totalité des noeuds de concentration imposée égale à 1 et l'autre ceux de concentration imposée égale à 0. Concrètement, il est plus aisé de le calculer à une cote fixée du réseau (fig. 2), plus particulièrement aux cotes les plus proches des noeuds de concentrations imposées égales à 1 ou à 0. A des fins de contrôle, ce calcul sera réalisé à ces deux cotes.

A chacune de ces cotes, nous pouvons écrire :

$$Q = \Sigma\, Q_c \qquad (4)$$

avec :

$$Q_c = \lambda_c \times (C - C_{lim}) \qquad (5)$$

C_{lim} sera égal à 1 ou à 0 suivant le transect considéré.

A.1.b)Compléments sur les traitements effectués :

***a*/Somme des conductances continues – Somme des conductances bloquées :**

Les valeurs des conductances élémentaires d'un réseau peuvent être sommées. On obtient ainsi l'espérance de la conductance d'une liaison, au nombre total de liaisons près. Cette valeur peut être une variable explicative trop globale et nous l'avons subdivisée en 2

termes :

- la somme des conductances continues d'un réseau;
- la somme des conductances bloquées de celui–ci.

Par somme des conductances continues, on entend la somme des valeurs de conductance de toutes les liaisons accessibles par au moins une extrémité du réseau. Par somme des conductances bloquées, on entend le complémentaire de la somme précédente par rapport à la somme globale.

Concrètement, dans le cas d'un réseau où les liaisons sont des cylindres parfaits de mêmes longueurs et de sections variables, on peut faire un parallèle entre les deux concepts précédents et, d'une part l'espace poral continu occupé par la phase gazeuse, d'autre part l'espace poral occupé par la phase gazeuse et bloqué par la phase solide et des films d'eau (air piégé). La premier concept peut éventuellement être assimilé à la notion de porosité équivalente. Néanmoins, cette dernière notion intervient dans des processus de stockage en régime transitoire. Qualitativement, l'assimilation de ces deux grandeurs dépend des rapports de vitesse entre le flux moyen du gaz diffusant et la vitesse de propagation de ce même gaz au sein des zones les plus difficilement accessibles du milieu poreux. A l'opposé, dans le cas de coefficients de diffusion équivalents très faibles, la porosité équivalente tiendra compte non seulement de la totalité de l'espace poral libre à l'air et continu mais aussi de phénomènes de dissolutions dans l'eau (voire éventuellement d'adsorption sur les surfaces solides). A titre d'exemple, la figure 3.a montre la subdivision des liaisons d'un réseau dans les deux groupes définis précédemment.

Dans les paragraphes qui suivent, l'ensemble des résultats présentés fait intervenir la notion de conductance. Le parallèle avec le concept de porosité n'est possible directement que dans le cas de liaisons de longueurs identiques et de sections constantes.

β/<u>Pseudo–zéro de conductance :</u>

Pratiquement, l'étude menée sur réseau peut nous amener de temps à autre (plus particulièrement pour les traitements où il y a élimination progressive de liaisons) à des cas semblables à celui schématisé sur la figure 3.b.
Physiquement, il n'est pas possible de calculer les concentrations des points marqués en caractères gras. Mathématiquement, le système linéaire de n équations à n inconnues est insoluble : il est équivalent à un système linéaire de $n - p$ équations à n inconnues.

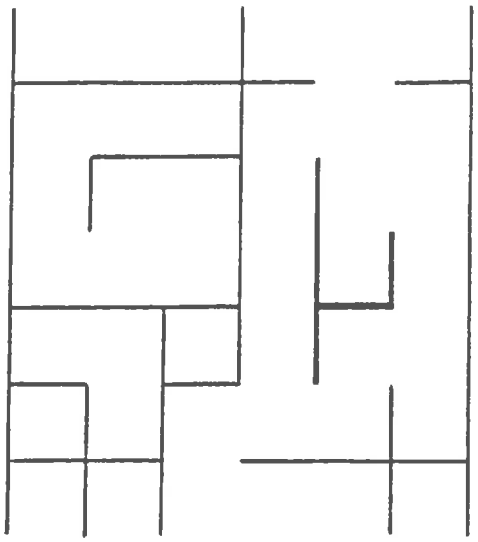


Figure 3.a : Distinction de deux types de liaisons dans un réseau :
——— : liaisons en contact avec au moins l'une des extrémités du réseau;
═══ : liaisons isolées ou groupées sans contact avec l'une des deux extrémités du réseau.

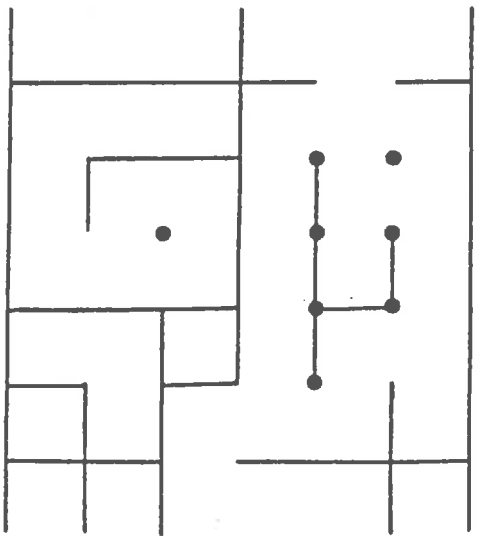


Figure 3.b : Distinction des noeuds dont la concentration (en régime de transfert permanent) ne dépend que des concentrations fixées aux deux extrémités du réseau et des noeuds dont la concentration peut prendre diverses valeurs (•).

Deux solutions sont possibles :

- élimination des équations liées aux noeuds isolés ou aux noeuds faisant partie d'îlots isolés : les concentrations non calculables n'ont aucune influence sur le calcul ultérieur de la conductance du réseau). Cette solution, très logique, est difficile à mettre en oeuvre sur le plan informatique;
- attribution d'un pseudo–zéro aux valeurs de conductance des liaisons éliminées : la conductance de la liaison éliminée n'est pas ramenée à zéro mais à une valeur très faible.

Ce choix rend possible la résolution du système sur le plan mathématique tant que la valeur choisie ne devient pas équivalente au zéro à éviter en raison d'erreurs numériques liées à la précision de l'outil informatique.
Pratiquement, nous avons opté pour la deuxième solution. Ce choix n'induit pas d'erreur de calcul trop importante. De plus, au niveau d'un sol, l'obturation de pores n'est jamais équivalente à un zéro absolu de conductance.

γ/Génération de nombres pseudo–aléatoires :

Cette génération aura trois fins dans cette étude :

- attribution de valeurs de conductances aux différentes liaisons;
- création de suites d'entiers naturels (différents entre eux) servant à l'élimination progressive des liaisons du réseau;
- choix de l'orientation d'une liaison à éliminer dans les simulations d'anisotropie.

Préliminaire :

Dans tous les cas, nous utilisons un générateur de nombres pseudo–aléatoires compris entre 0 et 1 à distribution uniforme.
Dans la suite, nous assimilons cette génération à des nombres totalement aléatoires et donc à un tirage au hasard.

Attribution de valeurs de conductances aux différentes liaisons :

La valeur des conductances des liaisons peut être unique pour certains traitements (et arbitrairement égale à 1). Dans d'autres cas, elle peut suivre une distribution aléatoire fixée. Concrètement, nous nous sommes restreints à une distribution normale $N(1,\sigma^2)$. La valeur de σ est choisie en fonction du traitement désiré.

Pour ce type d'attribution de valeurs, deux opérations successives sont nécessaires :

- transformation du générateur de nombres pseudo–aléatoires uniforme entre 0 et 1 en un générateur de nombres pseudo–aléatoires suivant une loi normale $N(0,1)$;
- transformation de la loi normale $N(0,1)$ en une loi normale $N(1,\sigma^2)$ par simple multiplication par la valeur de σ et ajout successif de la valeur 1.

La première étape consiste à rechercher une valeur x telle que x soit l'abscisse d'un point d'ordonnée y pour la fonction de distribution de la loi normale centrée réduite. Si y est un nombre suivant une distribution aléatoire uniforme sur [0,1], il est possible de montrer que x suit bien une distribution normale centrée et réduite. En effet, on a :

$$P(t \leq x < t + dt) = P\left[y \,/\, \int_{-\infty}^{t} \frac{e^{-\frac{U^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} du \leq y < \int_{-\infty}^{t+dt} \frac{e^{-\frac{U^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} du)\right] \tag{6}$$

soit :

$$P(t \leq x < t + dt) = \int_{-\infty}^{t+dt} \frac{e^{-\frac{U^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} du - \int_{-\infty}^{t} \frac{e^{-\frac{U^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} du \tag{7}$$

On a donc bien :

$$P(t \leq x < t+dt) = \frac{e^{-\frac{U^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} dt \tag{8}$$

Pratiquement, un test ultérieur élimine les valeurs de conductances inférieures au pseudo–zéro.

Création de suites d'entiers naturels :

Les tirages aléatoires issus du générateur de base sont mutipliés par la valeur du nombre total de liaisons du réseau n_l, par addition de 1 et conservation de la partie entière des nombres ainsi générés.

Choix de l'orientation d'une liaison à éliminer :

L'étude de l'influence de l'aspect anisotrope d'un réseau est limitée aux réseaux plans à maillage carré. Deux possibilités d'orientations sont possibles (verticale et horizontale). Le générateur de base est utilisé tel quel et un seuil fixé pour chaque traitement sépare ces deux schémas d'évolution.

Complément : distribution de nombres dans l'espace avec corrélations spatiales :

A cette fin nous avons utilisé un logiciel mis au point par la station de Biométrie de l'I.N.R.A. d'Avignon (**MONESTIEZ**, communication personnelle). Ce logiciel utilise la méthode des bandes tournantes initialement proposée par **MATHERON** (**JOURNEL** et al,1978). Nous l'avons utilisé avec des schémas sphérique et exponentiel de corrélations spatiales. La conductance de chaque liaison suit une distribution normale.

A.2)Traitements de type stationnaire sur réseau :

A.2.a)Généralités :

Plusieurs travaux se sont attachés à étudier l'influence de la variabilité des caractères des liaisons sur l'aptitude à conduire d'un réseau (**FATT**,1956a et 1956b; **GAUDU**,1978; **MARCHANT** *et al.*,1975; **MARCHANT**,1977). Les travaux de **GAUDU** (1978), sont les seuls où sont étudiés de manière explicite les liens entre la conductivité d'un réseau et l'écart–type sur la distribution des conductances des liaisons de celui–ci. Ces résultats sont limités au cas d'un réseau plan à maillage carré. Le travail qui suit apporte un complément d'information sur l'influence de l'écart–type σ de la distribution des conductances (λ_c) des liaisons sur la conductance globale d'un réseau (λ_g).

Pour ceci, des distributions "pseudo–normales" ont été choisies comme lois de distribution des valeurs des conductances élémentaires λ_c. Le critère de variabilité retenu est l'écart–type choisi pour les différents tirages "pseudo–aléatoires" d'un traitement (σ). Les valeurs de σ sont comprises entre 0 et 0.4 (l'espérance de tous les tirages étant de 1).
La variable étudiée est le rapport $\lambda_g/(\Sigma\ \lambda_c)$, ceci afin d'éviter de prendre en compte un effet lié à une somme de conductances élémentaires plus importante ou plus faible que le produit de l'espérance de la conductance d'une liaison par le nombre total de liaisons du réseau.
L'étude a été menée sur trois types de réseaux plans (réseaux à maillages hexagonal, carré ou triangulaire correspondant à trois, quatre ou six liaisons par noeud). Sur réseau à maillage carré, cinq grilles ont été utilisées pour tester la robustesse des résultats à la dimension et à la forme générale de la grille. Deux réseaux 3–D de faibles dimensions (réseaux tétrahédrique et cubique correspondant à quatre et six liaisons par noeud) ont fait l'objet d'une étude.

A.2.b) Résultats généraux sur réseaux plans :

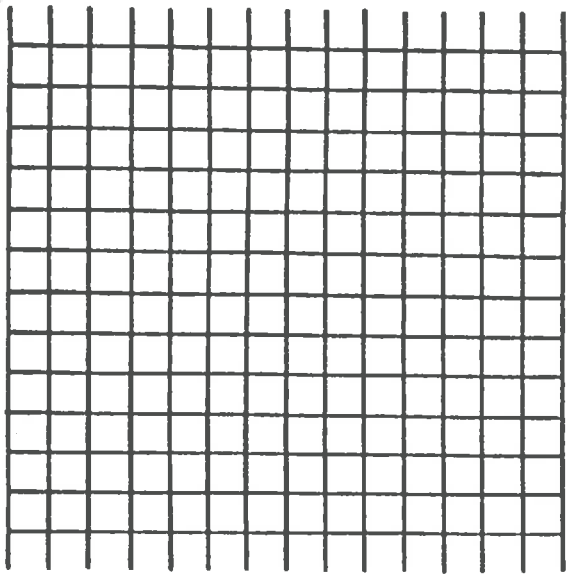
Pour les résultats présentés dans ce paragraphe, la variable étudiée est le rapport $\lambda_g/(\Sigma\ \lambda_c)$. Néanmoins, ce rapport est "normalisé", c'est–à–dire divisé par la valeur obtenue pour des conductances élémentaires constantes. Ce choix se justifie par l'aspect très variable des valeurs de $\lambda_g/(\Sigma\ \lambda_c)$ pour les différents réseaux et, surtout, en raison de l'intérêt porté aux variations relatives et non aux valeurs absolues.

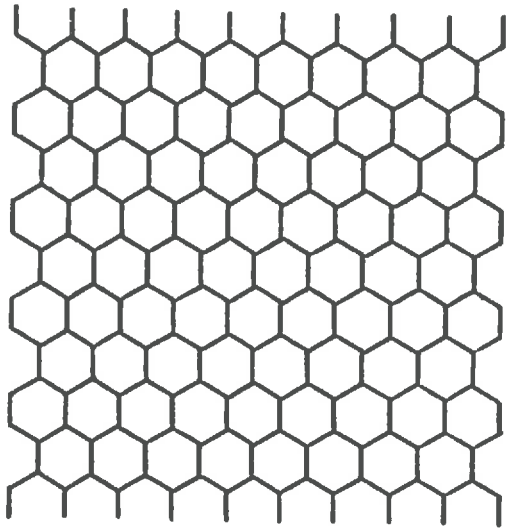
α/Comparaison des résultats entre réseaux à deux dimensions :

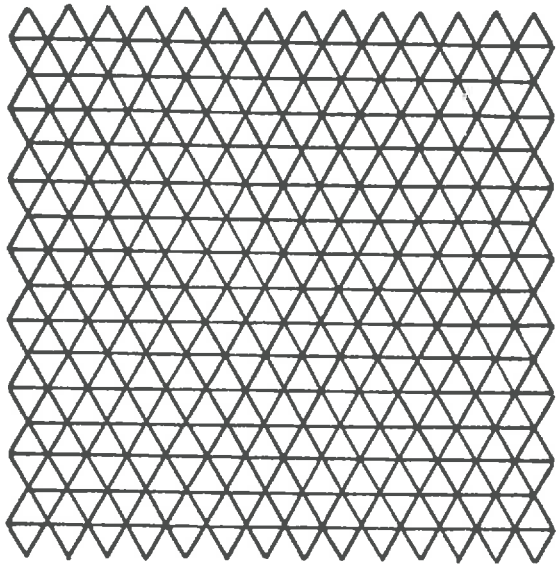
Pour cette étude, des réseaux de tailles comparables (au niveau du nombre de points) ont été choisis (environ 225 points par réseau) :

- réseau à maillage hexagonal (3 liaisons par noeud) (fig. 4.b);
- réseau à maillage carré (4 liaisons par noeud) (fig 4.a);
- réseau à maillage triangulaire (6 liaisons par noeud) (fig. 4.c).

Pratiquement, les résultats dépendent du type de réseau et ceux–ci semblent suivre un classement logique lié au nombre de liaisons par noeud (fig. 5). Ainsi, un accroîssement de la valeur de l'écart–type σ a une influence d'autant plus marquée que le nombre de liaisons par noeud est peu élevé.







Figures 4.a, 4.b et 4.c : Exemples de réseaux plans utilisés dans le chapitre III :
a/ réseau à maillage carré (4 liaisons par noeud) ;
b/ réseau à maillage hexagonal (3 liaisons par noeud) ;
c/ réseau à maillage triangulaire (6 liaisons par noeud).

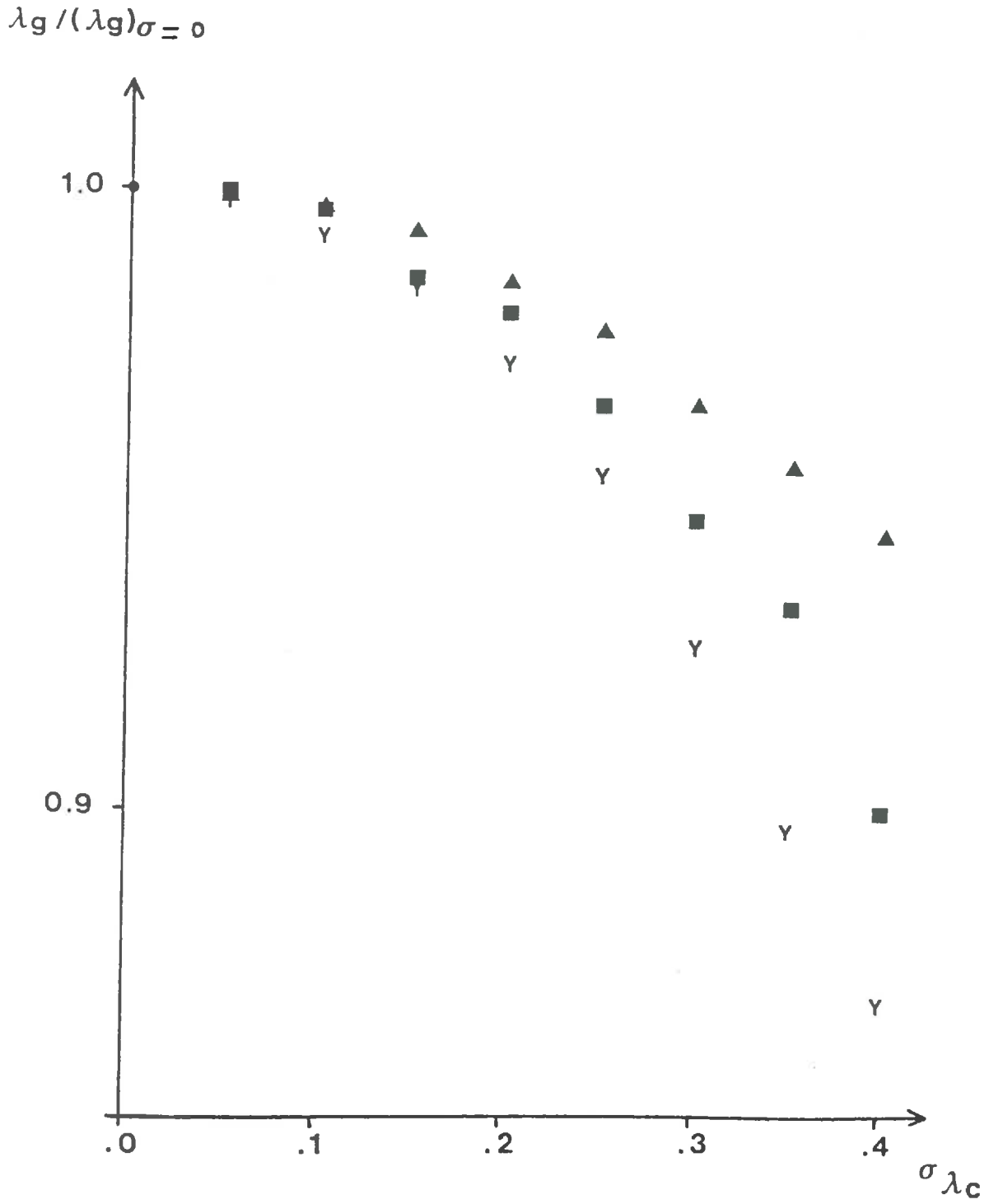


Figure 5 : Influence de l'écart–type des conductances des liaisons d'un réseau sur la conductance globale de celui–ci :
Y: réseau à maillage hexagonal;
■: réseau à maillage carré;
▲: réseau à maillage triangulaire.

Néanmoins, les ordres de grandeurs des variations observées diffèrent peu.

Dans son état actuel, cette étude a une portée limitée en raison de la gamme réduite d'écarts–types testés. A l'avenir, cette étude pourrait être étendue à des valeurs de σ plus élevées.

β/Tests sur la robustesse des résultats :

Pour des raisons liées au matériel informatique, l'étude précédente a été réalisée sur des réseaux de tailles limitées. Dès lors se pose le problème de la robustesse des résultats à la dimension et à la forme générale du réseau.

Pour étudier l'influence de la taille de la grille, deux grilles à maillage carré ont été utilisées :

- l'une plus petite que celle utilisée précédemment (10 X 10) (fig. 6.a);
- l'autre plus grande (19 X 19) (fig. 6.b).

La comparaison des résultats "normalisés" ne montre pas de différences importantes entre les maillages (tab. 1.a et 1.b).

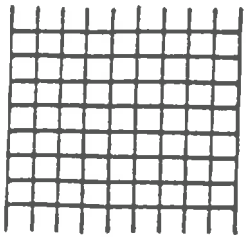
Pour étudier l'influence de la forme générale de la grille, deux grilles à maillage carré ont été utilisées :

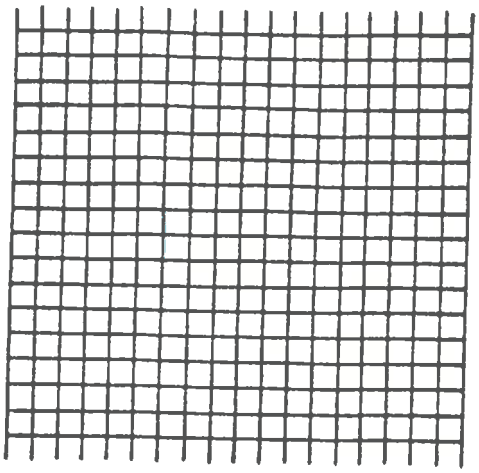
- l'une plus aplatie que celle utilisée dans le paragraphe précédent (11 X 20) (fig. 6.c);
- l'autre plus étirée 20 X 11) (fig. 6.d).

Comme précédemment, on ne constate pas de différences importante entre les maillages (tab. 1.c et 1.d).

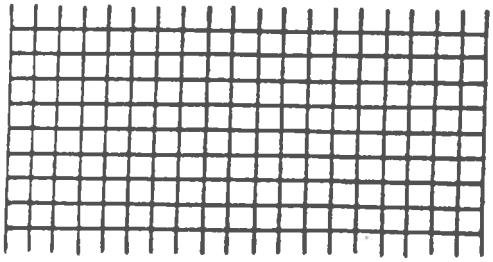
A.2.c)Aperçu sur deux types de réseaux 3–D :

Pour des raisons techniques (temps de calcul et capacité en mémoires de l'ordinateur utilisé), il est impossible de travailler sur des réseaux 3–D importants.
Néanmoins, il paraît important de traiter quelques cas pour comparer les ordres de grandeur obtenus ici avec ceux de réseaux–plans.





Figures 6.a et 6.b : Réseaux plans (2–D) à maillage carré :
a/ grille 10 × 10;
b/ grille 19 × 19.



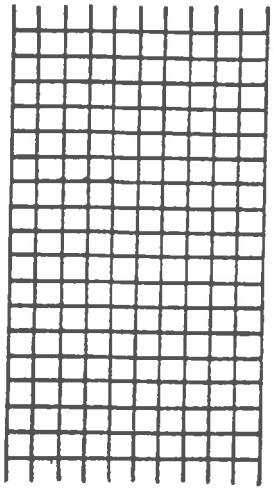


Figure 6.c et 6.d : Réseaux plans (2–D) à maillage carré :
c/ grille 11 × 20;
d/ grille 20 × 11.

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	0.6859	1.0000
0.05	0.6856	0.9996
0.10	0.6817	0.9939
0.15	0.6795	0.9907
0.20	0.6732	0.9815
0.25	0.6635	0.9673
0.30	0.6490	0.9462
0.35	0.6392	0.9319
0.40	0.6208	0.9051

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	0.1629	1.0000
0.05	0.1627	0.9988
0.10	0.1620	0.9945
0.15	0.1613	0.9902
0.20	0.1600	0.9822
0.25	0.1575	0.9669
0.30	0.1549	0.9509
0.35	0.1512	0.9282
0.40	0.1469	0.9018

Tableaux 1.a et 1.b : Influence de l'écart–type des distributions des conductances des liaisons d'un réseau sur la conductance globale de celui–ci :

a/ réseau à maillage carré ayant une grille de dimensions 10 × 10;

b/ réseau à maillage carré ayant une grille de dimensions 19 × 19.

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	0.5391	1.0000
0.05	0.5389	0.9996
0.10	0.5343	0.9911
0.15	0.5335	0.9896
0.20	0.5276	0.9787
0.25	0.5207	0.9659
0.30	0.5135	0.9525
0.35	0.5045	0.9358
0.40	0.4851	0.8998

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	0.1488	1.0000
0.05	0.1486	0.9987
0.10	0.1478	0.9933
0.15	0.1472	0.9892
0.20	0.1451	0.9751
0.25	0.1440	0.9677
0.30	0.1399	0.9402
0.35	0.1383	0.9294
0.40	0.1348	0.9059

Tableaux 1.c et 1.d : Influence de l'écart–type des distributions des conductances des liaisons d'un réseau sur la conductance globale de celui–ci :

c/ réseau à maillage carré ayant une grille de dimensions 11 × 20;

d/ réseau à maillage carré ayant une grille de dimensions 20 × 11.

α/Choix des réseaux 3–D :

Le choix des réseaux 3–D a été guidé par deux types d'arguments :

- le nombre de liaisons par noeud;
- la possibilité de générer "automatiquement" le maillage, ceci afin d'éviter des erreurs de frappe dans la construction d'une table de connectivité.

Pratiquement, deux types de réseaux ont été utilisés :

- un réseau à maillage tétrahédrique (4 liaisons par noeud);
- un réseau à maillage cubique (6 liaisons par noeud).

β/Présentation des résultats :

Les ordres de grandeur des variations observées précédemment sont retrouvés pour ces réseaux (tab. 2.a et 2.b).
De plus, la comparaison des résultats montre, qu'à nombre équivalent de liaisons par noeud, les résultats sont similaires pour les réseaux plans et 3–D.
Ce résultat est confirmé par l'approche théorique faite par **KIRKPATRICK** (1973) dont les calculs suggèrent la caractérisation d'un réseau régulier par le seul nombre moyen de liaisons par noeud de celui–ci.

A.2.d)Conclusion aux traitements de type stationnaire sur réseaux :

Cette étude de variabilité doit servir de critère de choix du type de modélisation du coefficient de diffusion en phase gazeuse : une modélisation de type déterministe ou simplement statistique du coefficient de diffusion en phase gazeuse :

- peut–on baser la modélisation ultérieure sur un modèle géométrique de pore lié à différents critères (nature du squelette, teneur volumique en argile, teneur en eau, ...)?
- les variations de formes, de tailles et d'autres critères sont–elles suffisamment petites ou peu différentes pour une gamme de sols donnés pour permettre une modélisation de type déterministe?

Au vu de l'étude précédente, les conséquences de la variabilité des caractères des pores sont peu importantes sur le processus de diffusion (elles seraient plus marquées dans le cas de phénomènes convectifs). Néanmoins, si l'on accroit les valeurs de l'écart–type σ, on peut s'attendre à une diminution marquée de la conductance λ_g du réseau (**GAUDU**,1978).

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	0.9722	1.0000
0.05	0.9714	0.9992
0.10	0.9673	0.9950
0.15	0.9630	0.9905
0.20	0.9527	0.9799
0.25	0.9410	0.9679
0.30	0.9212	0.9475
0.35	0.9024	0.9282
0.40	0.8874	0.9128

σ	λg	$\lambda g/(\lambda g)_{\sigma=0}$
0.00	1.714	1.0000
0.05	1.711	0.9982
0.10	1.710	0.9977
0.15	1.702	0.9930
0.20	1.697	0.9901
0.25	1.669	0.9737
0.30	1.660	0.9685
0.35	1.648	0.9615
0.40	1.617	0.9434

Tableaux 2.a et 2.b : Influence de l'écart–type des distributions des conductances des liaisons d'un réseau sur la conductance globale de celui–ci :

o– –éseau à maillage tétrahédrique;

|– –éseau à maillage cubique.

Ainsi, deux conclusions se dégagent de cette modélisation :

- sur sol sec, il n'est pas évident que l'on puisse arriver à une modélisation des variations du coefficient de diffusion équivalent en fonction de la texture si le coefficient de variation des conductances des liaisons dépasse la valeur de 0.4 et s'il est très variable d'une texture à l'autre;
- sur sol humide, le problème est différent car on s'intéresse au variations du coefficient de diffusion en fonction de variations de teneurs en eau pour un sol donné.

Par ailleurs, cette étude pourra éventuellement aider ultérieurement à une meilleure compréhension du rôle du squelette et de son étalement granulométrique sur le coefficient de diffusion gazeuse, bien que cette dernière utilisation soit probablement beaucoup trop ambitieuse.

A.3)Traitements de type évolutif sur réseau :

La littérature abonde de documents relatant l'influence d'une élimination de liaisons (voire de sites) sur la conductance d'un réseau. On peut citer les travaux initiaux de **FATT** (1956) et ceux de **KIRKPATRICK** (1973). A ces travaux, il faudrait rajouter les très nombreux travaux plus spécifique au domaine de la percolation (**STAUFFER**,1985). Aussi limiterons nous au strict minimum le développement de ce paragraphe. Nous y présenterons l'essentiel de résultats que nous avons acquis au cours de ce travail de thèse à un moment où nous ignorions une grande partie des travaux passés.

Nous avons réalisés des traitements sur différents réseaux.
Ces traitements se subdivisent en :

- traitements avec élimination aléatoire de liaisons :
- liaisons identiques (conductances élémentaires égales à 1);
- liaisons variables entre elles (conductances élémentaires suivant une loi normale $N(1,\sigma^2)$;
- traitements avec élimination ordonnée de liaisons par valeurs croissantes de conductances élémentaires (conductances élémentaires suivant une loi normale $N(1,\sigma^2)$.

Dans tous ces traitements, l'élimination d'une liaison ne s'effectue que si celle–ci ne fait pas partie de liaisons bloquées du réseau.

Parallèlement, la notion de somme de conductances bloquées a été abordée, ceci afin d'avoir des ordres de grandeurs en deçà desquels la conductance globale d'un réseau devient nulle.

A.3.a)Choix du "pseudo–zéro" pour l'élimination d'une liaison :

Le choix de 0.0001 a paru satisfaisant. Ainsi, pour un réseau à maillage carré (avec une grille 15 X 15 donc 225 noeuds et 392 liaisons), 175 liaisons ont été éliminées de façon aléatoire avec 3 valeurs de pseudo–zéro. A ce stade, il reste 211 liaisons continues et 6 liaisons bloquées. Initialement, les conductances élémentaires du réseau étaient constantes et égales à l'unité. Les trois valeurs de "pseudo–zéro" étaient : 10^{-6}, 10^{-5} et 10^{-4}. Les différences observées, sont très faibles (tab. 3). Le choix d'une valeur inférieure à 10^{-4} ne nous aurait pas permis d'aller beaucoup plus loin dans le processus d'élimination en raison de l'apparition, au cours de la résolution, de pivots nuls dans la matrice de résolution.
De plus, aucune raison théorique ne nous impose une valeur plus qu'une autre, vu que sur le plan pratique, le blocage peut être lié à la présence d'eau ou au gonflement de l'argile sur tout ou partie de la liaison, d'où une conductance élémentaire très faible mais non nulle.

A.3.b)Traitements évolutifs sur réseaux à conductances constantes :

Les conductances des liaisons sont toutes fixées initialement égales à 1.

a/Décroissance des courbes sur réseau à maillage carré :

Le réseau choisi est un réseau ayant 15 noeuds de côté (fig. 4.a).

20 traitements de 120 itérations ont servi à tracer une courbe "moyenne" liant la conductance globale du réseau à la somme des conductances continues de celui–ci (fig. 7). Cette moyenne montre l'aspect linéaire de la liaison entre la conductance globale du réseau et la somme des conductances élémentaires dans le domaine étudié.

Pour des valeurs de somme des conductances élémentaires inférieures, les résultats deviennent progressivement plus variables entre répétitions. En particulier, la somme des

Pseudo–zéro	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
Conductance globale du réseau (g)	0.1914	0.1915	0.1920

Tableau 3 : Influence de la valeur de la conductance affectée aux liaisons "éliminées" d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 X 15) sur la conductance globale du réseau après élimination aléatoire de 175 liaisons.

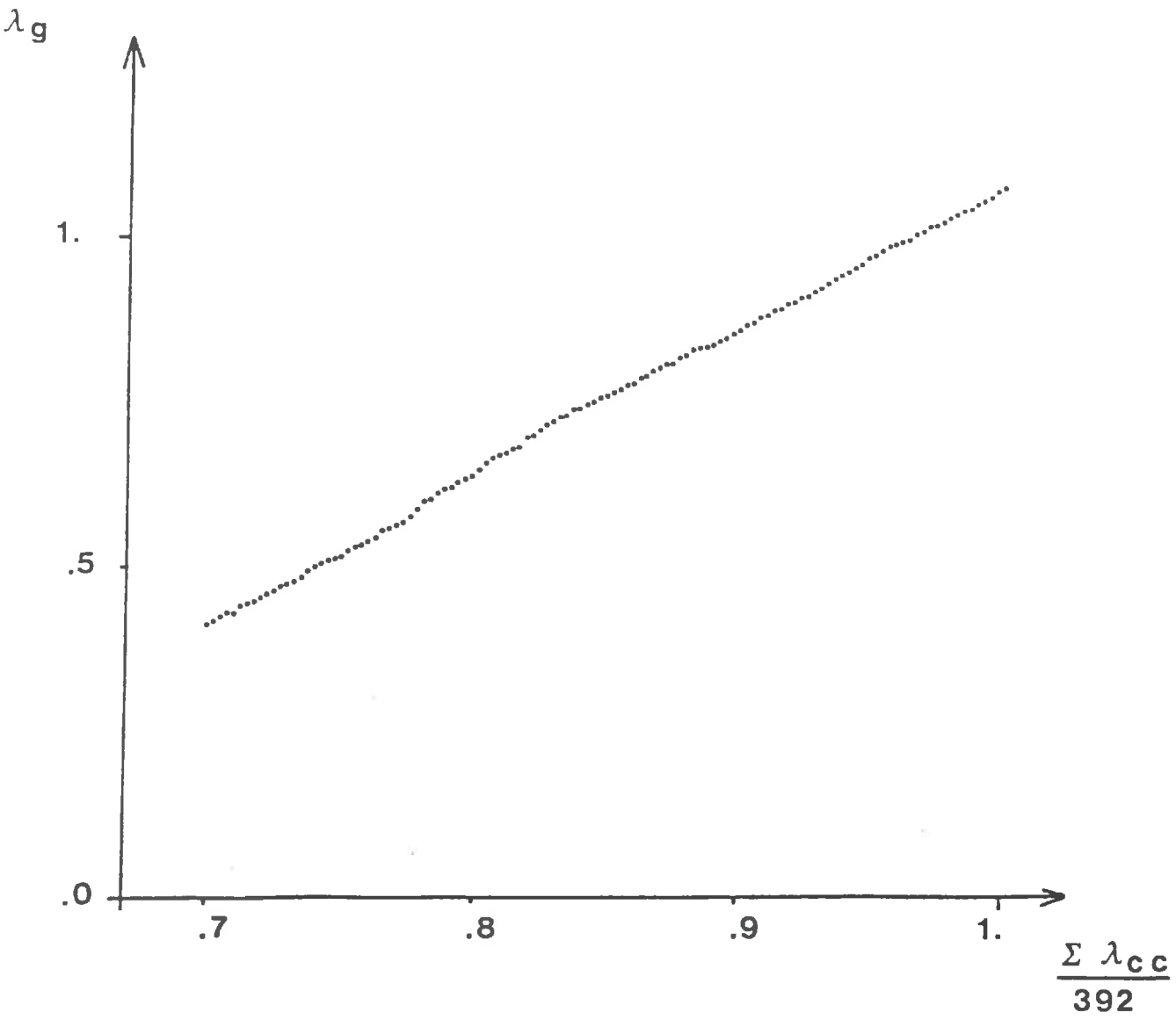


Figure 7 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 × 15) et à liaisons identique en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci : cas d'une élimination aléatoire de liaisons.

conductances continues en deçà de laquelle la conductance globale devient nulle est très variable d'une répétition à l'autre (16.33% à 52.81% de la somme des conductances initiales) (tab. 4). Il en est de même pour la somme des conductances bloquées (4.08% à 26.53% de la somme des conductances initiales) (tab. 4).
Néanmoins, on peut constater une variabilité beaucoup plus faible des résultats sur la somme des deux grandeurs précédentes (somme totale des conductances du réseau (tab. 4)). Cette somme a pour moyenne 48.98% et pour écart–type 5.90 (%). Cette valeur est très proche de l'abscisse pour laquelle la conductance globale du réseau serait nulle par extrapolation linéaire à partir de la moyenne des 20 traitements présentée à la figure 7. Une étude sur un réseau à grille 10 X 10 nous donne des résultats identiques sur 20 répétitions.
Ainsi, la liaison entre la conductance globale et la somme totale des conductances élémentaires du réseau semble linéaire sur tout le domaine décrit. L'aspect linéaire de la liaison entre la conductance globale et la somme des conductances continues ne serait alors valable que dans le domaine où le nombre de liaisons bloquées est négligeable.

β/Zéro de conductance globale et somme des conductances bloquées :

Les résultats présentés précédemment ont été obtenus sur un réseau de taille limitée. S'il est possible d'admettre que le début de la courbe moyenne est indépendant de la taille du réseau, il n'en est pas de même, *a priori*, pour des nombres élevés de liaisons éliminées, malgré l'aspect linéaire de la relation entre conductance globale et somme totale des conductances élémentaires du réseau.

Si les résultats précédents sont valables sur tout le domaine étudié et permettent l'extrapolation au zéro de conductance globale du réseau, on peut émettre les deux hypothèses suivantes à propos de réseaux de grande taille :

- la conductance globale du réseau devient nulle pour une valeur nulle de la somme des conductances continues ou très petite devant la somme initiale des conductances;
- le zéro de conductance globale sera alors atteint pour la somme totale des conductances bloquées égale ou légèrement inférieure, en fin de processus d'élimination aléatoire, à la somme totale des conductances élémentaires.

Dans ce cas, en fin de traitement d'élimination progressive de liaisons, on peut s'attendre à avoir une somme de conductances bloquées d'environ 50 % sur des réseaux à maillage carré de grande taille.

Numéro de répétition	Somme des conductances continues		Somme des conductances bloquées		Somme totale des conductances	
	Nombre	(%)	Nombre	(%)	Nombre	(%)
1	86	21.94	81	20.66	167	42.60
2	132	33.67	52	13.27	184	46.94
3	144	36.73	43	10.97	187	47.70
4	188	47.96	16	4.08	204	52.04
5	64	16.33	104	26.53	168	42.86
6	167	42.60	36	9.18	203	51.79
7	130	33.16	64	16.33	194	49.49
8	131	33.42	46	11.73	177	45.15
9	207	52.81	40	10.20	247	63.01
10	161	41.07	28	7.14	189	48.21

Tableau 4 : Situation d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 X 15) à l'instant où celui–ci devient isolant après élimination aléatoire de liaisons (10 répétitions).

Pour tester ceci, un réseau à maillage carré et à grille carrée, d'une largeur de 50 noeuds, a été utilisée. Cinq suivis d'évolution progressive de la somme des conductances bloquées ont été réalisés en fonction de la somme totale des conductances du réseau. Nous présentons deux de ces suivis (fig. 8.a et 8.b). La fin du parcours est obtenue pour des valeurs de somme totale de conductances d'environ 47% et de somme des conductances bloquées d'environ 45% (tab. 5). La valeur de 50% trouvée précédemment ne semble donc pas aberrante au vu de ces résultats.

γ/Présentation des résultats sur les autres réseaux plans :

Le même type de travail de synthèse (courbe "moyenne" liant la conductance globale à la somme des conductances continues – évolution de la somme des conductances bloquées en fonction de la somme totale des conductances) a été réalisé sur deux autres types de réseaux :

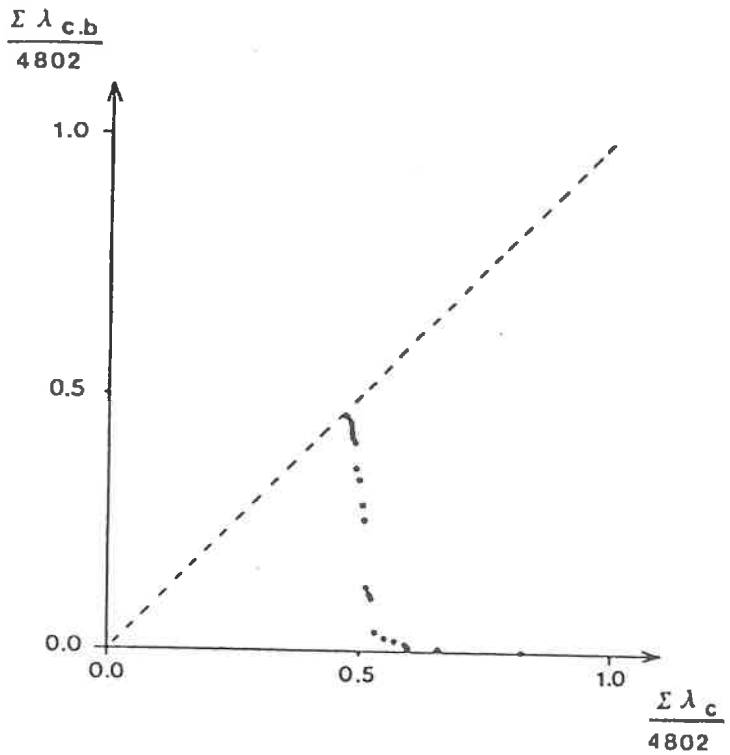
- réseau à maillage hexagonal (3 liaisons par noeud);
- réseau à maillage triangulaire (6 liaisons par noeud).

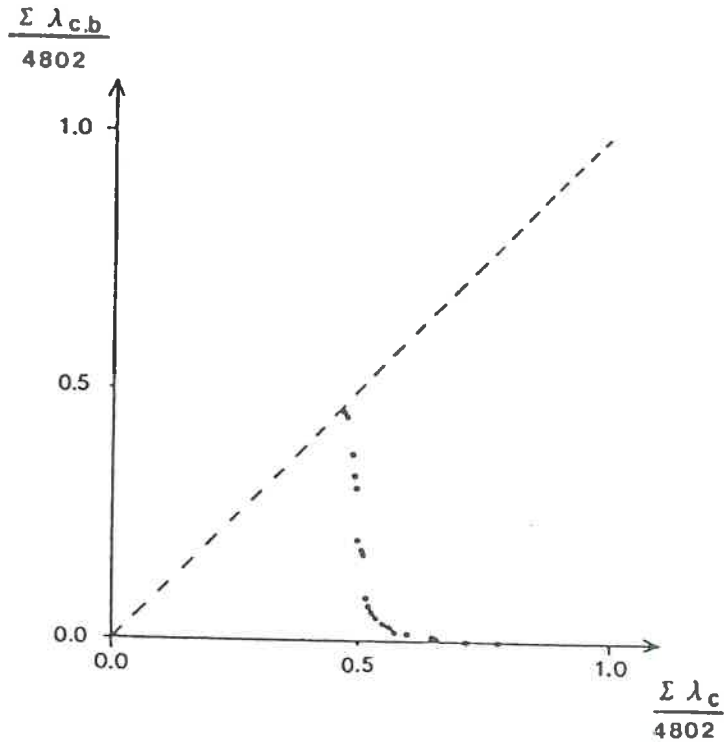
Deux tailles de grilles ont été utilisées à chaque fois pour répondre aux deux types de problèmes posés.

L'allure générale des courbes est identique (relation de type linéaire) (fig. 9 et 11). Les valeurs initiales sont très différentes mais leur comparaison n'aurait aucun sens. Les abscisses pour lesquelles les ordonnées à l'origine seraient nulles par extrapolation sont proches de 1/3 et 2/3 pour les réseaux à maillages triangulaire et hexagonal. Ces derniers résultats peuvent encore être rapprochés des valeurs de conductances bloquées en fin de traitement d'élimination progressive (fig. 10 et 12).

A.3.c)Traitements sur réseaux à conductances variables :

Tous ces traitements ont été réalisés sur réseau à maillage carré avec une grille 15 X 15.





Figures 8.a et 8.b : Exemples d'élimination aléatoire de liaisons sur réseau plan à maillage carré (grille 50 × 50) et à liaisons identiques : évolution de la somme des conductances continues du réseau en fonction de la somme totale des conductances de celui–ci.

Numéro de Répétition	Somme des conductances bloquées (%)	Somme totale des conductances (%)
1	46.23	47.29
2	45.52	46.73
3	46.17	47.40
4	44.79	45.94
5	44.36	46.04

Tableau 5 : Situation de 5 réseaux plans à maillages carrés (grilles 50 X 50) à proximité du blocage total des liaisons restantes.

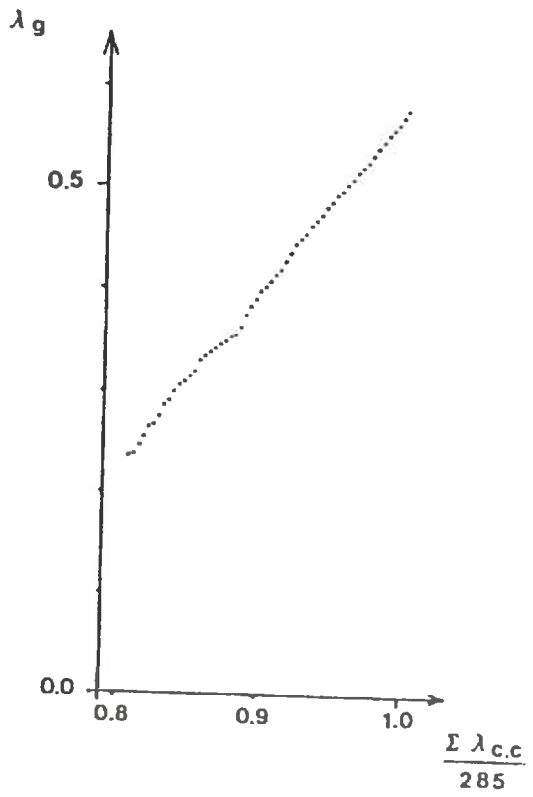


Figure 9 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage hexagonal (285 liaisons) et à liaisons identiques en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci.

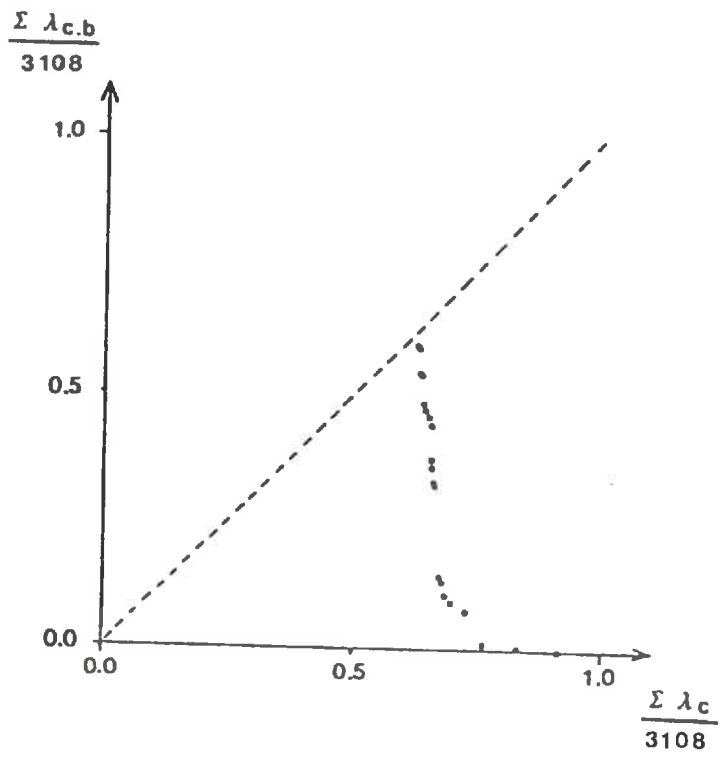


Figure 11 : Exemple d'élimination aléatoire de liaisons sur un réseau plan à maillage hexagonal (3108 liaisons) et à liaisons identiques : évolution de la somme des conductances continues du réseau en fonction de la somme totale des conductances de celui–ci.

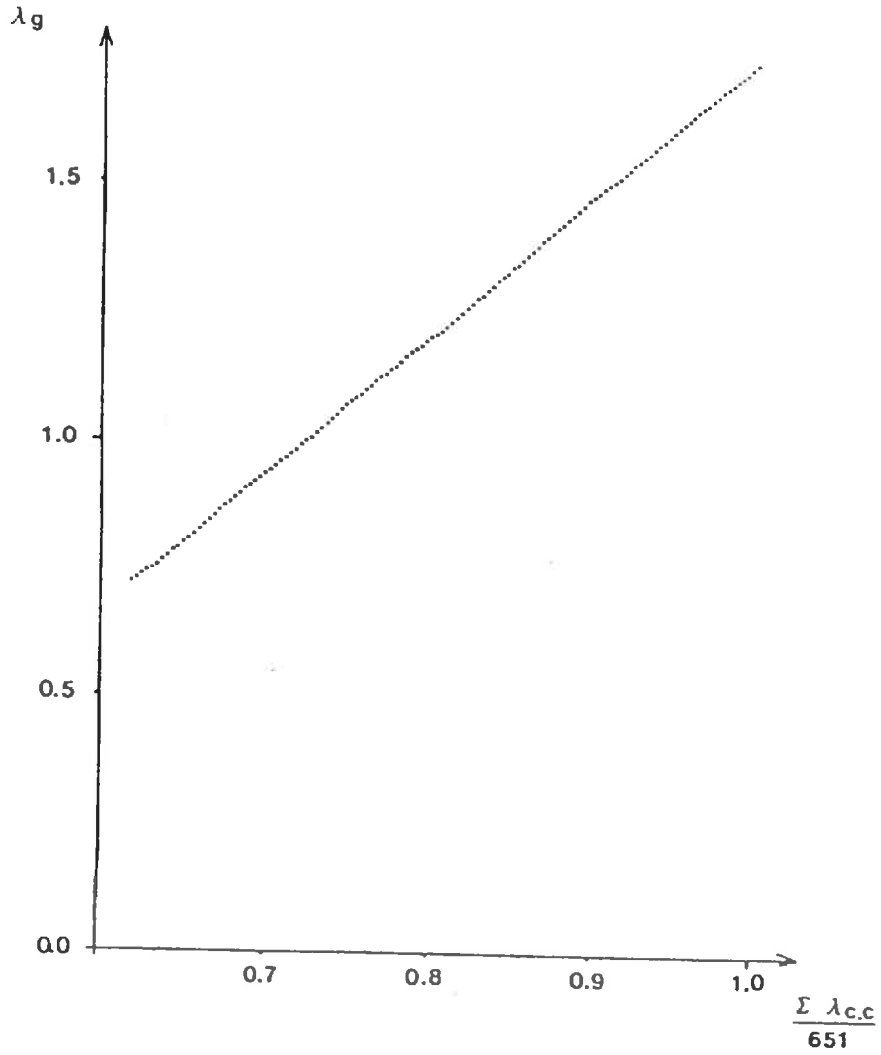


Figure 10 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage triangulaire (651 liaisons) et à liaisons identiques en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci.

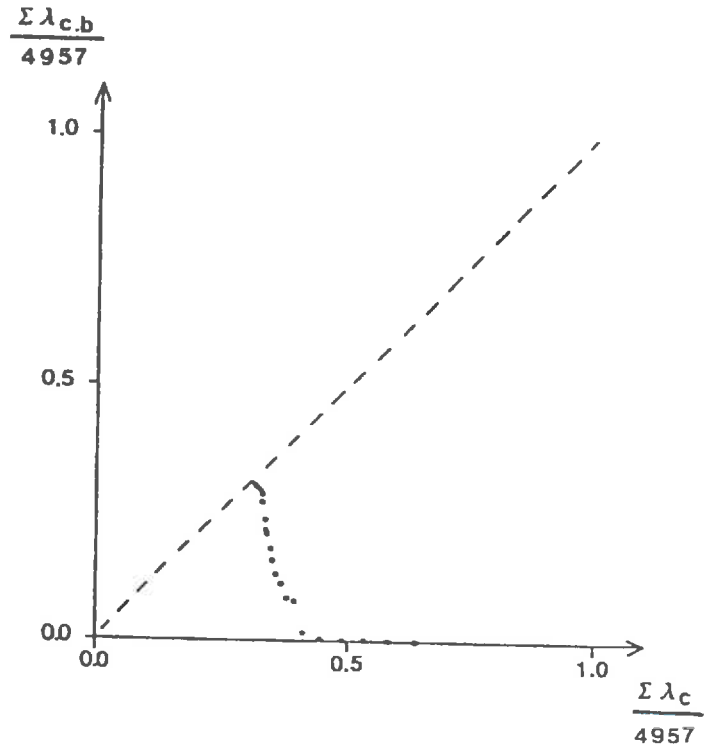


Figure 12 : Exemple d'élimination aléatoire de liaisons sur un réseau plan à maillage triangulaire (4957 liaisons) et à liaisons identiques : évolution de la somme des conductances continues du réseau en fonction de la somme totale des conductances de celui–ci.

α/Elimination aléatoire de liaisons :

20 traitements de 120 itérations ont été réalisés pour des liaisons de conductance suivant une loi normale $N(1,0.4^2)$. Les résultats ont tous été multipliés par un coefficient de façon à pouvoir les comparer à ceux obtenus sur réseau à conductance constante.

Pratiquement, la baisse relative de la conductance globale du réseau n'est que très légèrement plus rapide pour le début de l'élimination progressive des liaisons (fig. 13). Logiquement, on s'attend à trouver la conductance globale nulle pour la même somme de conductances élémentaires que dans le cas traité précédemment.

β/Elimination ordonnée de liaisons :

20 traitements de 120 itérations ont été réalisés pour des liaisons de conductances suivant une loi normale $N(1,\sigma^2)$, σ prenant les valeurs 0.1, 0.2 et 0.4 (fig. 14).
Les résultats ont tous été multipliés par un coefficient de façon à pouvoir les comparer à ceux obtenus avec des conductances toutes égales à 1.

Pratiquement, l'élimination ordonnée de liaisons a un effet plus marqué en début d'élimination progressive : ce phénomène est d'autant plus important que l'écart–type sur les conductances élémentaires est important. En début de traitement d'élimination, le phénomène semble être de type linéaire.

Logiquement, c'est le nombre de liaisons éliminées qui détermine l'aspect nul ou non nul de la conductance globale du réseau. En supposant d'après les résultats antérieurs qu'il faille éliminer 50% des liaisons pour avoir une conductance globale nulle, on peut calculer la valeur correspondante en terme de somme de conductances élémentaires.

$$\left[\lambda_{cb}\right]_{\lambda_g=0} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_1^{+\infty} e^{-\frac{(x-1)^2}{2\sigma^2}} dx \qquad (9)$$

On arrive ainsi à :

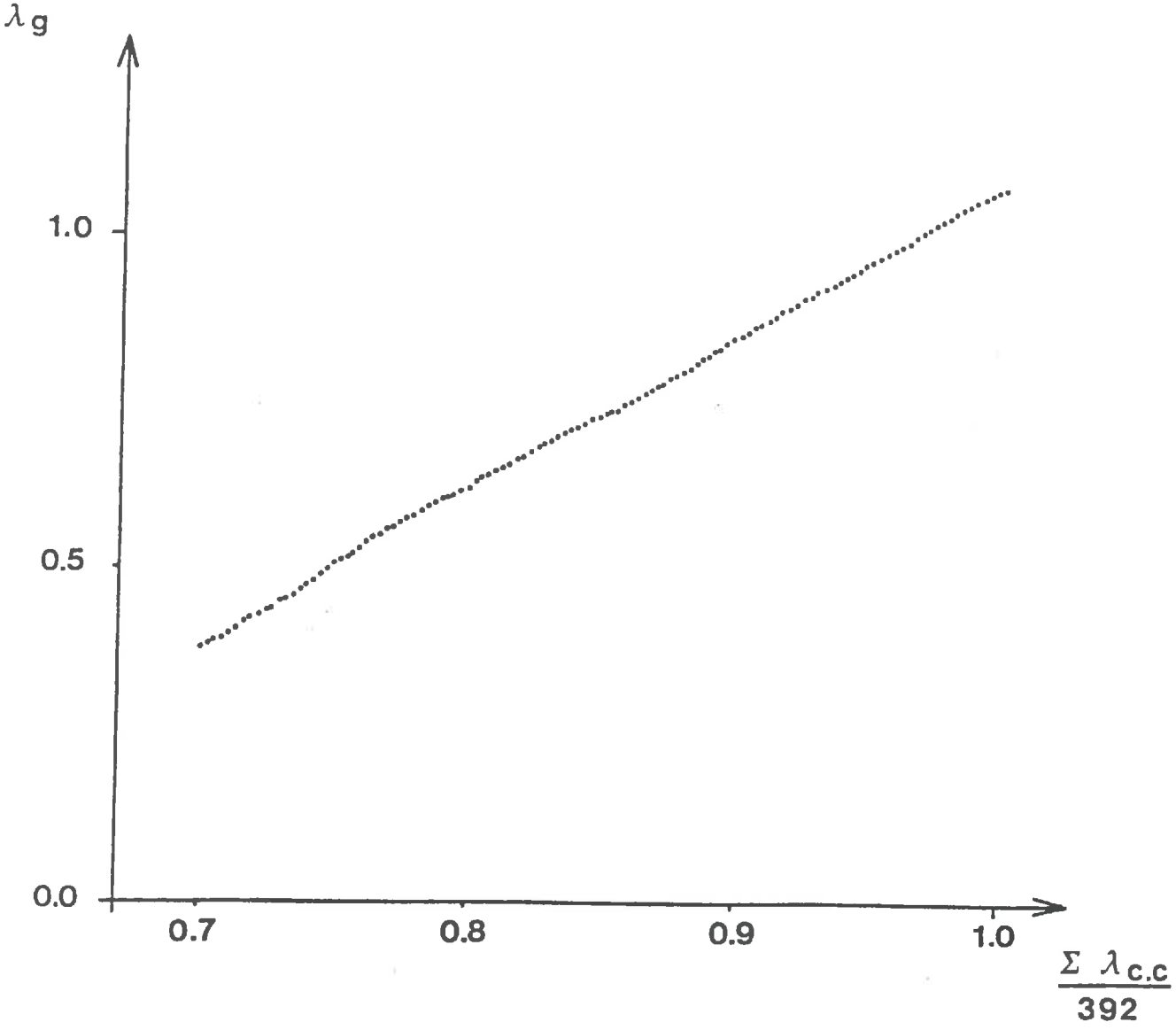


Figure 13 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 × 15) et à liaisons suivant une loi normale $N(1,0.4^2)$ en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci : cas d'une élimination aléatoire de liaisons.
(La conductance globale est multipliée par un coefficient correcteur constant de sorte que, en absence de liaisons éliminées, celle–ci soit égale à la conductance globale du même réseau à liaisons identiques).

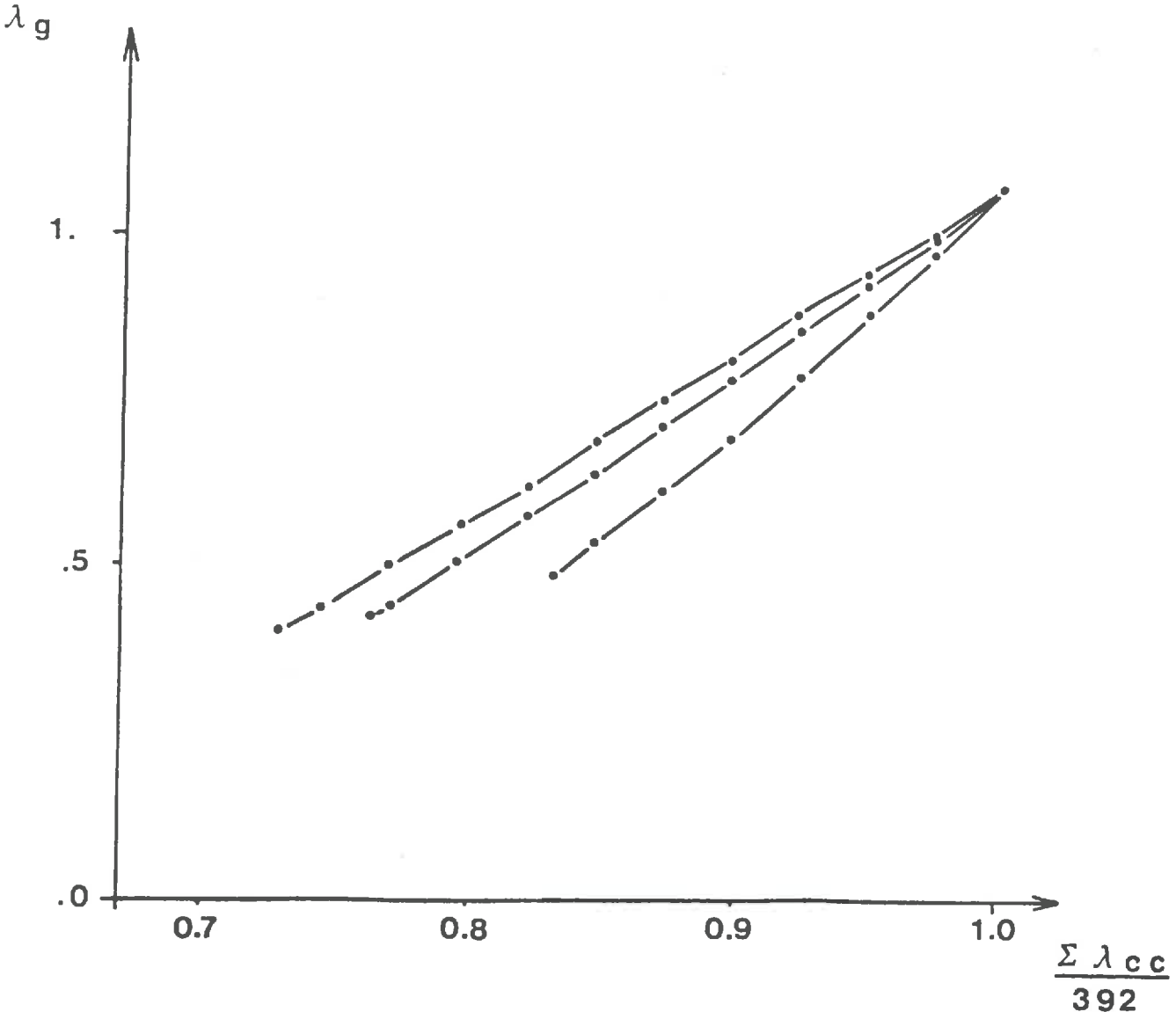


Figure 14 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 × 15) et à liaisons suivant une loi normale $N(1,\sigma^2)$ en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci : cas d'une élimination ordonnée de liaisons. σ prend les valeurs 0.1, 0.2 et 0.4.
(La conductance globale est multipliée par un coefficient correcteur constant de sorte que, en absence de liaisons éliminées, celle–ci soit égale à la conductance globale du même réseau à liaisons identiques).

$$\left[\lambda_{cb}\right]_{\lambda_g=0} = 0.5 + \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \qquad (10)$$

Ainsi, pour les différentes valeurs de σ, on peut avoir une estimation de l'abscisse pour laquelle la conductance globale du réseau devient nulle. Ces abscisses, légèrement inférieures à celles que l'on obtiendrait par extrapolation linéaire, montrent l'aspect courbe de la liaison entre la conductance globale et la somme des conductances élémentaires.

A.3.d)Conclusion à l'étude des traitements de type évolutif sur réseaux :

La conclusion de cette étude est l'influence très marquée de l'élimination de liaisons sur la conductance globale d'un réseau. En effet, l'élimination de liaisons a un effet supérieur à la diminution de toutes les conductances du réseau pour une même somme de conductances élémentaires. Pratiquement, au niveau d'un sol, le blocage de pores lacunaires par gonflement de l'argile ou par des ménisques d'eau aura un effet plus marqué que l'unique diminution de la section de ces mêmes pores par gonflement de la phase argileuse. Ceci peut être d'autant plus vrai que l'élimination de la faculté à conduire d'un pore n'implique pas la disparition de la totalité de celui–ci.

A.4)Influence de l'anisotropie sur réseaux :

Peu de travaux concernent l'influence de l'anisotropie d'orientation des liaisons dans un réseau. On peut citer le travail de **CLERC** (1980) qui intéresse le domaine de la percolation et le travail très récent de **BEAR** *et al.* (1987). Le deuxième travail est beaucoup plus proche des préocupations de notre travail de thèse. Sa principale conclusion consiste à dire qu'en milieu anisotrope le rapport de la conductivité hydrique à la conductivité hydrique à saturation dépend de la direction considérée. Nous avons décidé d'étudier l'influence de l'anisotropie de manière différente. Nos traitements sont originaux à deux points de vue :

- d'une part, on est amené à définir un indice d'anisotropie; **BEAR** *et al.* (1987) n'ont pas utilisé ce type de grandeur (**CLERC** (1980) avait déjà utilisé un indice d'anisotropie avec une définition différente de celle que nous donnerons ci–dessous);
- d'autre part, on ne s'intéresse pas aux variations par rapport à la

conductance du réseau en absence d'élimination de liaisons mais aux variations par rapport à un réseau isotrope ayant le même nombre de liaisons par noeud: ces variations sont mises en relation avec notre indice d'anisotropie.

Pour ceci, des traitements ont été réalisés sur un réseau plan à maillage carré ayant une largeur de 15 noeuds (fig. 4.a). Le degré d'anisotropie du réseau est alors évalué à l'aide d'un critère d'anisotropie défini comme le rapport :

$$I_a = \frac{\text{Nombre de liaisons dans le sens du flux moyen}}{\text{Nombre total de liaisons restantes du réseau}} \qquad (11)$$

Un critère de 0.5 correspond donc à un réseau isotrope. Un critère inférieur correspond à un réseau ayant plus de liaisons orthogonales à la direction du flux global que de liaisons parallèles à cette dernière. **CLERC** (1980) avait déja utilisé un indice d'anisotropie défini de manière différente.

A.4.a)Traitements évolutifs et résultats bruts :

Les liaisons du réseau initial ont des valeurs de conductances constantes et égales à 1. L'anisotropie est crée progressivement par l'élimination de liaisons suivant un processus aléatoire de probabilité différente suivant que leur orientation est parallèle ou perpendiculaire au sens du flux moyen. (Ce type de traitement peut d'une certaine façon schématiser certains processus observés au champ : **McCORD** *et al.* (1988) font remarquer que la conductivité hydrique d'un sol est un paramètre dont l'anisotropie s'accentue avec le désechement du sol).
Une valeur de probabilité correspondant au choix de la direction d'une liaison à éliminer est définie pour chaque traitement. Ainsi, le processus d'élimination progressive des liaisons du réseau se fait en deux temps pour chaque élimination :

- dans un premier temps, on se définit la direction d'une liaison à éliminer par tirage d'un nombre pseudo–aléatoire compris entre 0 et 1 et comparaison à un seuil de probabilité défini précédemment;
- dans un deuxième temps, on choisit de manière aléatoire une liaison à éliminer parmi les liaisons restantes répondant au critère de direction choisi à l'étape précédente.

Ainsi, pour chaque valeur de probabilité définissant la nature du traitement réalisé, 20 séries évolutives sont réalisées avec élimination de 119 liaisons sur les 392 initialement présentes. 11 valeurs de probabilités sont testées : elles s'étalent entre 0 et 1.0 par pas de 0.1.
En fin de traitement évolutif, le critère d'anisotropie défini dans l'introduction prend des valeurs comprises entre 0.28 et 0.72 (fig. 15).

A.4.b) Degré d'anisotropie et conductance globale :

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté des résultats ou deux facteurs variaient simultanément au niveau de chaque courbe de la figure 15 : le nombre de liaisons du réseau et le degré d'anisotropie de celui–ci. Ces résultats correspondent à une vision dynamique du problème lié à l'anisotropie d'un réseau. Nous nous proposons maintenant de réutiliser les résultats précédents de manière à disjoindre les deux paramètres explicatifs.

Pour ceci, nous avons repris les données à 3 stades d'élimination de liaisons du réseau correspondant à 50, 90 et 119 liaisons éliminées soit un nombre moyen de liaisons par noeud de 3.04, 2.68 et 2.43. Nous étudions les variations relatives de la conductance globale en fonction de la valeur du critère d'anisotropie retenu : les valeurs de la conductance globale sont rapportées à la valeur correspondant au réseau ayant un critère d'anisotropie de 0.5 (absence de direction privilégiée) et ayant le même nombre de liaisons éliminées.

Les résultats (fig. 16) suggèrent l'indépendance de la réponse, en variations relatives, de la conductance globale d'un réseau au nombre moyen de liaisons par noeud du réseau. Cette hypothèse est à prendre avec réserves, vue l'étroite gamme étudiée de nombres moyens de liaisons par noeud des réseaux. Dans
Ces mêmes résultats montrent que l'existence d'une éventuelle anisotropie peut avoir des conséquences très importantes sur la valeur de la conductance globale d'un réseau. Ainsi, pour un critère d'anisotropie de 0.25, on divise la conductance globale d'un réseau isotrope par plus de 2.0. Réciproquement, pour un critère d'anisotropie de 0.75, on multiplie cette conductance par un coefficient légèrement inférieur à 3.0.

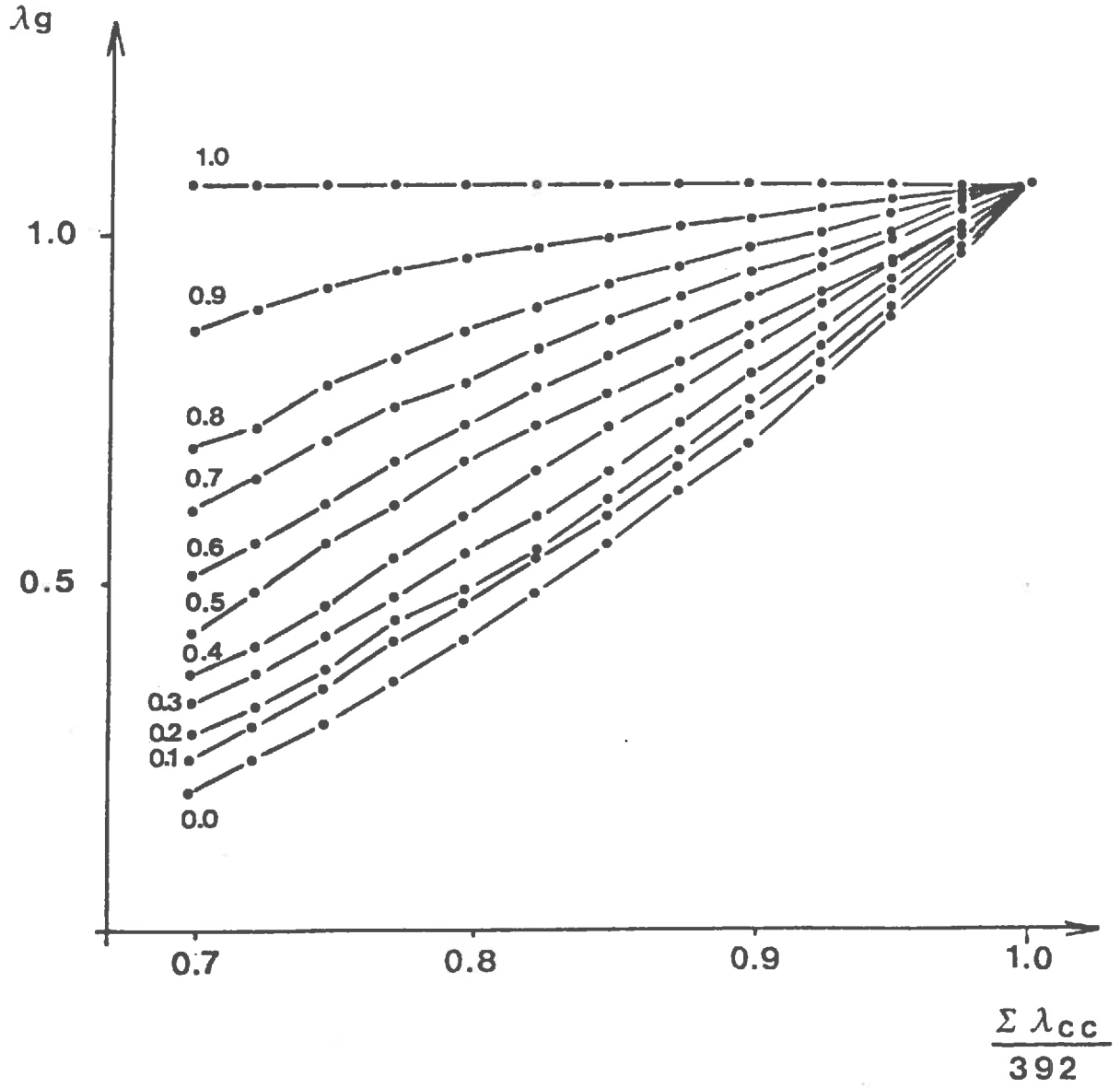


Figure 15 : Evolution de la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré grille (15 × 15) et à liaisons identiques en fonction de la somme des conductances continues de celui–ci pour différentes probabilités d'élimination de liaisons dans la directin perpendiculaire au gradient moyen de concentration.

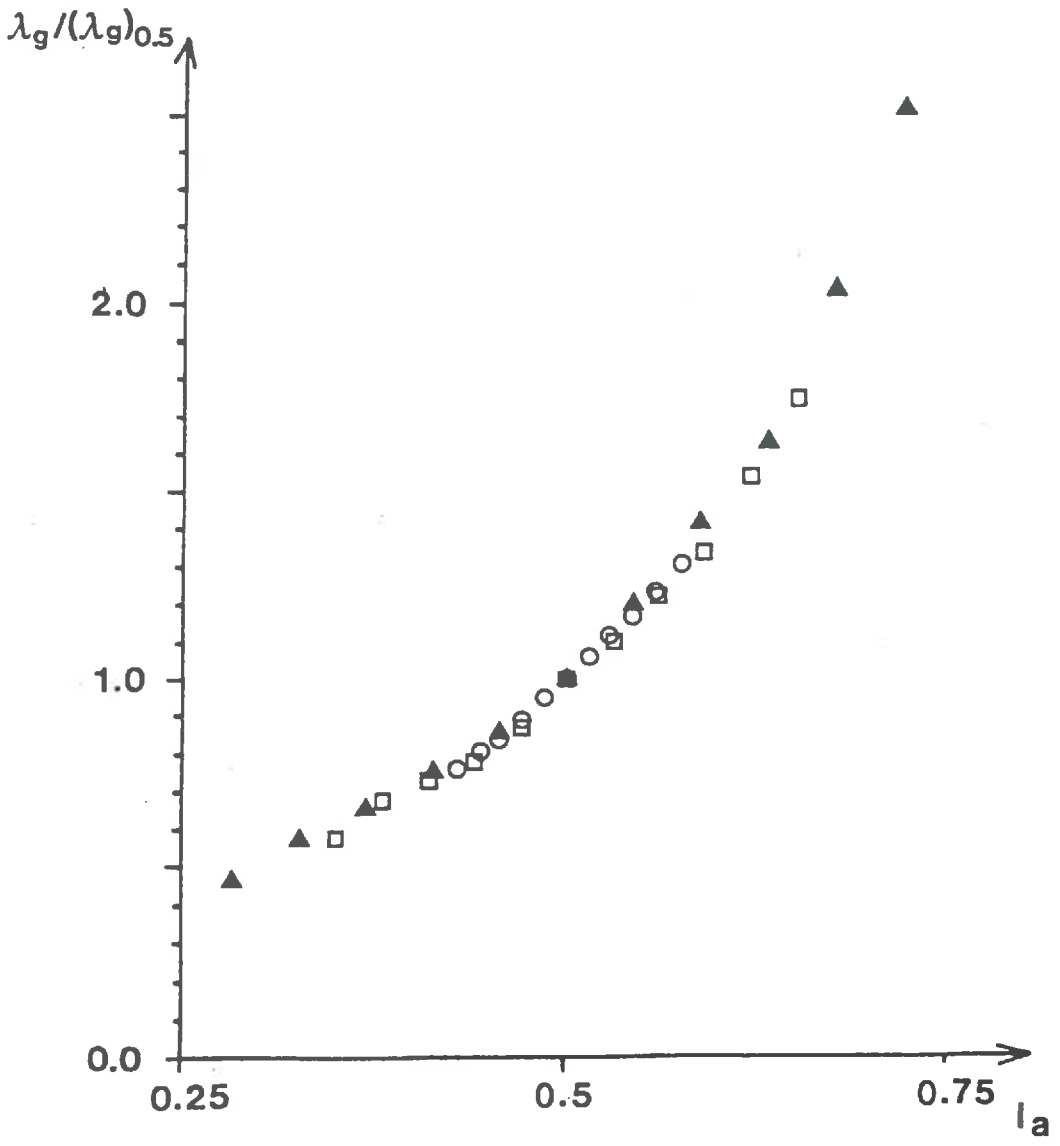


Figure 16 : Influence de l'indice d'anisotropie sur la variation relative de la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré (grille 15 × 15) et à liaisons identiques en référence à un processus d'élimination isotrope :

○ : élimination de 50 liaisons;
□ : élimination de 90 liaisons;
▲ : élimination de 119 liaisons.

A.4.c)Conclusion à l'étude de l'influence du facteur anisotropie :

On admet l'isotropie d'organisation du milieu lacunaire. En réalité, il s'avère que, pour des sols à teneurs élevée en argile, l'orientation des lacunes se fait préférentiellement dans des directions liées aux conditions de première dessiccation (remettant en cause, d'une certaine manière le concept même d'arrangement textural). Ainsi, les lacunes ont une orientation préférentielle perpendiculaire à la direction du flux moyen d'eau au cours de la première dessicc
ation. Si l'isotropie peut être considérée comme acquise sur les sols à taux d'argile peu élevés, elle ne l'est plus sur les autres sols et les résultats peuvent s'en trouver difficiles à interpréter.

A.5)Influence des corrélations spatiales entre liaisons d'un réseau :

Deux types de corrélations spatiales peuvent être impliquées dans le fonctionnement diffusif d'un réseau : des corrélations spatiales sur les dimensions des liaisons (et donc éventuellement sur leur conductance) et des corrélations sur les phénomènes de blocage des liaisons. Par ailleurs, ces deux phénomènes peuvent être indépendants ou corrélés spatialement. Nous nous proposons d'aborder, dans la suite de ce paragraphe, l'influence de ces deux aspects (pris séparément) sur le fonctionnement de type diffusif d'un réseau.
A notre connaissance, l'influence de corrélations spatiales n'a été abordé que par **KIRKPATRICK** (1973) : celui–ci a décrit l'évolution de la conductance d'un réseau 3–D à maillage cubique lorsque le processus d'élimination de liaisons se faisait avec un schéma de corrélation spatiale. A côté de son travail, on parle de corrélations spatiales pour des réseaux de liaisons où certains sîtes (et les liaisons en partant) ont été éliminés dans une phase initiale : cette dernière définition ne correspond pas au phénomène qui nous importe.
En conclusion, l'influence de corrélations dans la distribution spatiale des conductances des liaisons semble ne jamais avoir été abordé et l'influence de corrélations spatiales dans les phénomènes de blocages de liaisons l'ont été de façon très partielles.
Aussi, présentons nous quelques travaux que nous avons réalisés dans cette thèse.

Nous nous limitons à des schémas sphérique et exponentiel de corrélations spatiales. Le processus de génération des valeurs de conductances nous donne des distributions spatiales telles que :

– il y a symétrie de distribution spatiale des conductances de faibles valeurs et

de fortes valeurs:

– les conductances de valeurs élevées (ou faibles) s'amassent en paquets circulaires irréguliers (ou de type amibe). Les figures 17.a, 17.b, 17.c et 17.d en sont une illustration.

Pratiquement, pour effectuer ces traitements, nous avons utilisé des réseaux plans à maillage carré ayant une grille 47 X 47 (utilisation d'un ordinateur plus puissant que pour les traitements précédents). La porté maximale que nous avons utilisée correspond à 5 fois la longueur d'une liaison du réseau, en raison du caractère variable des résultats auxquels on pourrait s'attendre au delà.

A.5.a)Influence de corrélations spatiales dans la distribution des conductances :

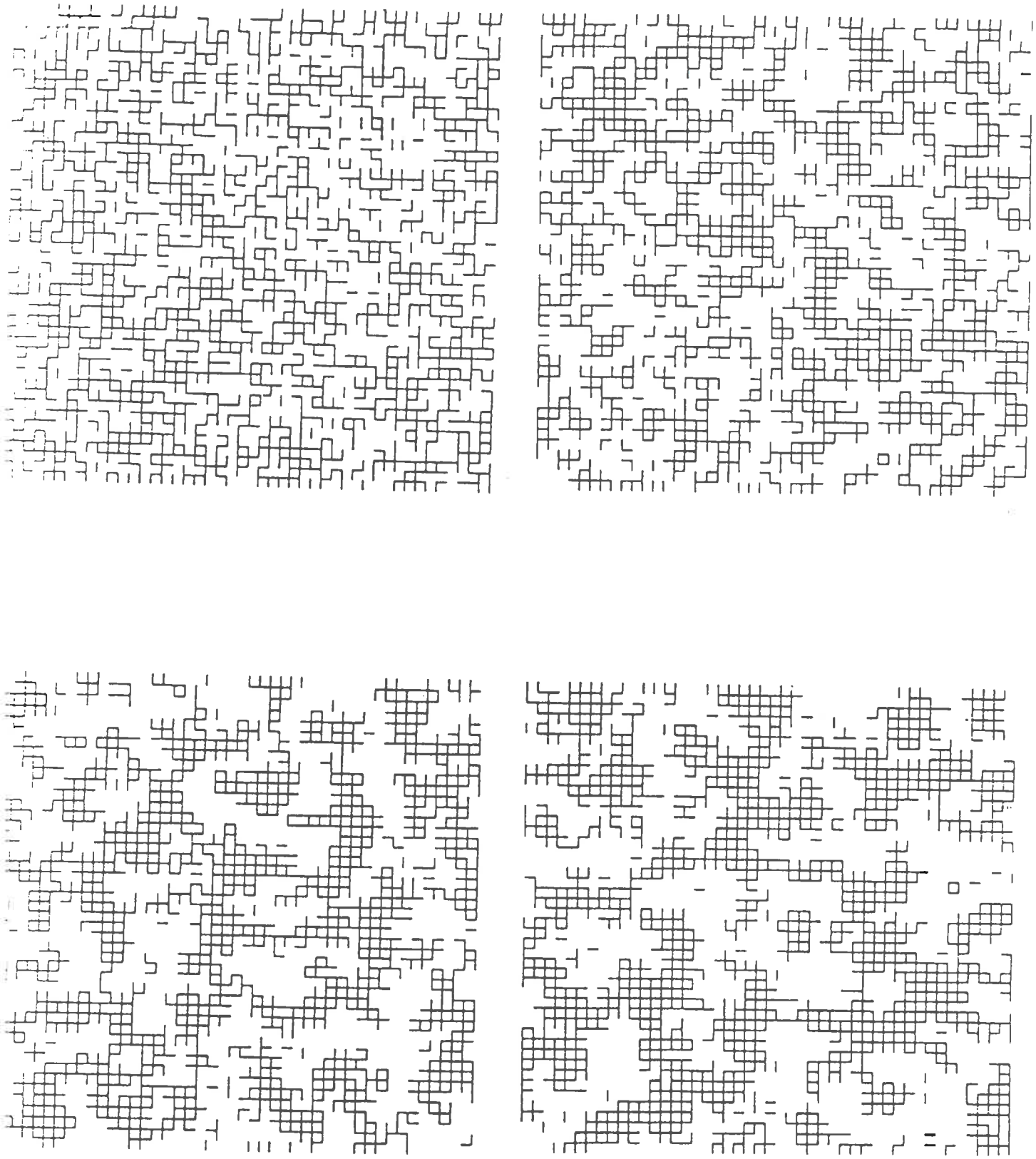
Pour cette étude nous avons généré des valeurs de conductances suivant une loi normale $N(1,0.4^2)$. Ces valeurs sont corrélées spatialement suivant un schéma sphérique et nous étudions l'influence de la portée sur la conductance globale du réseau.

Les résultats sont présentés au tableau 6. Ils nous montrent que l'ajout de corrélations spatiales sur les valeurs des conductances des liaisons n'a pas d'influence sur la conductance globale du réseau.

A.5.b)Influence de corrélations spatiales dans les blocages de pores :

Dans ce paragraphe, nous nous sommes limités à l'étude du pourcentage de liaisons du réseau à éliminer pour atteindre le zéro de conductance globale. Cette étude à été réalisée avec un schéma sphérique de corrélations spatiales et, de façon succinte, avec un schéma exponentiel. Par ailleurs, nous avons repris un schéma de corrélations spatiales proposé par **KIRKPATRICK** (1973). Dans ce dernier cas, il existe de fortes corrélations dans les phénomènes de bloquage de deux liaisons ayant un noeud en commun et absence de corrélations au delà.

Les résultats sont présentés aux tableaux 7.a et 7.b. Dans tous les cas étudiés, l'existence de corrélations spatiales n'a pas d'influence sur ceux–ci. Ces résultats sont en contradiction avec les résultats de **KIRKPATRICK** (1973). Néanmoins, les résultats ont



Figures 17.a, 17.b, 17.c et 17.d : Réseaux plans à maillages carrés et à grille 47 × 47 ayant subi un processus d'élimination aléatoire d'environ 50% des liaisons initialement présentes selon un schéma sphérique de corrélations spatiales pour différentes portées (0, 2, 3 et 4 longueurs d'une liaison des réseaux).

Portée	0	2	3	4	5
Moyenne	.9301	.9286	.9199	.9206	.9177
E. Type	.0111	.0074	.0129	.0166	.0177

Tableau 6 : Influence de la portée sur la conductance globale d'un réseau plan à maillage carré et à grille 47 X 47 pour un schéma sphérique de corrélations spatiales entre les valeurs des conductances des liaisons du réseau.
La portée est exprimée en longueurs d'une liaison du réseau; les conductances des liaisons suivent une loi normale $N(1,0.4^2)$.

Portée	0	2	3	4	5
Moyenne	2087	2088	2031	2117	2057
E. Type	139	177	193	176	220

Tableau 7.a : Influence de la portée sur le nombre de liaisons restantes au seuil du zéro de conductance globale d'un réseau plan à maillage carré et à grille 47 X 47 pour un schéma sphérique de corrélation spatiale dans les phénomènes de blocage de liaisons du réseau.
La portée est exprimée en longueurs d'une liaison du réseau; les conductances des liaisons suivent une loi normale $N(1,0.4^2)$.

Schéma	Exponentiel (Portée équiv.=5)	modèle de KIRKPATRICK
Moyenne	2328	2068
E. Type	424	97

Tableau 7.b : Influence du schéma de corrélation spatiale sur le nombre de liaisons restantes au seuil du zéro de conductance globale d'un réseau plan à maillage carré et à grille 47 X 47 dans les phénomènes de blocage de liaisons du réseau.
Dans le schéma exponentiel, la portée est exprimée en longueurs d'une liaison du réseau et les conductances suivent une loi normale $N(1,0.4^2)$.

été obtenus par ce dernier sur un réseau 3–D à maillage cubique avec une grille 25 X 25 X 25. Il est possible que ses constatations soient liées à la taille de la grille et non aux corrélations spatiales qu'il a généré : en raison des fortes corrélations spatiales entre deux liaisons voisines, son réseau doit avoir un comportement proche d'un réseau 12 X 12 X 12 vis à vis des réponses au facteur d'échelle. Néanmoins, d'autres explications peuvent être avancées :

- nombre de liaisons par noeud du réseau;
- distinction entre réseaux plans et 3–D.

A.5.c)Conclusion à l'étude de l'influence de corrélations spatiales :

Dans son état actuel, notre étude est incomplète car le paramètre "portée" est un paramètre trop global pour décrire tous les cas de figures possibles. *A priori*, nous avons envie de distinguer deux cas de figures pouvant correspondre à des variables géostatistiques globales identiques :

- les corrélations spatiales sont telles que les conductances de valeurs fortes (ou faibles) se regroupent en amas de type amibes; ce cas correspond à nos traitements;
- les corrélations spatiales se manifestent par une disposition disymétrique des valeurs de conductances tout en respectant l'isotropie globale du réseau; ce cas de figure pourrait s'illustrer, par exemple, par une disposition des conductances de valeurs élevées selon un ensemble de droites poissoniennes : dans ce dernier cas, nous aurions une disposition proche de celle de deux réseaux emboités.

Aussi, malgré les conclusions pratiques de notre travail, nous admettons que certains schémas de corrélations spatiales peuvent aboutir à des modifications importantes du comportement conducteur d'un réseau, plus spécifiquement en ce qui concerne le nombre de liaisons à éliminer pour atteindre le zéro de conductance globale.
A l'avenir, ce travail pourrait être approfondi avec d'autre modes de corrélations spatiales et éventuellement utilisation de réseaux 3–D.

B)Caractéristiques de fonctionnement liées à la forme des pores réseau lacunaire :

L'espace poral lacunaire d'un sol n'est pas assimilable à un réseau de capillaires pour

des raisons géométriques (chapitre I). Il en est de même pour les autres milieux poreux (**WARDLAW** *et al.*,1976; **PAYATAKES** *et al.*,1977; **LENORMAND**,1981; **KOPLIK**,1982; **NEIMARK**,1983; **CHATZIS** *et al.*,1985) : il semble que celui–ci puisse être souvent assimilé à un réseau irrégulier de pores dont les zones de rétrécissement se trouvent à des distances intermédiaires des différents noeuds du réseau.
Néanmoins, peu de gens se sont intéressés à la prise en compte de la géométrie locale d'un milieu poreux vis–à–vis de ses propriétés de transfert (**KOPLIK**,1982; **PAYATAKES** *et al.*,1977). **KOPLIK** (1982) assimile l'espace poral des milieux qu'il étudie à un ensemble de disques reliés entre eux par des bandes de diamètre constant : il travaille essentiellement en deux dimensions. **PAYATAKES** *et al.* (1977) assimilent l'espace poral des milieux qu'ils étudient à la juxtaposition de liaisons de profil sinusoïdal : ils travaillent en 2 et 3 dimensions.
Ainsi, aucune étude ne s'est intéressée spécifiquement à l'influence de plusieurs formes de pores sur un processus de transfert. De plus, les études ayant tenu compte de l'aspect non constant des sections des liaisons se sont intéressées à des processus exclusivement convectifs : les conclusions de ces études ne sont pas transposables aux transferts de gaz par diffusion. Aussi, dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une étude sur l'influence de différentes formes géométriques sur le processus de diffusion gazeuse. La schématisation de l'espace poral, nécéssitée pour cette étude, nous amène à étudier par la suite l'influence des contacts entre liaisons sur le processus de diffusion.

B.1)<u>Influence de la forme des pores :</u>

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, nous admettons que les liaisons du réseau lacunaire sont des conduites de formes quelconques dont les valeurs de sections, perpendiculaires à l'axe (hypothétique) de la conduite, vont en s'accroissant à partir d'une zone intermédiaire jusqu'aux deux extrémités de la liaison.

Eliminons temporairement la notion de contact non ponctuel entre liaisons d'un réseau et donc la difficulté à définir de façon stricte la limite entre différentes liaisons. Une liaison peut alors être caractérisée par une longueur L, son volume V et sa section moyenne S (= V / L). Pour une différence de concentration ΔC entre ses deux extrémités, le débit Q traversant un cylindre de même longueur et de même volume est :

$$Q = -D_0 \, S \frac{\Delta C}{L} \tag{12}$$

Par analogie avec la formule précédente, le débit traversant la liaison peut s'écrire :

$$Q = -D_0 \, f \left[S \frac{\Delta C}{L} \right] \tag{13}$$

f est le coefficient de forme. Il correspond au coefficient correcteur permettant de passer du débit traversant un cylindre parfait de longueur L et de volume V au débit d'une liaison de même longueur et de même volume. Nous admettons que f est toujours inférieur ou égal à 1.0.

Nous nous proposons d'étudier dans ce paragraphe les valeurs que peut prendre ce coefficient. Dans un premier temps, nous proposons un modèle géométrique de pore et le coefficient de forme que l'on peut lui associer sous hypothèse (**CURRIE**,1960). Puis nous montrerons sur un exemple très contrasté par rapport à la forme précédente que ce calcul n'entraîne pas de résultats aberrants. Cette constatation nous amène alors à approfondir notre étude dans deux directions :

- étude de l'influence de l'hypothèse nécessaire au calcul sur la validité des résultats;
- étude de l'influence du type de forme.

Ces deux derniers aspects seront abordés numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis.

B.1.a)<u>Modèle de pore et coefficient de forme associé (CURRIE,1960b) :</u>

Nous nous proposons d'étudier un modèle de pore à symétrie axiale et à variations sinusoïdales de section :

$$S(l) = S_0 + \frac{\Delta S}{2} \sin\left[\left(\frac{l}{L} 2\pi\right) + \frac{\pi}{2}\right] \tag{14}$$

S_0 est la section moyenne de la conduite et ΔS la variation entre les sections maximale et minimale de celle–ci.

Pour pouvoir calculer la conductance globale de cette conduite, nous posons une hypothèse : les surfaces d'isoconcentrations à l'intérieur de cette conduite sont des plans perpendiculaires à l'axe de celle–ci.
Le calcul est alors effectué en utilisant le concept d'impédance :

$$I_c = 1/\lambda_c \tag{15}$$

Vue l'hypothèse faite précédemment, il est possible d'écrire celle–ci sous la forme :

$$I_c = \int_0^L \frac{dl}{D_0\ S(l)} = \frac{1}{D_0} \int_0^L \frac{dl}{S(l)} \tag{16}$$

Le détail des calculs, non disponible dans l'article de **CURRIE** (1960b), est présenté à l'annexe II. Finalement, on aboutit à :

$$I_c = \frac{1}{D_0} \frac{L}{\sqrt{(S_0 - \Delta S/2)(S_0 + \Delta S/2)}} \tag{17}$$

Le coefficient de forme peut donc s'écrire :

$$f = \frac{1}{I_c} \frac{L}{D_0\ S_0} \tag{18}$$

soit :

$$f = \frac{\sqrt{(S_0 - \Delta S/2)(S_0 + \Delta S/2)}}{S_0} \tag{19}$$

En posant $S_{max} = S_0 + \Delta S/2$ et $S_{min} = S_0 - \Delta S/2$, on a :

$$f = \frac{\sqrt{S_{max}/S_{min}}}{1/2 + \left[S_{max}/(2\ S_{min})\right]} \tag{20}$$

Pour le modèle défini précédemment, cette écriture est strictement équivalente à la précédente. Dans d'autres cas, elle ne l'est plus car $(S_{max} + S_{min})/2$ peut être différent de la section moyenne d'un pore. Nous avons opté pour ce type d'écriture car il donne de meilleurs résultats dans l'exemple traité au paragraphe suivant.

Concrètement, nous présentons les valeurs prises par f pour différents rapports Smax/Smin (tab. 8).

B.1.b)Premier critère de validation : application à des réseaux cubiques parfaits de sphères (fig. 18.a et 18.b) :

Pour cette application, on suppose le flux moyen parallèle à l'un des axes du réseau. Il est alors possible d'appréhender le coefficient de forme à l'aide de trois méthodes différentes.

***α*/Utilisation du modèle présenté par CURRIE :**

Dans le cas de sphères de rayon R, on a :

$$S_{max} = 4\ R^2 \tag{21.a}$$

$$S_{min} = (4 - \pi)\ R^2 \tag{21.b}$$

On en déduit :

$$S_{max}/S_{min} = 4.66 \tag{22}$$

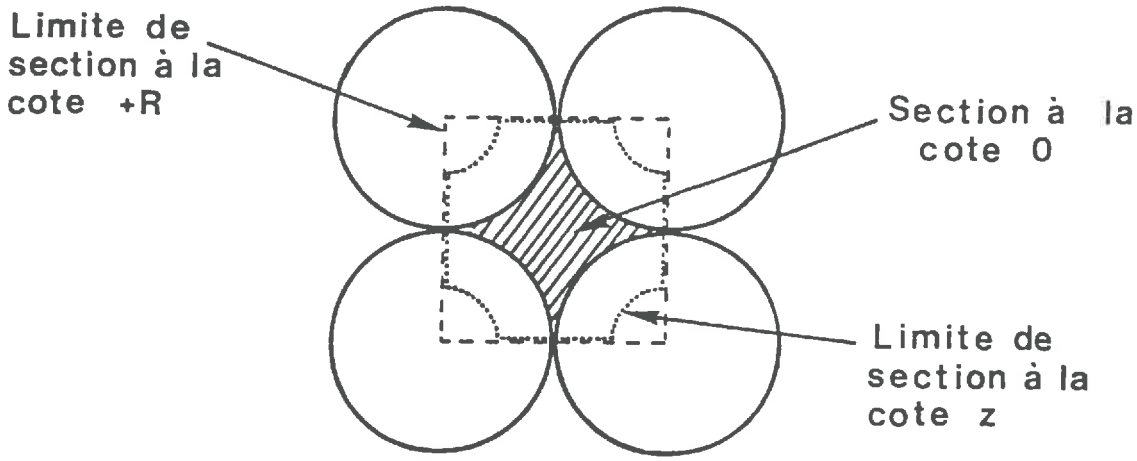
Le coefficient f est alors égal à 0.763, d'où une valeur de D_a/D_0 égale à 0.363.

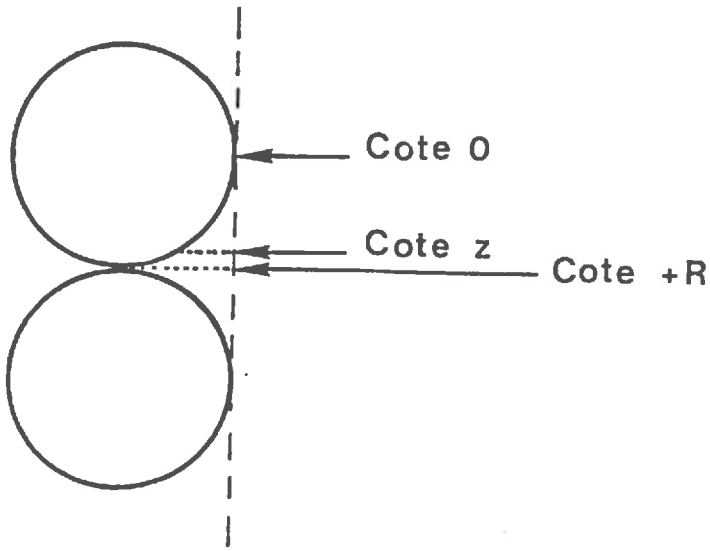
***β*/Calcul du coefficient f :**

Il est possible de calculer f dans le cas d'un tel arrangement de manière analogue au calcul mené au paragraphe (B.1.a). En utilisant la même hypothèse sur les surfaces

S_{max}/S_{min}	f
1.0	1.000
1.5	0.980
2.0	0.943
2.5	0.904
5.0	0.745
10.0	0.575
50.0	0.277
100.0	0.198

Tableau 8 : Influence du rapport "Section maximale / Section minimale" sur le coefficient de forme estimé par la formule de **CURRIE** (1960b).





Figures 18.a et 18.b : Espace poral ménagé entre un arrangement cubique de sphères :
a/ vue de dessus;
b/ vue de profil.

d'isoconcentration, on peut écrire :

$$I_c = \int_{-R}^{+R} \frac{dl}{R^2\ (4 - \pi) + l^2\ (\pi)} \tag{23}$$

Le détail du calcul est présenté à l'annexe III.3. Finalement, on arrive à :

$$I_c = 1.326 \frac{1}{D_0\ R} \tag{24}$$

La longueur d'une conduite est 2R, son volume $(8\ (4/3)\pi)R^3$. La section du cylindre équivalent est donc 1.91 R^2. Ainsi, le coefficient de forme peut s'écrire :

$$f = \frac{D_0\ R}{1.326} \frac{2\ R}{1.91\ R^2} \tag{25}$$

On a alors :

$$f = 0.7913 \tag{26}$$

Cette valeur donne un D_a/D_0 égal à 0.377 et il faudrait un rapport S_{max}/S_{min} de 4.15 pour que le modèle développé précédemment donne le même résultat.

γ/Utilisation du modèle de DE VRIES (1950) :

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe A du chapitre I, nous pouvons appliquer le modèle de **DE VRIES** à cet arrangement (porosité importante, absence d'eau). Celui–ci doit nous donner de très bons résultats. Pratiquement, celui–ci nous donne un rapport D_a/D_0 égal à 0.3776 dont l'on peut déduire le coefficient de forme :

$$f = 0.7926 \tag{27}$$

Il faudrait un rapport de S_{max}/S_{min} égal à 4.12 pour retrouver cette valeur à l'aide du modèle développé précédemment.

Deux conclusions peuvent être déduites de cet exemple :

- d'une part, l'erreur liée à l'hypothèse sur les surfaces d'isoconcentrations semble négligeable pour cet exemple (comparaison entre le calcul direct et la modèle de **DE VRIES**);
- d'autre part, le calcul analytique mené pour un pore à variations sinusoïdales de section est tout à fait utilisable dans un cas où la géométrie est très différente.

Concrêtement, nous sommes donc amenés à tester les possibilités de généralisation de ce modèle de coefficient de forme. Deux aspects sont inclus dans cette étude :

- d'une part, nous étudions le poids de l'hypothèse sur les surfaces d'isoconcentration dans le cas du modèle géométrique de base (sections à variations sinusoïdales);
- d'autre part, nous étudions l'influence de la forme sur quelques exemples très contrastés.

B.1.c)<u>Deuxième critère de validation : Test numérique par la méthode des éléments finis</u>

Dans ce qui précède, nous avons introduit une hypothèse sur la géométrie des surfaces d'isoconcentration. Cette hypothèse nous permettait de ne considérer le flux que dans une seule direction (Ox correspondant à l'axe de symétrie de la liaison). En réalité, le transfert se fait dans les trois directions de l'espace et l'équation à résoudre pour un transfert en régime permanent est :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \qquad (28)$$

Cette équation est associée à des conditions aux limites de la liaison portant soit sur le flux soit sur la concentration.

Pour une liaison à symétrie axiale, l'équation (28) peut être réécrite en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \qquad (29)$$

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de reprendre le travail réalisé au paragraphe (B.1.a) en éliminant l'hypothèse sur les surfaces d'isoconcentrations. De façon analogue au travail de simulation sur réseau, le calcul du coefficient de forme se fait en deux étapes :

- connaissance de la distribution réelle des concentrations au sein de la liaison;
- calcul du flux traversant une surface quelconque séparant intégralement la liaison en deux éléments de volumes, chacun juxtaposé à la totalité d'une extrémité de la liaison.

α/Le problème mathématique :

Nous voulons résoudre l'équation (29) sur un quart du domaine de représentation de la liaison en coordonnées cylindriques. Pour des raisons de transformations ultérieures liées à la méthode de résolution, nous lui préférons l'écriture suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[r\frac{\partial C}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial C}{\partial r}\right] = 0 \qquad (30)$$

Cette équation, valable au sein du domaine de représentation de la liaison est associée à des conditions aux limites de celle–ci (fig. 25) :

- des conditions de flux nul en bordure de liaison et au niveau de l'axe de symétrie de la liaison;
- des conditions de concentrations imposées à chacune des deux extrémités de la liaison (fixées à 1.0 et 0.0 pour des raisons analogues à celles développées dans l'étude sur réseau).

β/La résolution numérique :

Pratiquement, il n'est pas possible de calculer les concentrations présentes en chaque point d'une liaison. La méthode des éléments finis est une méthode permettant de

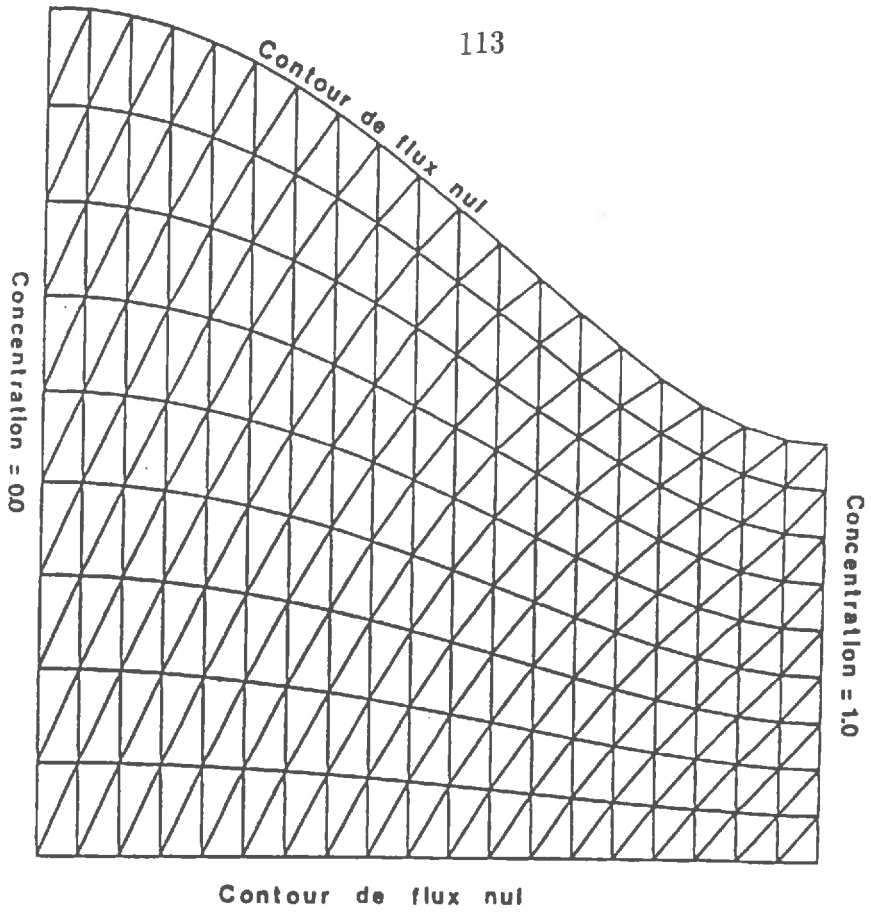
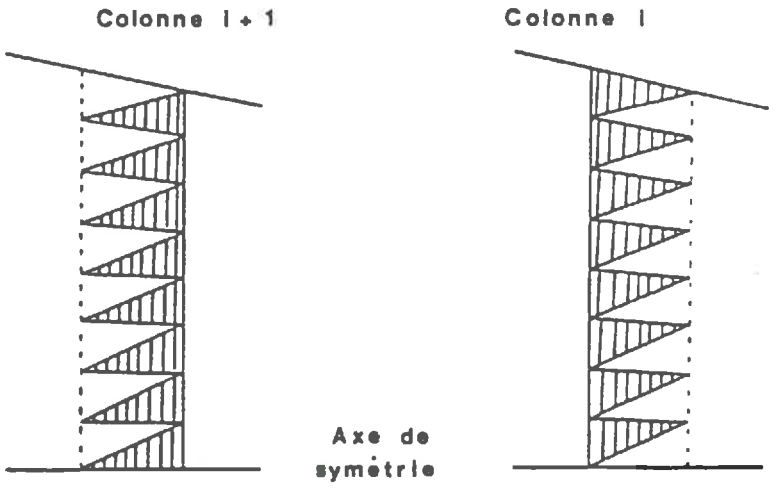


Figure 19 : Subdivision du domaine d'intégration en sous–domaines.



Figures 20.a et 20.b : Définition des domaines élémentaires utilisés dans le calcul des débits à droite ou à gauche.

calculer une solution approchée sur un ensemble discrêt de points. Par interpolation, cette solution est étendue à l'ensemble du domaine.
Concrêtement, l'équation (30) est remplacée par la forme intégrale :

$$\int_{\Omega} \Psi(x,r) \left[\frac{\partial}{\partial x} \left[r \frac{\partial C(x,r)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C(x,r)}{\partial r} \right] \right] d\Omega = 0 \qquad (31)$$

Si C(x,r) est solution de (31) pour toute fonction Ψ, alors C(x,r) est solution de (30). Pour un ensemble limité de fonctions Ψ, on admet que si C(x,r) est solution de (31), c'est une solution approchée de (30).
En imposant une condition de dérivabilité à la fonction Ψ, il est possible d'arriver à :

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial x} \left[r \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial \Psi}{\partial r} \left[r \frac{\partial C}{\partial r} \right] \right] d\Omega + \oint_{\Gamma} \left[r \frac{\partial C}{\partial n} \right] dl = 0 \qquad (32)$$

Pour notre étude, l'intégrale de contour est nulle car la fonction de pondération est imposée égale à 0 sur les zones de concentrations fixées et le flux est nul sur les autres contours du domaine.
Les concentrations C(x,r) et les fonctions de pondérations $\Psi(x,r)$ sont définies en des points appelés noeuds correspondant aux sommets de triangles subdivisant le domaine d'intégration en sous–domaines (fig. 19). En tout point d'un triangle, la concentration et la fonction de pondération Ψ sont calculées à partir des noeuds d'un triangle par interpolation linéaire.
L'intégrale précédente est alors équivalente à un produit matriciel et la résolution de (32) correspond à la résolution d'un système linéaire de n équations à n inconnues, n étant le nombre total de noeuds de concentrations à calculer.

Pour ce travail (**RAVOIRE**,1987) nous avons opté pour un algorithme à maillage automatique nous permettant de définir d'une part la forme, d'autre part la subdivision en sous–domaines élémentaires de triangles (densité selon l'axe de la liaison et selon le rayon).
Par ailleurs, nous avons construit notre algorithme de résolution selon le schéma suivant :

- création de matrices élémentaires (correspondant à l'intégrale de surface sur les triangles);
- assemblage progressif dans une matrice globale (correspondant à l'intégrale de surface sur l'ensemble du domaine);

- ajout des conditions aux limites liées aux noeuds de concentration imposée;
- résolution du système linéaire par la méthode itérative de Gauss–Siedel malgré le temps nécessaire (en raison de dérives numériques apparaissant dans la méthode directe de Gauss).

Les résultats de ces calculs nous serviront d'une part à établir des cartographies de concentrations, d'autre part à calculer les coefficients de forme.

γ/Le calcul des coefficients de forme :

Les coefficients de forme correspondent au rapport entre les débits de la forme étudiée et des cylindres parfaits de même longueur et de même volume. Pratiquement, le débit a été calculé sur des transects perpendiculaires à l'axe de symétrie de la liaison à l'aide de deux méthodes :

- soit par utilisation des triangles à "gauche" du transect (fig. 20.a);
- soit par utilisation des triangles à droite du transect (fig. 20.b).

Chaque triangle nous permet de calculer le gradient de concentration applicable à un élément de surface d'une section de la liaison. Le produit du gradient de concentration par l'élément de la surface considérée nous donne un débit au coefficient D_0 près. La somme des débits nous donne le débit global d'une liaison. De même que pour les concepts de dérivées à droite ou à gauche, les deux modes de calcul ne nous donnent pas des résultats identiques. Aussi, nous considérons le débit global d'une liaison comme donné par la moyenne entre le débit calculé à droite d'un transect et le débit calculé à gauche du transect suivant. Pratiquement, ce calcul ne nous sert qu'à tester le bon fonctionnement du programme et le débit global est donné par la moyenne générale des débits à droite et à gauche de tous les transects verticaux délimitant des triangles.

δ/Les tests de validation du logiciel et de sensibilité :

Trois critères nous ont servi à valider le logiciel :

- d'une part, la vérification des résultats obtenus sur un cylindre parfait;
- d'autre part, l'orthogonalité des surfaces d'isoconcentration par rapport aux plans de flux nul;
- enfin, la constance du débit global traversant la liaison quelque soit le transect servant à faire le calcul (tab. 9).

Colonne gauche	Colonne droite	Coefficient de forme à droite	Coefficient de forme à gauche	Coefficient de forme moyen
1	2	0.683	0.726	0.705
2	3	0.688	0.720	0.704
3	4	0.694	0.715	0.705
4	5	0.699	0.709	0.704
5	6	0.705	0.704	0.705
6	7	0.711	0.698	0.705
7	8	0.717	0.691	0.704
8	9	0.723	0.685	0.704
9	10	0.729	0.679	0.704
10	11	0.735	0.673	0.704
11	12	0.740	0.668	0.704
12	13	0.744	0.663	0.704
13	14	0.747	0.660	0.704
14	15	0.749	0.659	0.704
15	16	0.747	0.660	0.704
16	17	0.744	0.663	0.704
17	18	0.739	0.668	0.704
18	19	0.732	0.674	0.703
19	20	0.724	0.682	0.703

Tableau 9 : Exemple de calcul du coefficient de forme à l'aide du calcul des débits à droite et à gauche sur les différents transects verticaux définis par le maillage.

Par ailleurs, des tests ont été réalisés sur la sensibilité du logiciel à deux facteurs :

- le maillage;
- la précision demandée lors de la résolution numérique.

Concrètement, plus le maillage est dense, plus la précision des résultats est bonne. Mais il s'avère qu'au delà d'une "taille", on n'acroît plus celle–ci de façon notable. Pour les calculs, nous avons utilisé des maillages à 200 noeuds : 20 selon l'axe de symétrie de la liaison et 10 selon le rayon de celle–ci.

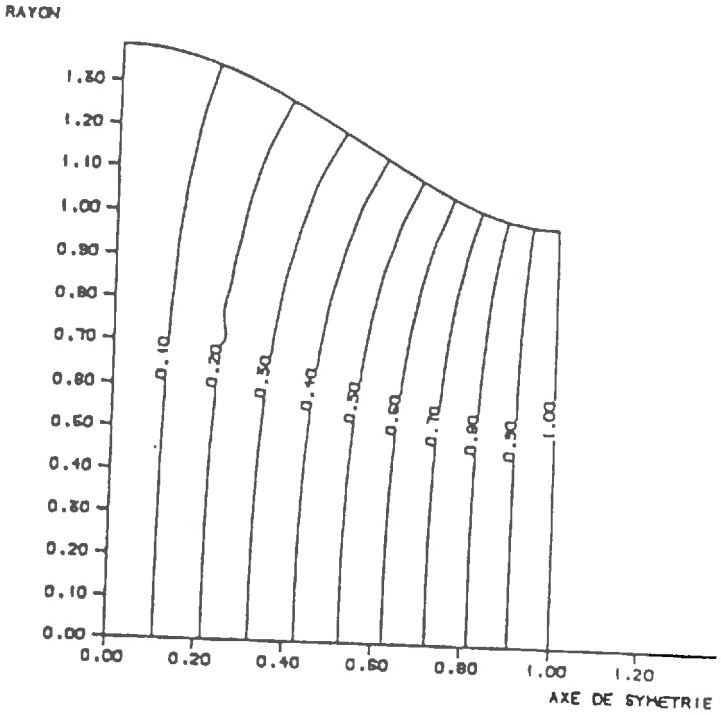
Au contraire, il s'est avéré que le critère de convergence utilisé dans la résolution devait être très sévère, de très légères erreurs sur les concentrations entrainant des erreurs importantes au niveau du calcul de flux : pratiquement, nous avons pris un critère de convergence absolu de 10–7 et nous avons limité le nombre d'itérations à 400.

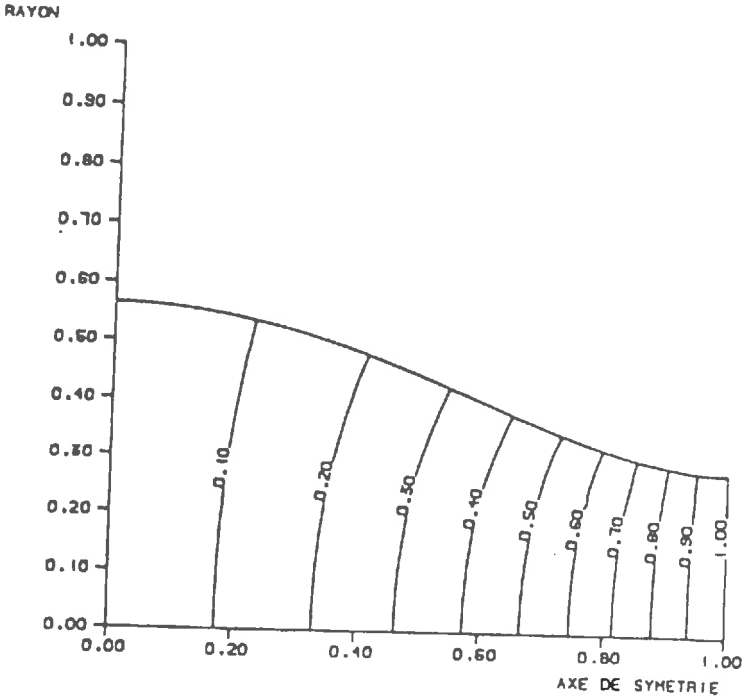
ϵ/Les résultats :

La visualisation des surfaces d'isoconcentration montre que l'hypothèse utilisée pour le calcul analytique effectué au B.1.a n'est pas toujours vérifiée :

- celle–ci l'est de façon approximative quand le rapport S_{max}/S_{min} est peu différent de 1.0 (fig. 21.a et 21.b) ou lorsque le rayon de la surface maximale est petit devant la longueur de la liaison quelque soit la valeur du rapport S_{max}/S_{min};
- l'hypothèse n'est plus du tout vérifiée lorsque pour des rayons de la surface maximale égaux en ordre de grandeur à la longueur de la liaison, le rapport S_{max}/S_{min} est très inférieur à 1.0 (fig. 22.a et 22.b).

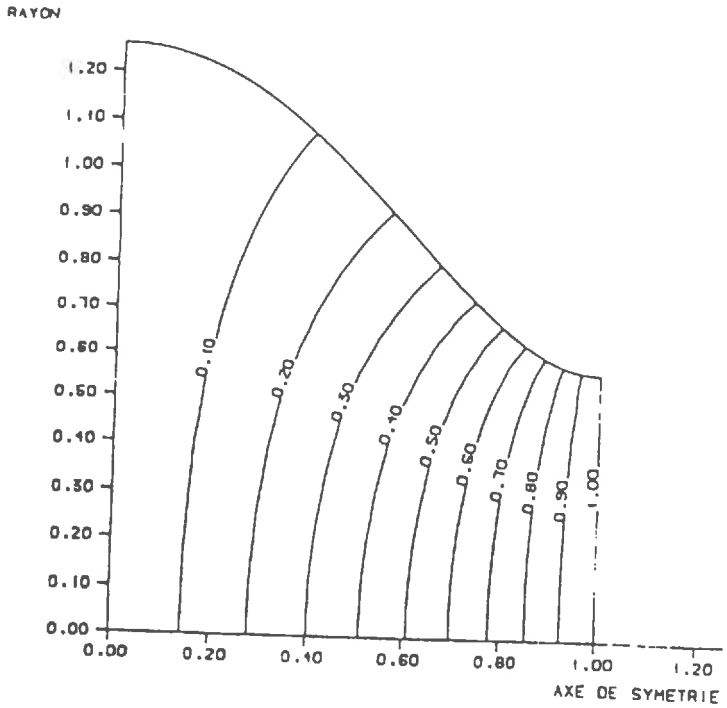
Les coefficients de forme ont été calculés pour différentes valeurs de surfaces maximales et minimales (fig. 23). Comme les constatations faites sur les surfaces d'isoconcentration le laissait entrevoir, le coefficient de forme n'est pas caractéristique d'un rapport Smax/Smin fixé mais des deux paramètres pris séparément. A partir du calcul numérique des coefficients de forme, nous avons calculé les écarts relatifs entre coefficients de forme analytique et numérique (fig. 24). Les résultats nous montrent que le calcul analytique peut induire des erreurs, mais que celles–ci sont peu importantes sauf pour des surfaces maximales très importantes et de faibles surfaces minimales.

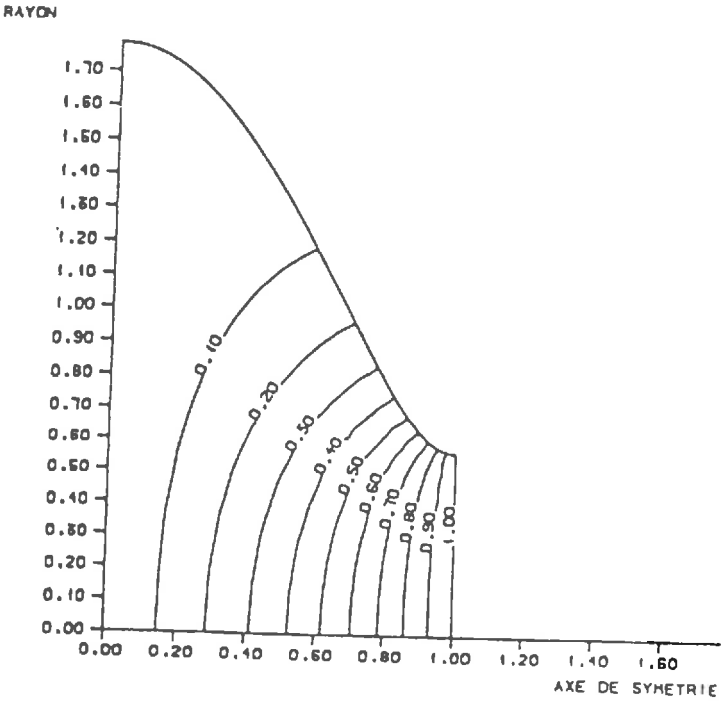




Figures 21.a et 21.b : Courbes d'isoconcentration pour une liaison à variation sinusoïdale de section :

a/ la section maximale est peu différente de la section minimale;
b/ la longueur de la liaison est peu importante devant son rayon.





Figures 22.a et 22.b : Courbes d'isoconcentration pour une liaison à variation sinusoïdale de section, avec un rapport élevé "Section maximale / Section minimale" et une longueur de liaison égale en ordre de grandeur à son rayon.

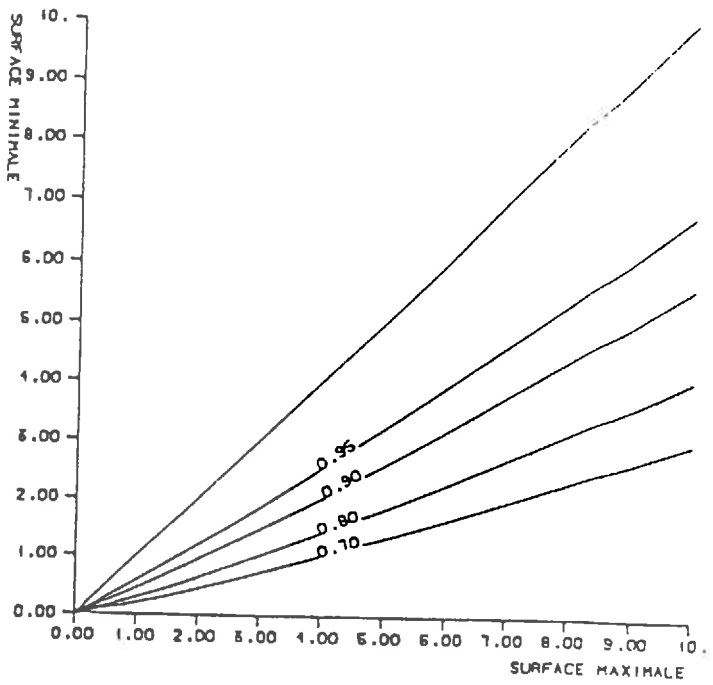


Figure 23 : Coefficient de forme calculé par la méthode numérique pour le modèle à variation sinusoïdale de section.

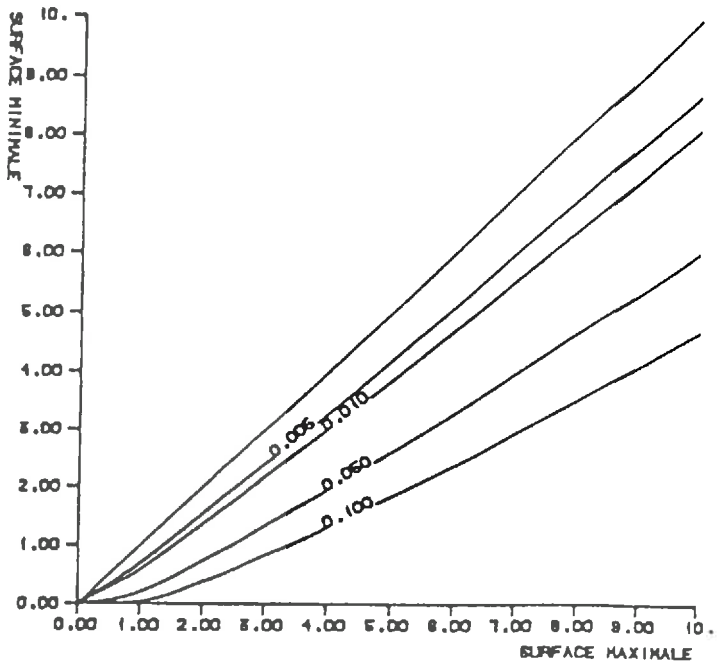


Figure 24 : Isorésidus relatifs entre le calcul numérique du coefficient de forme et le calcul proposé par **CURRIE** (1960b).

B.1.d)Test sur différentes formes géométriques :

Le paragraphe (B.1.b) nous suggérait que le modèle analytique proposé pour une liaison à variations sinusoïdales de section avait une porté très générale. Aussi, nous avons opté pour une étude numérique similaire au travail proposé dans le paragraphe précédent. Pour cette étude (**RAVOIRE**.1987), nous avons défini quatre formes de liaisons à géométrie très contrastée :

- une forme convexe (fig. 25.a):
- une forme concave (fig. 25.b):
- une forme linéaire (fig. 25.c);
- une forme discontinue correspondant à la juxtaposition de deux capillaires de diamètres différents : le contact entre les deux capillaires se fait avec variation continue de section, ceci afin d'éviter d'avoir à définir un algorithme de maillage automatique spécifique à cette forme (fig. 25.d).

De façon similaire au paragraphe (B.1.c), nous avons calculé les coefficients de forme correspondant à différentes valeurs de sections maximale et minimales (fig. 26.a, 26.b, 26.c et 26.d). La comparaison de ces résultats aux résultats présentés dans le paragraphe précédent montre que :

- les résultats de la forme convexe sont quasiment identiques à ceux de la forme standard;
- les résultats de la forme concave et de la forme linéaire sont légèrement supérieurs à ceux de la forme standard mais cette supériorité diminue l'erreur relative par rapport au modèle analytique défini pour la forme standard;
- les résultats de la forme discontinue sont inférieurs à ceux de la forme standard et l'erreur par rapport au modèle analytique peut être importante.

Pratiquement, cette étude combinée à l'étude menée dans les paragraphes précédents nous conduit à accepter le mode de calcul du coefficient de forme proposé à l'équation (20). Ces résultats nous montrent néanmoins que ce mode de calcul ne nous donne que des valeurs approximatives. Toutefois, un excès de précision serait tout aussi préjudiciable à l'application d'une telle étude à un milieu réel où l'on ne sait pas définir de façon stricte des surfaces maximale et minimale d'une liaison du réseau lacunaire en raison d'une part de la géométrie très complexe de ce milieu, d'autre part de l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons de ce réseau. Par ce mode de calcul, nous entendons non pas tant prévoir une valeur absolue de coefficient de forme que des variations relatives.

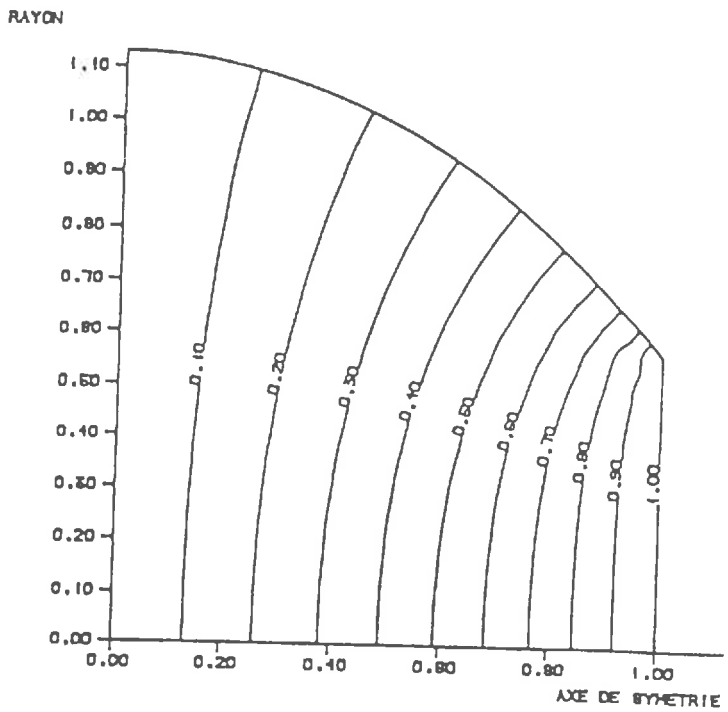


Figure 25.a : Exemple de liaison à forme dite convexe.

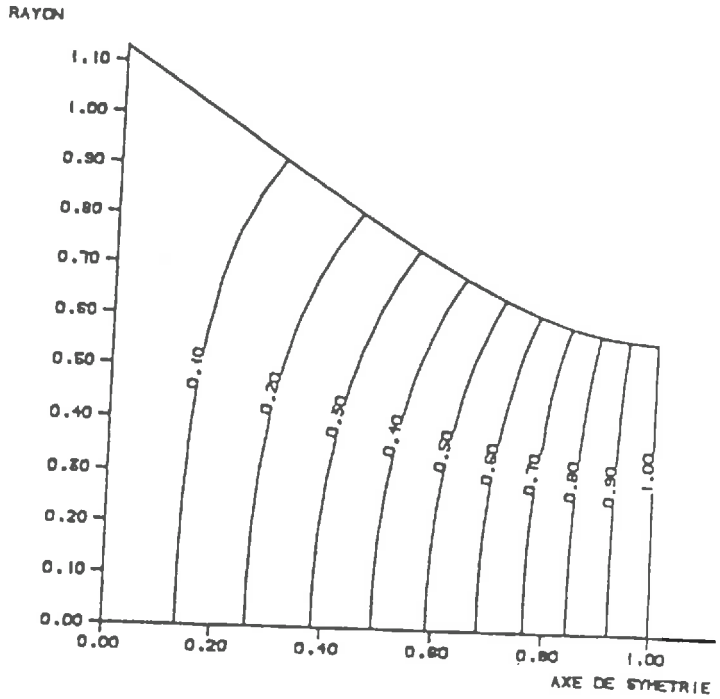


Figure 25.b : Exemple de liaison à forme dite concave.

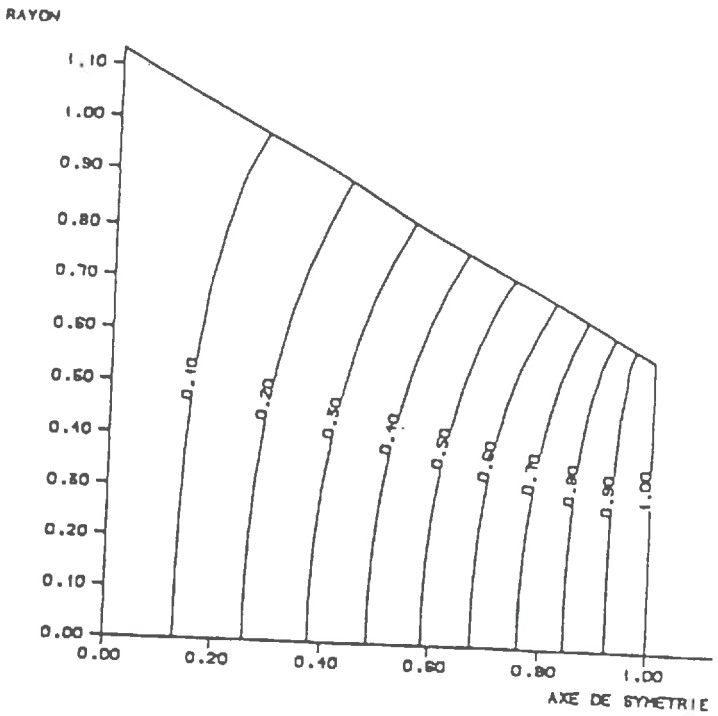


Figure 25.c : Exemple de liaison à forme dite linéaire.

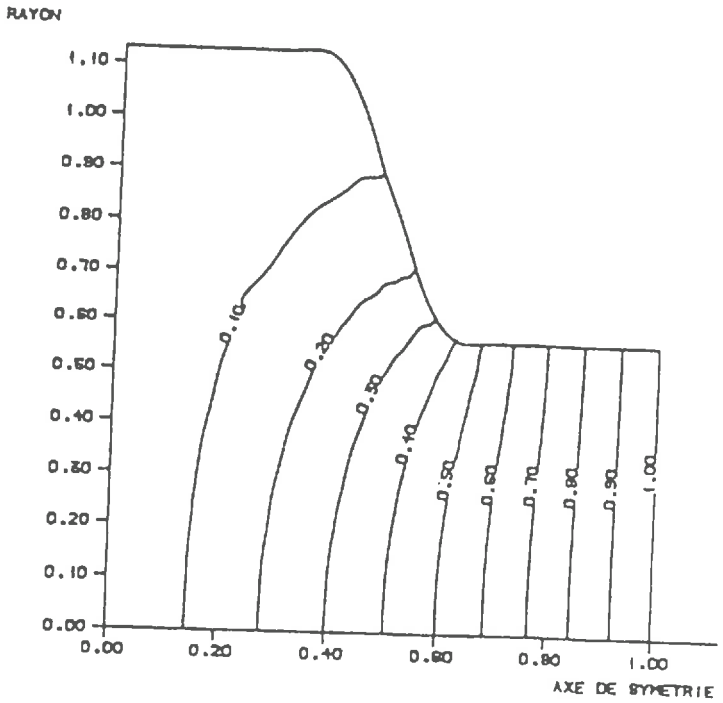


Figure 25.d : Exemple de liaison à forme dite discontinue.

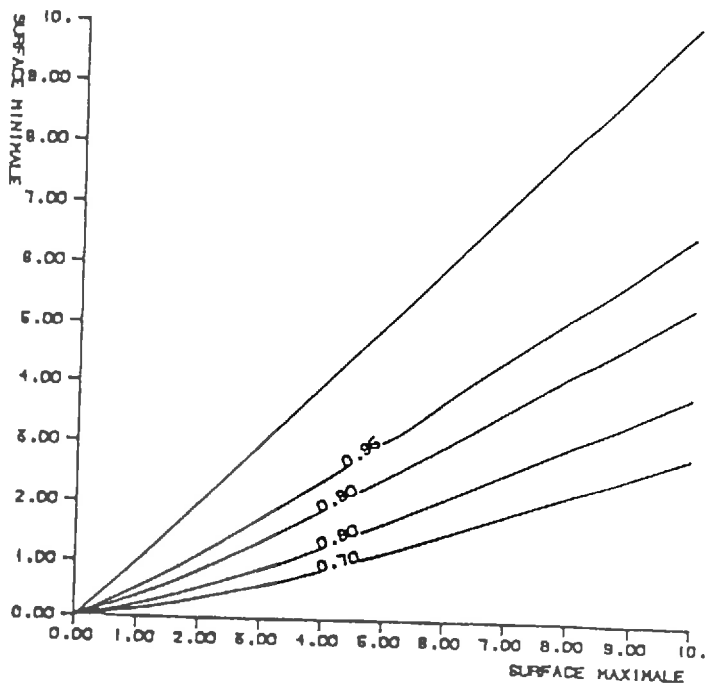


Figure 26.a : Coefficient de forme calculé numériquement pour les pores à forme convexe.

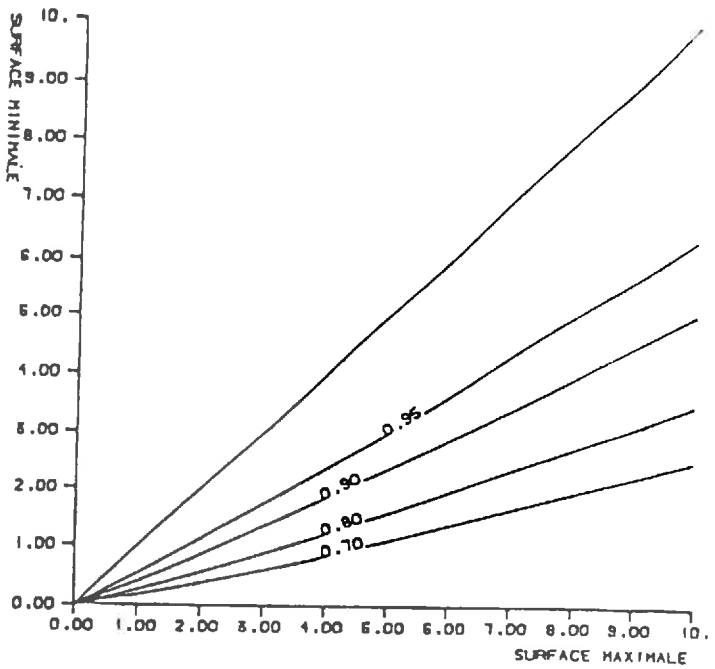


Figure 26.b : Coefficient de forme calculé numériquement pour les pores à forme concave.

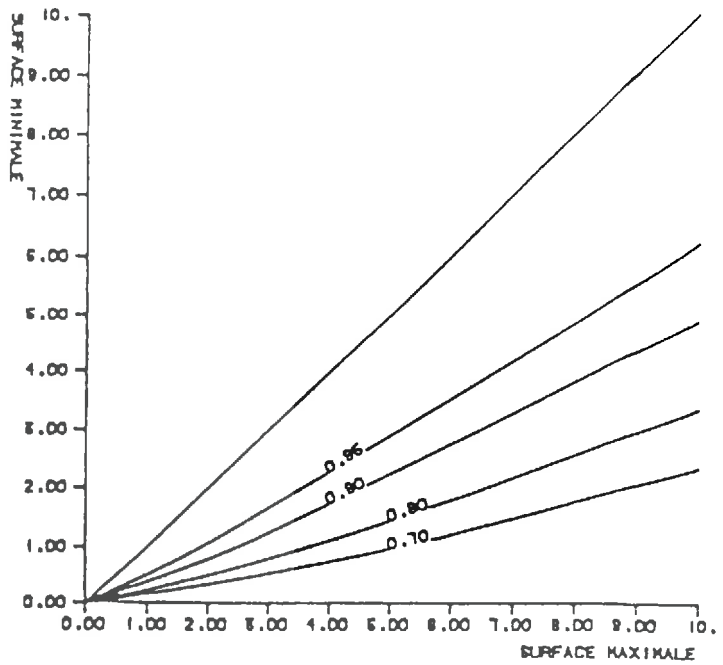


Figure 26.c : Coefficient de forme calculé numériquement pour les pores à forme linéaire.

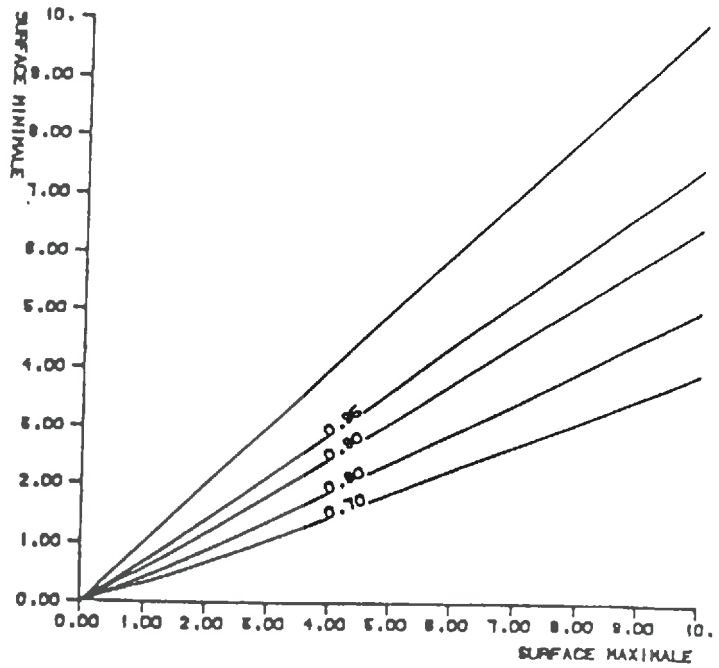


Figure 26.d : Coefficient de forme calculé pour les pores à forme discontinue.

B.2)Influence de l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons :

Pour tous les calculs effectués sur réseaux. nous avons admis l'aspect ponctuel des contacts entre liaisons de celui–ci pour des raisons évidentes de calcul. En réalité, le milieu lacunaire ne répond pas à ce critère et nous nous proposons de tester dans ce paragraphe le biais que peut induire une telle hypothèse dans les calculs ultérieurs et éventuellement, d'appréhender les variations possibles de celui–ci. Pour des raisons triviales, il n'est pas possible de faire le tour de ce problème, ni même. dans une étude comme la notre de traiter des cas pouvant se rapprocher de la réalité : nous sommes contraints de nous limiter à l'étude d'un cas, schématisant à l'extrème cette dernière.

B.2.a)Modèle de contact :

Nous nous proposons d'étudier un modèle de contact entre trois liaisons identiques. Chacune de ces liaisons correspond à l'espace délimité entre deux surfaces planes de profondeur infinie et d'écartement et de longueur fixés et constant d'une liaison à l'autre (fig. 27.a). Ces trois liaisons sont agencées de telle sorte qu'il y ait confusion des directions correspondant au déplacement dans le sens de la profondeur de celles–ci : les trois liaisons peuvent donc être représentées dans un plan. Danc ce plan, l'angle entre les directions des liaisons est de 120° (fig. 27.b). Afin de pouvoir comparer les résultats, nous avons fixé arbitrairement à 1.0 la longueur entre l'extrémité "externe" d'une liaison et son autre extrémité supposée être le barycentre du système.
A l'extrémité d'une des trois liaisons, nous imposons une concentration de 1 ; à l'extrémité des deux autres liaisons, nous imposons une concentration de 0. Pour des raisons de symétrie, le transfert peut être étudié sur la moitié du système ainsi défini.

B.2.b)Résultats :

α/Traitement analytique – majorant, minorant et valeur intermédiaire :

Vu l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons, la longueur effective de celles–ci est inférieure à 1. Un minorant du débit traversant la moitié du système ainsi défini est :

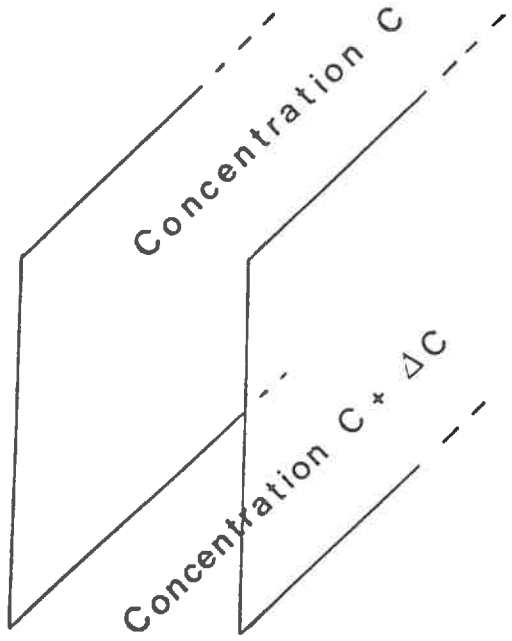


Figure 27.a : Modèle de liaison.

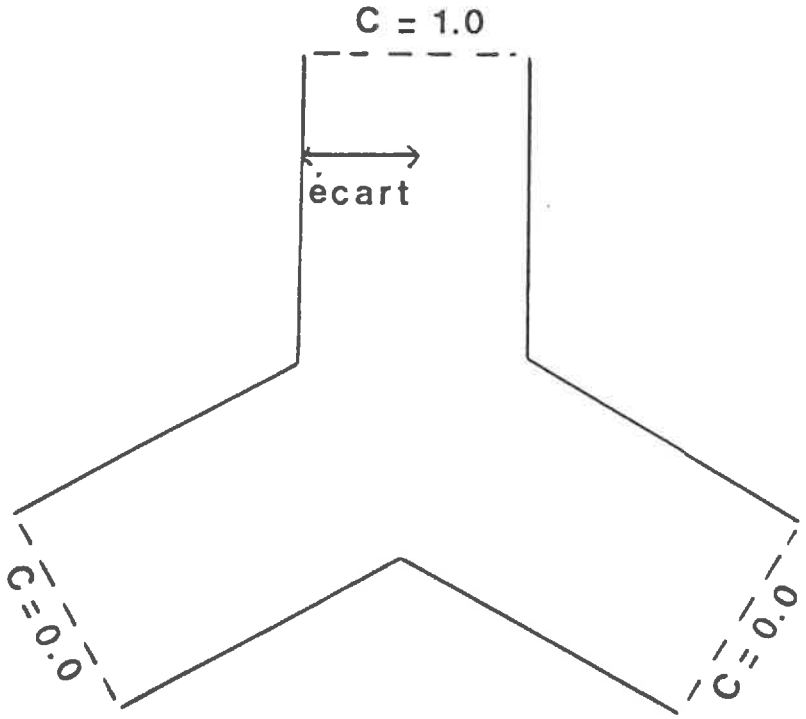


Figure 27.b : Modèle de contact entre liaisons.

$$Q_{min} = D_0 \frac{1}{(1/\text{écart}) + (2/\text{écart})} \tag{33.a}$$

Soit :

$$Q_{min} = \frac{2}{3} D_0 \text{ écart} \tag{33.b}$$

Réciproquement, un minorant de la longueur effective d'une liaison est donné par la distance séparant l'extrémité "externe" de la liaison de la zone de contact interne entre les liaisons (schématisable par un triangle). Cette longueur est égale à :

$$l = 1 - (\text{écart}/\sqrt{3}) \tag{34}$$

Aussi, un majorant du débit est :

$$Q_{max} = \frac{2}{3} D_0 \left[\frac{\text{écart}}{1 - (\text{écart}/\sqrt{3})} \right] \tag{35}$$

Par ailleurs, il est possible de calculer un intermédiaire où la longueur d'une liaison est donnée par le rapport entre le volume que l'on pourrait lui attribuer et sa section. Dans ce cas, on a :

$$Q_{int} = \frac{2}{3} D_0 \left[\frac{\text{écart}}{1 - (\text{écart}/2\sqrt{3})} \right] \tag{36}$$

β/Traitement numérique :

Nous voulons résoudre l'équation :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \tag{37}$$

Cette équation valable au sein du demi–domaine étudié est associée à des conditions aux

limites de celui–ci :

- des conditions de flux nul en bordure de liaison et sur l'axe de symétrie global;
- des conditions de concentrations imposées à l'extrémité externe des liaisons (fixées à 1 et 0 pour des raisons analogues à celles développées dans les études des paragraphes précédents).

Cette équation est résolue par la méthode des éléments finis. Le problème est peu différent du problème de résolution de l'équation de transfert en régime permanent pour des coordonnées cylindriques. Seul, le calcul des matrices élémentaires fait intervenir un coefficient multiplicateur différent.
Le calcul du débit à été réalisé selon les mêmes principes méthodologiques et les mêmes types de tests ont été effectués.

γ/Les résultats :

Les valeurs de débits sont présentées à la figure 28. Il apparaît clairement que les résultats simulés (que nous supposons quasi–indentiques aux résultats réels) sont proches des résultats liées au calcul analytique, d'un débit intermédiaire. Concrêtement, la longueur d'une liaison doit être diminuée de façon qu'un volume de diffusion ne soit associé qu'à une liaison pour le calcul du débit. Seul, le cas extrême d'une longueur de 1.5 d'écartement s'éloigne de façon sensible de ce modèle (14 % d'erreur). Les minorants et majorants sont de très mauvais indices de prédiction.

B.3)Conclusion au paragraphe B : Géométrie locale du milieu lacunaire :

Dans les paragraphes (B.1) et (B.2), nous avons abordé séparément les problèmes de forme et de contacts non ponctuels entre liaisons du réseau lacunaire. En réalité, ces deux phénomènes se font simultanément et sont liés dans une certaine mesure :

- dans le modèle utilisé au paragraphe (B.2), la zone de contact entre les différentes liaisons se voit attribuer la même section que les liaisons : une valeur de section plus élevée aurait pu lui être attribuée;
- le rapport S_{max}/S_{min}, utilisé pour le calcul d'un coefficient de forme, dépend de la limite que l'on donne à une liaison.

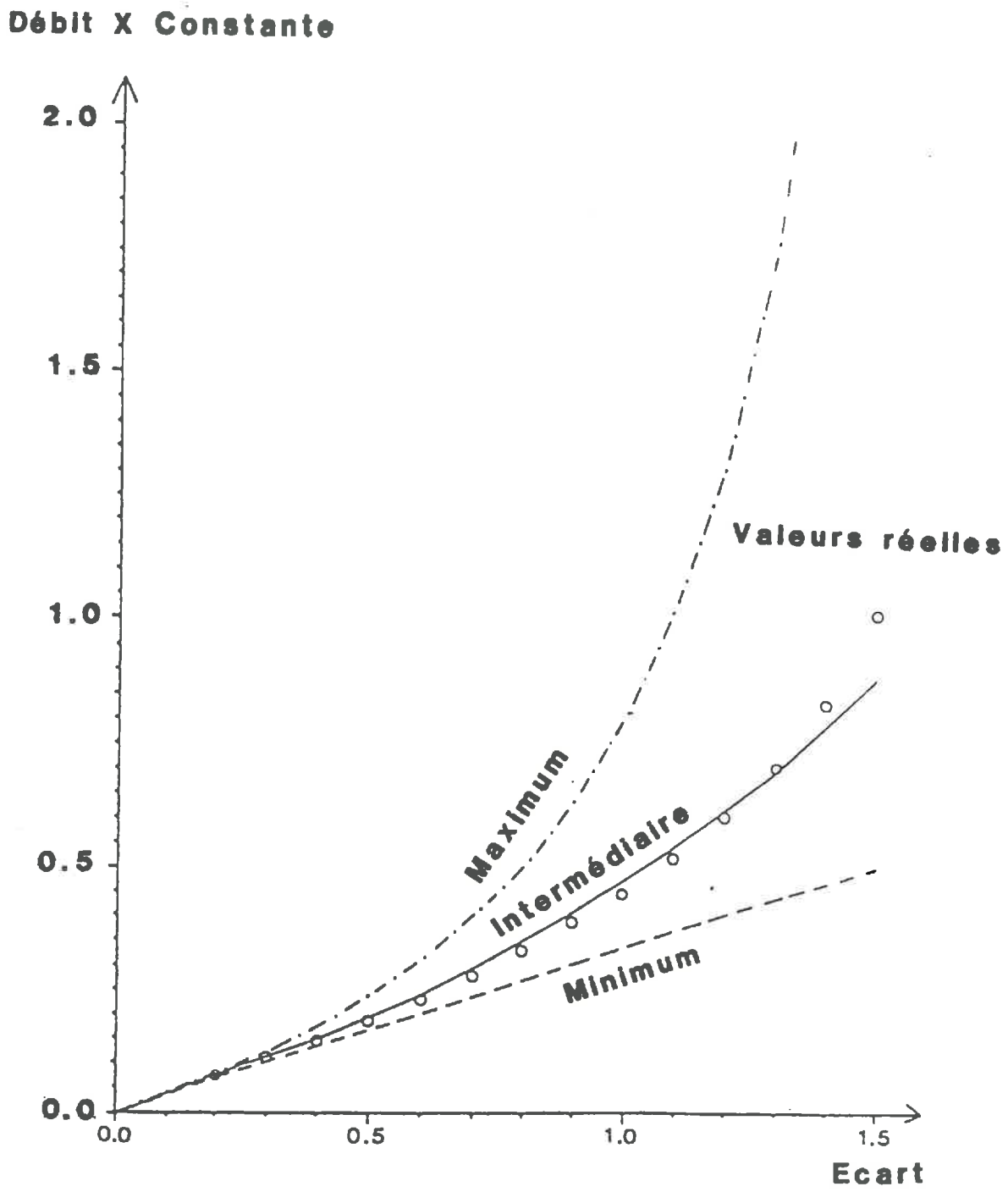


Figure 28 : Débits calculés par différentes méthodes au niveau des contacts entre liaisons.

Ces constatations rendent difficile, voire impossible, l'adoption d'une attitude rigoureuse pour la modélisation d'un coefficient de diffusion gazeuse équivalent à associer à un milieu poreux. Ceci est d'autant plus vrai que nous n'avons pas étudié au paragraphe (B.2) l' influence de contacts non ponctuels sur des formes à géométries variées.

En absence de connaissances supplémentaires, nous admettons que l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons du réseau lacunaire implique un biais dans le calcul de la conductance d'un réseau poreux mais que ce biais est peu variable en terme relatif par rapport à l'estimation de la conductance lorsque l'on utilise des limites entre liaisons pouvant faire intervenir des phénomènes de superposition (comparaison entre les données numériques et les minorants du débit présentés à la figure 35 pour une valeur du paramètre écart entre 0.5 et 1.0). De plus, nous supposons que ce biais est peu lié, en variations relatives, à la forme des pores : cette dernière hypothèse est totalement arbitraire, mais elle est nécessaire à la poursuite d'un essai de modélisation de type déterministe. Dans la mesure du possible, nous essaierons de voir les conséquences de celle–ci quand nous interprèterons les données expérimentales.

Aussi, sur le plan strictement morphologique, nous envisageons de ne prendre en compte que les variations des coefficients de forme tels que nous pouvons les calculer à l'aide du modèle proposé par **CURRIE** (1960).

Conclusion au troisième chapitre :

Ce chapitre nous montre l'importance respective des différents facteurs pouvant être à prendre en compte dans la compréhension du processus de diffusion dans les sols au niveau textural.

A priori, une modélisation de type déterministe doit être possible car la variabilité des caractères des différentes liaisons du milieu lacunaire (que nous ne pouvons pas quantifier) n'a que peu d'influence sur la conductance globale d'un réseau. Néanmoins, plusieurs faits pourront éventuellement gêner cette modélisation ou en restreindre l'étendue à une gamme de sols donnés (influence de l'aspect non ponctuel des contacts entre liaisons, anisotropie d'organisation du réseau lacunaire ou anisotropie des valeurs de conductances que nous n'avons pas étudié dans ce chapitre).

Dans la modélisation d'un coefficient de diffusion. il nous faudra donc tenir compte de plusieurs facteurs :

- la nature du réseau lacunaire ?
- l'importance de la porosité libre à l'air du milieu lacunaire;
- le blocage éventuel de pores qui, s'il existe, aura une influence marquée sur le processus de diffusion;
- la forme des pores.

Plusieurs facteurs pourront poser problèmes. Outre les facteurs liés à l'anisotropie ou à l'aspect non ponctuel des contacts entre pores, nous serons éventuellement amenés à tenir compte de corrélations spatiales dans la distribution des tailles de pores avec ce que ces corrélations peuvent entrainer sur les corrélations spatiales entre blocages de pores.

Dans une modélisation ultérieure, nous devrons, *a priori*, différencier deux cas :

- le cas des sols secs, où nous supposerons, en première approche, qu'à squelette identique nous sommes en présence de réseaux identiques sur le plan topologique; les variables prises en compte seront alors, la densité du réseau, la porosité libre à l'air du milieu lacunaire et la forme des pores. Les problèmes pouvant alors se poser seront liés à l'hypothèse d'identité entre réseaux, aux possibiliés de non–ouverture de pores lors du processus de première dessiccation avec l'accroîssement du taux d'argile et l'estimation des coefficients de forme;
- le cas des sols humides, où l'on admettra, dans un premier temps que les variations de teneur en eau n'auront de conséquences que sur la porosité libre à l'air du milieu lacunaire et sur la densité de celui–ci. La comparaison avec les données expérimentales nous amènera à envisager éventuellement des variations de forme et des phénomènes de blocages de pores avec ou sans corrélations spatiales.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE SUR MATERIAUX SECS ET HUMIDES

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures de coefficients de diffusion gazeuse équivalents et, dans le même temps, de porosités équivalentes sur des matériaux poreux constitués par des mélanges argile–squelette. Ces matériaux sont étudiés après remaniement à l'état humide et dessiccation

Grâce à ces mesures, nous tentons d'appréhender les relations suivantes :

- l'effet de la constitution sur les caractéristiques de diffusion : la taille du squelette, la teneur en argile (voire d'autres caractéristiques) ont des conséquences sur la dimension, le volume et la continuité des pores lacunaires. On les étudie à sec ou sur des échantillons dont seule la phase argileuse contient de l'eau (échantillons faiblement humectés). Il est normal de se limiter à ces échantillons car on évite la complication supplémentaire du gonflement affectant les lacunes;
- l'effet de l'état hydrique sur les caractéristiques de diffusion : cette étude est réalisée à différents états de dessiccation atteints à partir d'un état initial saturé à potentiel voisin de 0. Les questions posées concernent les déformations des pores avec ou sans changement de coefficient de forme et l'existence de blocages de ces pores dus, soit au gonflement de la phase argileuse, soit par occupation des lacunes par de l'eau;
- les relations entre porosités lacunaire et équivalente;

Dans un premier temps, nous abordons le cas des sols secs ou faiblement humectés (paragraphe (A)); ce travail peut être complété par les données expérimentales concernant l'intrusion de mercure dans les milieux poreux (annexe I). Suivent alors les développements plus importants concernant les sols humides (paragraphes (B), (C) et (D)).

A)Résultats sur sols secs ou faiblement humectés :

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de mesures de coefficients de diffusion et, dans le même temps, de porosités équivalentes pour différents sols secs ou faiblement humectés. Par sols faiblement humectés, nous entendons des sols où l'eau est présente dans l'espace poral spécifique à la phase argileuse sans qu'il y ait saturation de cet espace poral. A ces teneurs en eau, il existe de très faibles variations du volume apparent de la phase argileuse.

A.1)Résultats bruts sur sols secs :

Les sols secs sont de deux types :

- d'une part, des sols remaniés, c'est–à–dire des sols naturels qui ont été placés dans un premier temps à la limite de liquidité (par ajout d'environ 1,9 fois l'humidité équivalente à des agrégats tamisés entre 2 et 3.15 mm);
- d'autre part, des mélanges artificiels d'un squelette (sables tamisés entre 200 et 250 μm et limons triés entre 2 et 20 μm par décantation) et d'une argile à une humidité pondérale comprise entre 300 et 450% (argile carbonatée et riche en smectites obtenue par extraction d'un sol).

Dans tous les cas, les mélanges sont désséchés suivant un protocole de ressuyage modulé (**FIES** *et al.*,1981) décrit au chapitre II. Le séchage est ensuite achevé par évaporation jusqu'à l'équilibre en présence d'une couche de gel de silice dans une boite étanche.

A.1.a)Influence de la porosité :

Les résultats de coefficients de diffusion sur sols secs sont présentés à la figure 1. Ils montrent un lien évident entre la valeur de la porosité lacunaire et le coefficient de diffusion équivalent du milieu. Néanmoins, la variabilité des résultats montre que la porosité lacunaire ne peut être considérée comme la seule variable explicative.

La porosité équivalente diffère beaucoup entre échantillons (tab. 1) : elle peut être très inférieure à la porosité lacunaire de l'échantillon, égale ou supérieure à celle–ci : dans ce dernier cas, elle peut correspondre à la porosité totale de l'échantillon.
Malgré l'imprécision sur l'estimation de la porosité équivalente, le tableau 1 nous montre que celle–ci ne correspond pas à la totalité de l'espace poral continu d'un échantillon, c'est–à–dire de l'espace poral accessible par une extrémité de l'échantillon. Sa valeur dépend de la vitesse relative du transfert gazeux au sein des pores de l'échantillon par rapport à la vitesse moyenne de transfert entre les extrémités de celui–ci : pour un coefficient de diffusion équivalent fort, le transfert de gaz se fera, dans une phase transitoire, sans qu'il y ait diffusion significative de celui–ci au sein de l'espace poral spécifique à la phase argileuse voire dans une fraction de l'espace poral lacunaire difficilement accessible. Cette constatation peut être illustrée par le lien existant entre la

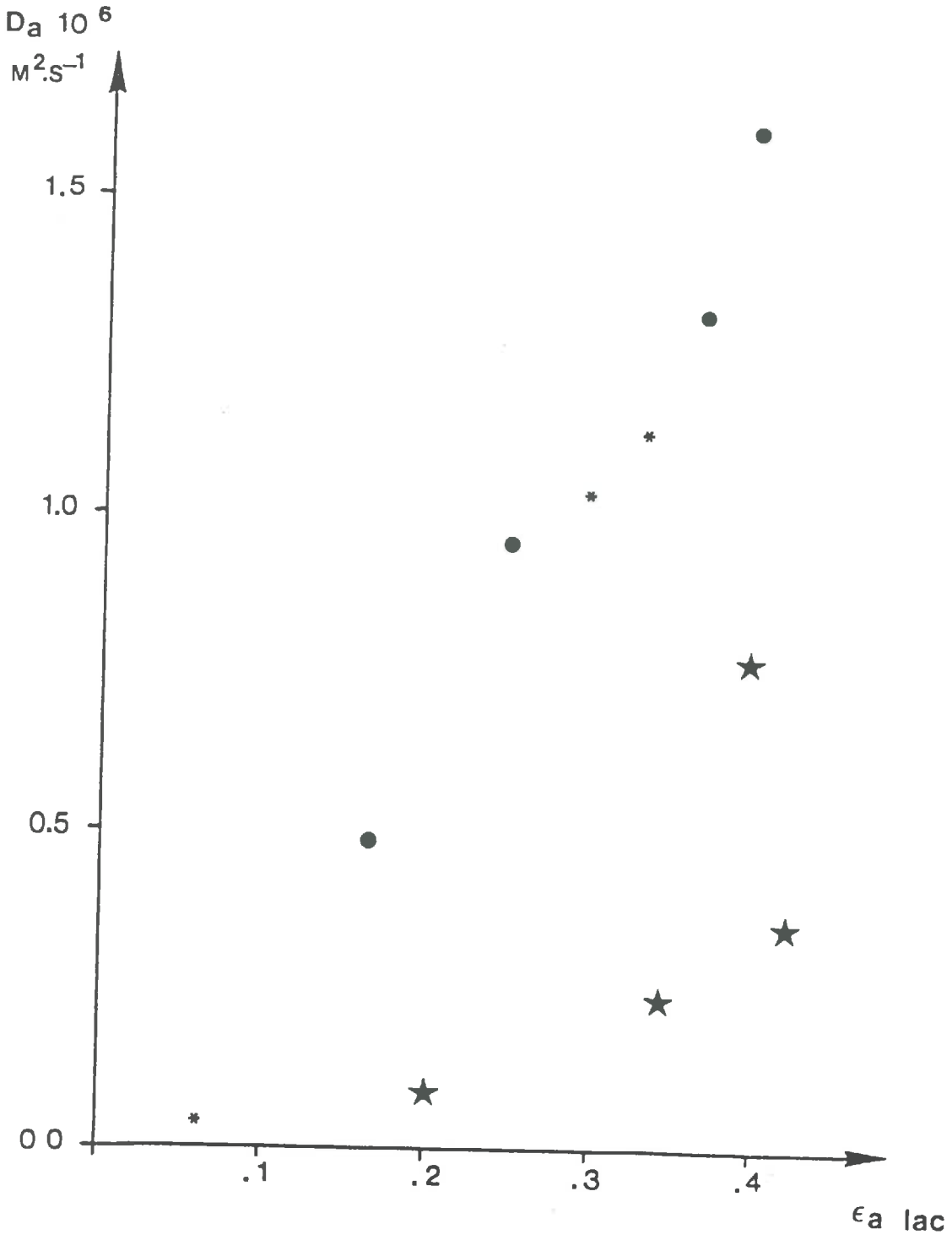


Figure 1 : Lien entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité lacunaire de différents sols secs :

(*) : sols remaniés;
(●) : mélanges artificiels à squelette sableux;
(★) : mélanges artificiels à squelette limoneux.

Sol	Coefficient de diffusion équivalent	Porosité mesurée		Porosité équivalente
		Lacunes	Argile	
Sable				
15% Arg.	.161 10^{-5}	.396	.035	.382
25% Arg.	.132 10^{-5}	.364	.059	.253
40% Arg.	.954 10^{-6}	.248	.106	.256
50% Arg.	.486 10^{-6}	.163	.143	.280
Limon				
5% Arg.	.781 10^{-6}	.396	.012	.376
15% Arg.	.358 10^{-6}	.420	.033	.406
25% Arg.	.239 10^{-6}	.344	.061	.427
40% Arg.	.866 10^{-7}	.200	.113	.301
Sarthe (15% Arg.)	.113 10^{-5}	.336	.039	.189
Boigneville (25% Arg.)	.105 10^{-5}	.299	.068	.232
Vignères (60% Arg.)	*.422 10^{-7}	.062	.182	* .296

Tableau 1 : Valeurs du coefficient de diffusion équivalent et de la porosité équivalente (3 répétitions pour chaque mesure) pour différents mélanges artificiels et sols remaniés – Lien avec la porosité lacunaire et la porosité de la phase argileuse.
(la valeur de D_0 est estimée égale à 1.50 10^{-5} $m^2.s^{-1}$).
* : 6 répétitions ayant donné des résultats variables et incohérents.

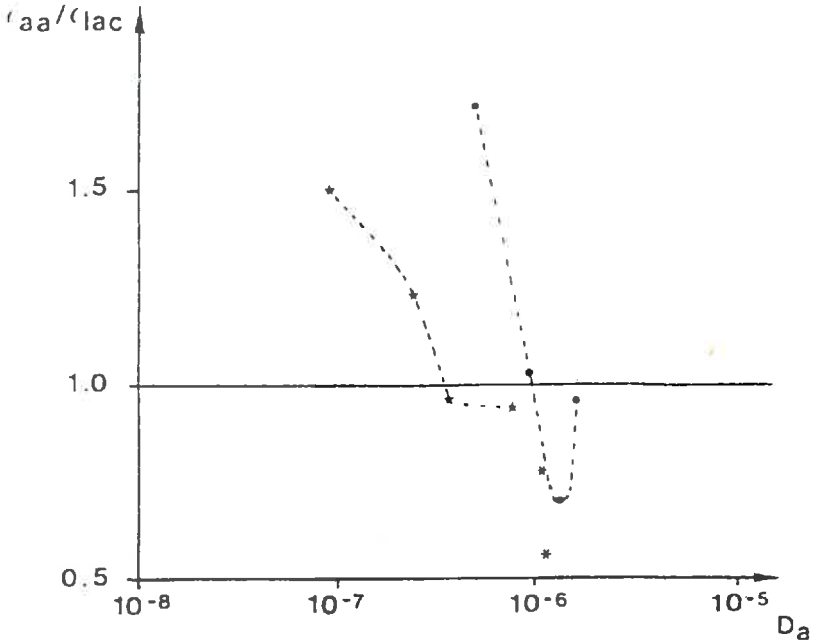


Figure 2.a : Lien entre la porosité équivalente, rapportée à la porosité lacunaire, et le coefficient de diffusion équivalent d'échantillons de sols secs (silicagel).
(•) : sols à squelette sableux;
(★) : sols à squelette limoneux;
(*) : sols remaniés.

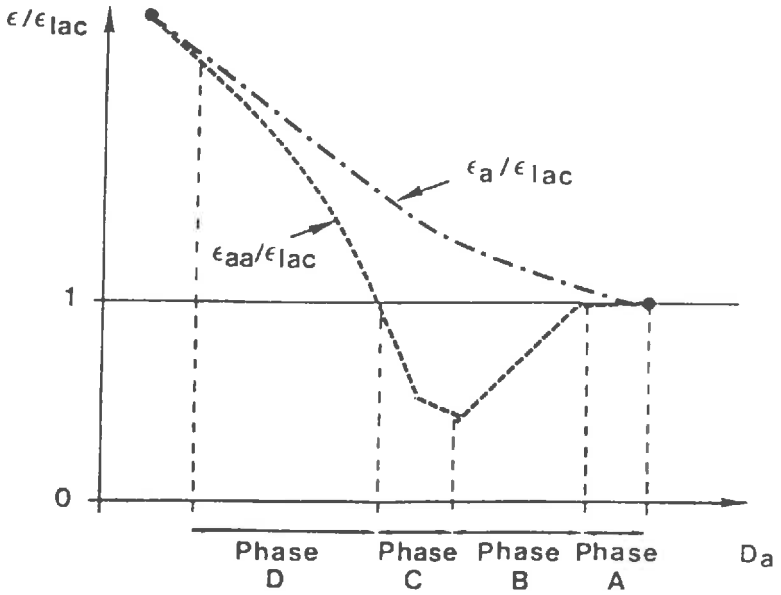


Figure 2.b : Lien entre différentes valeurs de porosités, rapportées à la porosité lacunaire, et le coefficient de diffusion équivalent de différents milieux à squelettes identiques et à taux d'argile variables — Essai d'interprétation qualitative des données expérimentales.

porosité équivalente d'un échantillon ramenée à la porosité lacunaire de celui–ci et la valeur du coefficient de diffusion équivalent du milieu (fig. 2.a). Ces faits sont liés à l'aspect imparfait de l'assimilation d'un milieu poreux à un milieu homogène équivalent.

Nous proposons à la figure 2.b une interprétation qualitative des résultats obtenus. Suivant la nature du squelette, toute ou partie de la courbe est parcourue quand la teneur en argile varie. Pour cette représentation, nous admettons que les variations de D_a sont liées à des variations de teneur en argile d'un échantillon à squelette défini. Schématiquement, nous distinguons 4 états :

- A : aux faibles taux d'argile, l'espace poral lacunaire a une "très bonne continuité" et le coefficient de diffusion équivalent de l'échantillon est trop élevé pour permettre la diffusion du gaz au sein de la phase argileuse dont le volume est faible pendant la durée des mesures : la porosité équivalente est égale à la porosité lacunaire;
- B : à des taux légèrement plus élevés, certaines zones de l'espace poral lacunaire deviennent difficiles d'accès au regard de la vitesse globale de transfert : la porosité équivalente devient inférieure à la porosité lacunaire;
- C : à des taux d'argile plus élevés, la diminution du coefficient de diffusion a un effet contraire : la diminution de la vitesse globale de transfert permet la pénétration du gaz diffusant dans des zones difficiles d'accès de l'espace poral de type lacunaire, voire de façon superficielle au sein de la phase argileuse (la transition entre cette phase et la précédente dépend simultanément du coefficient de diffusion équivalent du milieu et de la morphologie de l'espace poral);
- D : enfin, l'augmentation du taux d'argile a un effet tel que la vitesse globale de transfert permet l'intrusion du gaz diffusant dans la phase argileuse au cours du processus de diffusion.

Le point où la porosité équivalente devient égale à la porosité totale de l'échantillon peut être supposé caractéristique d'une valeur de coefficient de diffusion équivalent supérieur ou égal au coefficient de diffusion spécifique à la phase argileuse.

Ainsi, toute cette courbe est parcourue par les mélanges à squelette sableux (fig. 2.a). A une teneur pondérale en argile de 50%, la porosité équivalente est proche de la porosité totale de l'échantillon. Le coefficient de diffusion associé est égal à 3 pour cent du coefficient de diffusion D_0. Cette valeur est conforme aux estimations faites dans le chapitre II (paragraphe (A.2)) pour le coefficient de diffusion spécifique à la phase argileuse.

Les mélanges à squelette limoneux ont des coefficients de diffusion plus faibles que cette valeur "seuil" . Par ailleurs, leur squelette est de dimension plus petite, d'où une surface de contact argile–lacune plus importante et une épaisseur d'argile réduite. Aussi, la porosité équivalente de ces échantillons est elle égale à la porosité totale de ceux–ci.
Les deux sols remaniés ont des coefficients de diffusion entraînant une porosité équivalente inférieure à la porosité lacunaire (le troisième sol remanié (Vignères), ayant donné des résultats instables d'une répétition à l'autre et incohérents, a été éliminé de notre analyse).

A.1.b)<u>Influence du squelette :</u>

La comparaison des coefficients de diffusion obtenus pour les différents mélanges artificiels nous montre des écarts très importants entre les mélanges à squelette sableux et les mélanges à squelette limoneux pour des valeurs semblables de porosités lacunaires.

Sachant que nous étudions un phénomène de diffusion d'un gaz à l'état de trace, aucun phénomène de convection ne lui est associé : la valeur du coefficient de diffusion doit donc être identique quelles que soient les dimensions du squelette pour des arrangements identiques à un facteur d'échelle près. La seule restriction à ce fait est liée à des arrangements de particules de dimensions très petites où les chocs entre molécules et particules solides vont devenir comparables en ordre de grandeur aux chocs inter–moléculaires (phénomène de diffusion de **KNUDSEN**).
Néanmoins, les différences observées entre mélanges à squelettes sableux et mélanges à squelettes limoneux ne peuvent s'expliquer par ce phénomène en raison des estimations du diamètre des pores que nous avons obtenues grâce à la porosimétrie au mercure (annexe III).

Plusieurs raisons sont susceptibles d'expliquer ces observations :

- la forme générale des particules du squelette peut être invoquée (chapitre I, paragraphe (A.2)). Pour ceci, il faut que le squelette limoneux ait un indice de sphéricité beaucoup plus faible que le squelette sableux. Cette explication est possible si l'on admet que le diamètre moyen des limons puisse être considéré comme égal à 11 μm (la taille des limons est comprise entre 2 et 20 μm). En effet, l'estimation du diamètre de ces limons par des mesures de perméabilité à l'air et utilisation de l'équation de **KOZENY** nous donne un diamètre équivalent de l'ordre de 6μm. Ces différences correspondraient alors

à un aplatissement des particules (surface des particules environ 2 fois plus importante que dans le cas de particules sphériques). Pour des éllipsoïdes tels que a = b = r c, on trouverait une valeur de l'ordre de 10 pour r, ce qui permet presque d'expliquer les différences observées entre le limon à 5% d'argile et les mélanges à squelette sableux. Néanmoins, une simple variation du diamètre moyen réel des sphères est suceptible de changer beaucoup la valeur de r : ainsi, pour un diamètre moyen de 18 μm, la valeur de r serait proche de 20 (cependant, il faut se rappeler que le terme "valeur moyenne" correspond à une distribution de particules de tailles différentes ayant une fonction de densité inconnue);

- la variabilité de taille des particules du squelette peut être invoquée car elle implique des différences de réseaux topologiques. Néanmoins, à porosité libre à l'air similaire, le changement de réseau ne semble pas pouvoir expliquer le phénomène tant qu'il n'y a pas de blocage de pores : ainsi, si l'on calcule la conductance de deux réseaux 3–D de formes générales cubiques, de mêmes dimensions et de même somme de conductances élémentaires pour des liaisons identiques, on obtient des conductances identiques à 15% près environ pour des réseaux à maillages cubique et tétraédrique;
- le blocage de pores par des "films" d'argile peut aussi être invoqué : le processus de première dessiccation ne serait pas identique pour des mélanges à squelettes limoneux ou sableux, soit en raison de l'étalement granulométrique différent des deux types de squelettes considérés, soit en raison de propriétés mécaniques non homothétiques liées au processus de première dessiccation. Ce phénomène semble être l'unique explication possible de la différence de coefficient de diffusion entre les limons à 5% et à 15% d'argile : il y aurait peu de blocages de pores lacunaires pour le sol à squelette limoneux ayant un taux d'argile de 5% contrairement aux sols à teneur en argile plus élevée.

A.2)<u>Comparaison entre sols secs et sols faiblement humectés :</u>

Les sols "faiblement humectés" correspondent aux sols secs ayant été humectés en phase vapeur par conservation dans une enceinte close en présence d'eau libre à une température d'environ 40 °C pendant environ 1 semaine. Ce procédé nous a permis d'obtenir des humidités correspondant à un taux d'occupation de l'espace poral spécifique à

Sol	Taux de saturation de la phase argileuse
Sable	
15% Arg.	.432
25% Arg.	—
40% Arg.	—
50% Arg.	.401
Limon	
15% Arg.	.446
25% Arg.	.472
40% Arg.	.445
Sarthe (15% Arg.)	.294
Boigneville (25% Arg.)	.324
Vignères (50% Arg.)	.312

Tableau 2 : Taux de saturation de la phase argileuse par de l'eau pour les sols faiblement humectés : volume d'eau présent rapporté au volume de l'espace poral spécifique à la phase argileuse d'un échantillon de sol.

la phase argileuse d'environ 1/3 (tab. 2).

Les coefficients de diffusion sont présentés au tableau 3. La comparaison entre les résultats obtenus sur sols secs et sols faiblement humectés montre de très légères différences entre les différentes valeurs. Ces différences ne sont importantes que dans le cas du sol des Vignères (teneur en argile proche de 60%). Le coefficient de diffusion équivalent dépend peu du coefficient de diffusion équivalent spécifique à la phase argileuse qui doit se trouver fortement diminué : la prépondérance du milieu lacunaire suggérée dans le premier chapitre semble donc confirmée, même pour les sols à squelette limoneux où le coefficient de diffusion est faible (dans ce dernier cas, la phase argileuse est pénétrée par le gaz diffusant, mais elle intervient peu dans son transfert).

La diminution du coefficient de diffusion équivalent ne semble guère explicable par la diminution du coefficient de diffusion spécifique à la phase argileuse d'autant que cette diminution intervient pour les mélanges artificiels dès de faibles taux d'argile (15%).
Celle–ci pourrait être due à deux causes :

- le gonflement de l'argile débutant avant la saturation de celle–ci;
- des hétérogénéités locales éventuelles de teneurs en eau, l'intervalle entre l'humectation et les mesures ayant été d'environ 1 semaine.

Dans ces deux hypothèses, le gonflement de la phase argileuse peut être mis en cause. Ces modifications pourraient, par ailleurs, expliquer le comportement des sols remaniés de la Sarthe et de Boigneville pour lesquels l'humectation a très peu d'influence sur le coefficient de diffusion mais une influence positive sur la porosité équivalente (tab. 3) : pour ces sols, un faible gonflement de la phase argileuse pourrait faciliter au gaz diffusant l'accès à une fraction de l'espace poral lacunaire sans entrainer de variations du coefficient de diffusion équivalent.

A.3)Modèle de coefficient de diffusion – Comparaison avec les données expérimentales :

En utilisant le concept de réseau, le coefficient de diffusion peut se modéliser par le produit de trois termes dans le cas de milieux isotropes et en absence de blocages de liaisons :

- un premier terme est lié à la densité du réseau et à son architecture globale :

$$K\,(N/V)^{1/3} \qquad (1.a)$$

Sol	Sol sec		Sol faibl. humecté	
	Coef. dif.	Por. eq.	Coef. dif.	Por. eq.
Sable				
15% Arg.	.161 10^{-5}	.382	.151 10^{-5}	.347
25% Arg.	.132 10^{-5}	.253	.126 10^{-5}	.233
40% Arg.	.954 10^{-6}	.256	.932 10^{-6}	.254
50% Arg.	.486 10^{-6}	.280	.442 10^{-6}	.243
Limon				
15% Arg.	.358 10^{-6}	.406	.351 10^{-6}	.414
25% Arg.	.239 10^{-6}	.427	.221 10^{-6}	.369
40% Arg.	.866 10^{-7}	.301	.771 10^{-7}	.287
Sarthe (15% Arg.)	.113 10^{-5}	.189	.111 10^{-5}	.322
Boigneville (25% Arg.)	.104 10^{-5}	.232	.101 10^{-5}	.319
Vignères (60% Arg.)	.422 10^{-7}	.296	.318 10^{-7}	.204

Tableau 3 : Valeurs du coefficient de diffusion équivalent et de la porosité équivalente pour différents mélanges artificiels et sols remaniés (3 répétitions pour chaque mesure sur sol sec (Vignères : 6 répétitions) et 1 répétition pour chaque sol faiblement humecté).
(la valeur de D_0 est estimée égale à 1.50 10^{-5}).

K est une constante dépendant de l'architecture globale du réseau et demeurant constante pour des variations homothétiques du milieu, N est le nombre de liaisons par unité de volume V;

– un deuxième terme est lié à la conductance moyenne d'une liaison :

$$D_0 \overline{\left[\frac{S}{L} f\right]} \qquad (1.b)$$

L est la longueur d'une liaison, S sa section moyenne et f est le coefficient de forme qui lui est associé. Pour des valeurs très petites de S, un coefficient correcteur doit être rajouté à ce terme pour tenir compte de l'influence des parois;

– un troisième terme est lié à la variabilité des valeurs de conductance des liaisons :

$$h(\sigma_{\lambda_{cc}}) \qquad (1.c)$$

Ce dernier terme prend en compte le coefficient de variation des conductances élémentaires mais aussi le type de distribution aléatoire de celles–ci. Pratiquement, nous négligeons actuellement la fonction h pour deux raisons :

- les résultats d'intrusion de mercure (annexe III) montrent que le coefficient de variation des sections de passage limitant des liaisons du réseau lacunaire est élevé mais peu variable d'un sol à l'autre : celui–ci peut être en effet estimé à partir de la largeur de l'intervalle de diamètres à l'intérieur duquel l'intrusion de mercure est très importante (les simulations d'intrusion de mercure dans des réseaux montrent qu'en première approche la largeur de cet intervalle est indépendante du nombre de liaisons par noeud du réseau et de son type bulle ou capillaire (annexe III)). Dans tous les cas, le coefficient de variation des sections de pasage limitant des liaisons du réseau lacunaire a été estimé à 0.8;
- par ailleurs, seules les variations du caractère "variabilité" doivent être prises en compte, la constante K définie

précédemment prenant alors en compte les détails que nous ne savons pas quantifier mais que nous supposons d'influence constante sur un domaine d'étude.

La modélisation précédente nous permet d'aboutir à la formule suivante :

$$D_a = D_0 \, K \left[\frac{N}{V}\right]^{1/3} \overline{\left[\frac{S}{L} \; f\right]} \qquad (2)$$

En supposant que la moyenne des conductances puisse s'écrire comme directement liée à la moyenne des termes intervenant dans son expression, on a alors :

$$D_a = D_0 \, K \left[\frac{N \, \bar{S} \, \bar{L}}{V}\right]^{1/3} \left[\frac{\bar{S}}{\bar{L}^2}\right]^{2/3} \bar{f} \qquad (3)$$

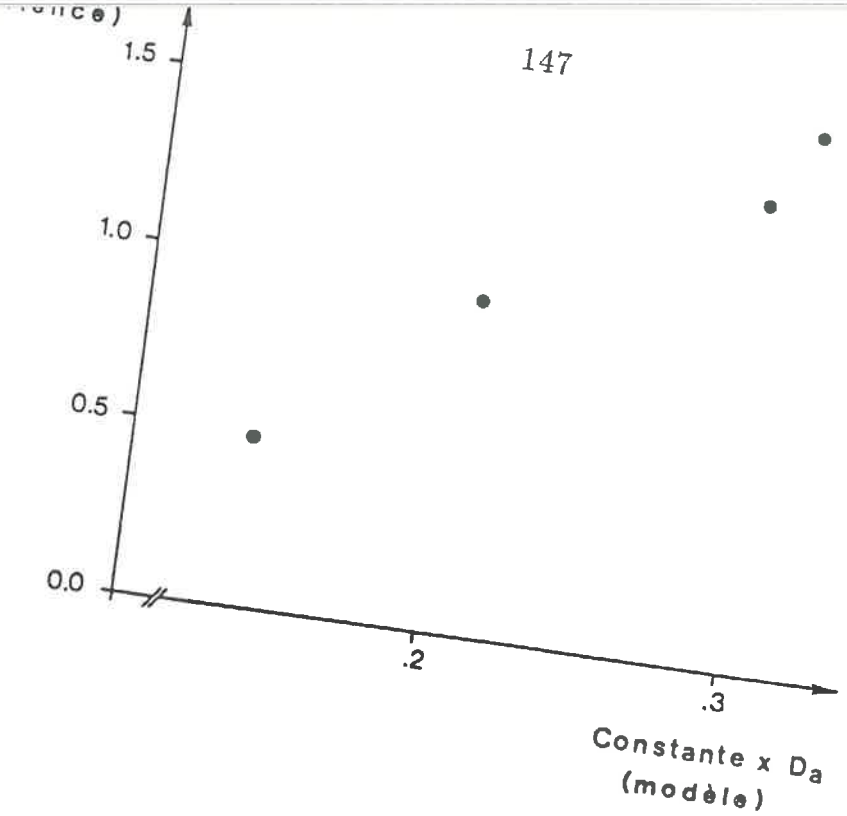
Ainsi, nous pouvons arriver à l'expression simplifiée suivante :

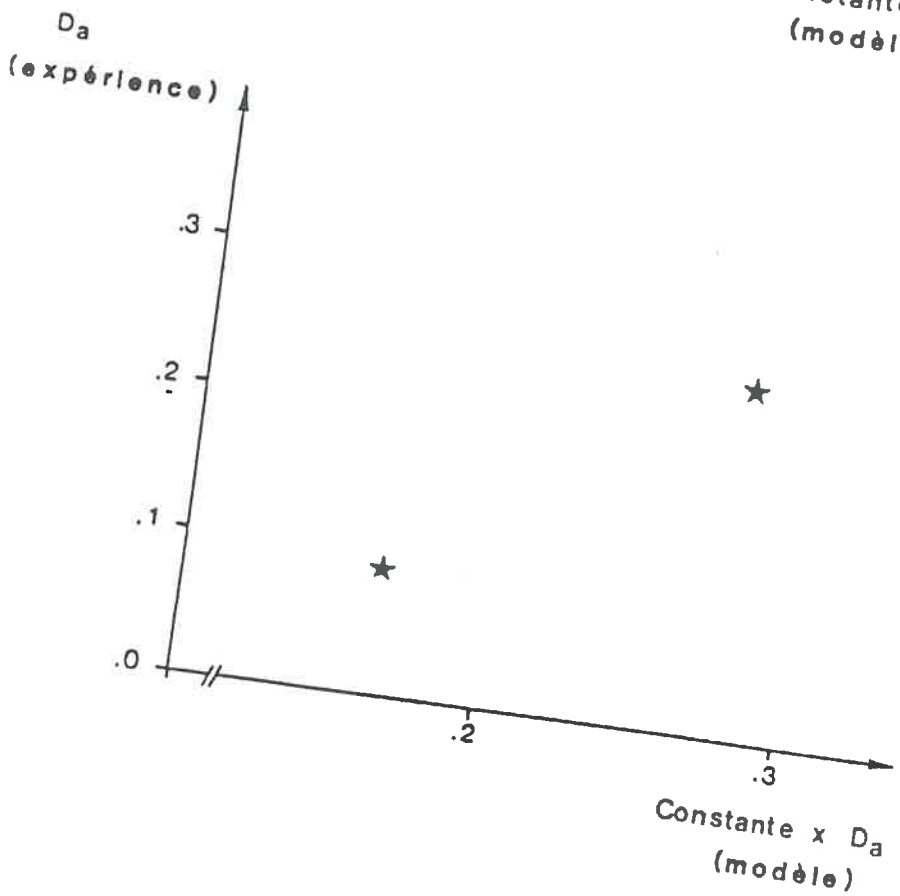
$$D_a = D_0 \, K \, \epsilon_{lac}{}^{1/3} \left[\frac{\bar{S}}{\bar{L}^2}\right]^{2/3} \bar{f} \qquad (4)$$

Dans cette modélisation, nous ne prenons pas en compte un éventuel blocage de liaisons : la comparaison entre ce modèle et les données expérimentales nous donnera des indications sur l'ajout d'un tel terme.
Deux objections peuvent être soulevées à l'utilisation des équations mises en place précédemment :

- d'une part, les zones de contact entre liaisons ne sont pas ponctuelles, ce qui est sous–entendu dans toutes les études préliminaires que nous avons effectuées sur réseau;
- d'autre part, le calcul des valeurs de $\bar{L}$, $\bar{S}$ et $\bar{f}$ fait appel à un modèle d'organisation établi antérieurement (**FIES**,1978) : ces grandeurs ne sont pas estimées ou mesurées de manière directe.

Nous avons étudié le lien existant entre l'ébauche de modèle proposé à l'équation (4) et les données expérimentales pour les mélanges artificiels (fig. 3.a et 3.b). La comparaison





Figures 3.a et 3.b : Lien entre les valeurs expérimentales de coefficients de diffusion équivalents et les valeurs calculées à un coefficient multiplicateur près :
a/mélanges à squelette sableux;
b/mélanges à squelette limoneux.

nous montre que, dans le cas des sables et des limons, s'il existe une liaison de type linéaire entre modèle et mesures, cette liaison ne passe pas par l'origine des deux axes : le modèle ne reflète pas correctement la réalité. Dans le cas des limons, une mesure ne peut pas être incluse dans l'étude (mélange à 5% d'argile) : en effet, il n'est pas possible d'ajuster pour ce mélange une teneur en eau au point d'entrée d'air du cycle de première dessiccation (d'après le modèle de **FIES** (1978)) permettant de calculer les caractéristiques morphologiques de l'espace poral lacunaire à inclure dans l'équation (4).

A.4)Conclusion au paragraphe A :

Dans ce paragraphe, nos résultats posent plus de questions qu'ils n'apportent de réponses :

- pourquoi de telles différences de comportement entre les mélanges à squelettes limoneux et les mélanges à squelette sableux ?
- pourquoi de telles variations entre les prévisions sur modèles et les estimations du coefficient de diffusion ?

A priori, ces réponses sont, au moins pour partie, à rechercher dans la topologie du milieu lacunaire et non dans la forme des pores comme nous le suggèrent les résultats d'intrusion de mercure (annexe III) et l'analyse visuelle de lames minces (chapitre II).
Tant que nous ne serons pas en mesure de percevoir la logique générale des changements de topologie du milieu lacunaire en fonction du squelette et du taux d'argile (voire de sa nature), nous ne pourrons proposer un modèle valable de variations du coefficient de diffusion entre massifs texturaux secs.
Ces variations de topologie concernent :

- le blocage de pores du milieu lacunaire sans modification de l'organisation générale du réseau de pores – à ce titre, les variations entre coefficients de diffusion mesurés pour les mélanges artificiels à squelette limoneux et ayant des taux d'argile respectivement égaux à 5 et 15 % montrent que pour des réseaux à structures de base identiques, car les taux d'argile sont faibles, des phénomènes de blocages importants de pores doivent intervenir –;
- le changement général du réseau de pores avec une longueur de liaisons égale à plusieurs fois la taille des particules du squelette;
- l'apparition d'une anisotropie d'organisation du réseau de pores;
- la présence de réseaux de pores "emboîtés" liés à la diversité de tailles des particules du squelette comme le suggèrent l'observation en microscopie

électronique de surfaces polies de mélanges limon–argile et d'autres observations d'intrusion de mercure (**FIES**, communication personnelle).

Au vu des limites de la porosimétrie au mercure (annexe III), l'analyse d'image pourrait éventuellement être un nouveau moyen d'investigation de ces variations de topologie si nous devenons capable de réaliser des images où soient aisément différentiables les lacunes, la phase argileuse et les particules du squelette.

B)Observations sur sols remaniés humides :

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats liés à deux types de sols remaniés correspondant à des taux d'argile d'environ 15 et 25 % (sols de la Sarthe et sol de Boigneville).

D'une certaine façon, nous simplifions le problème posé : on a le même matériau et on fait varier l'humidité. Le réseau de base est donc le même mais ce sont ses liaisons dont les caractéristiques évoluent avec le gonflement de la phase argileuse et avec la présence éventuelle d'eau.

Le choix de deux teneurs en argile se justifie par l'espoir d'obtenir une variation dans la réalisation de ces modifications.

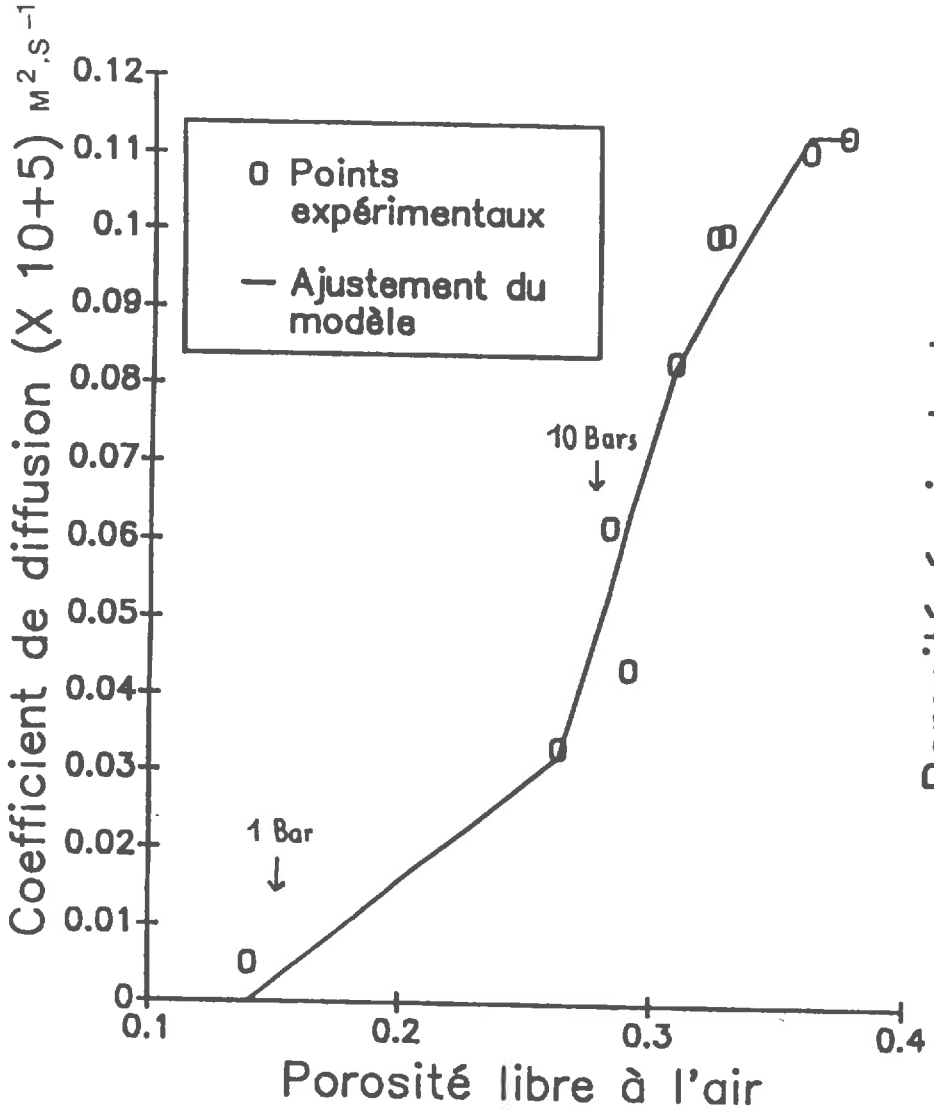
B.1)Coefficient de diffusion et porosité équivalente :

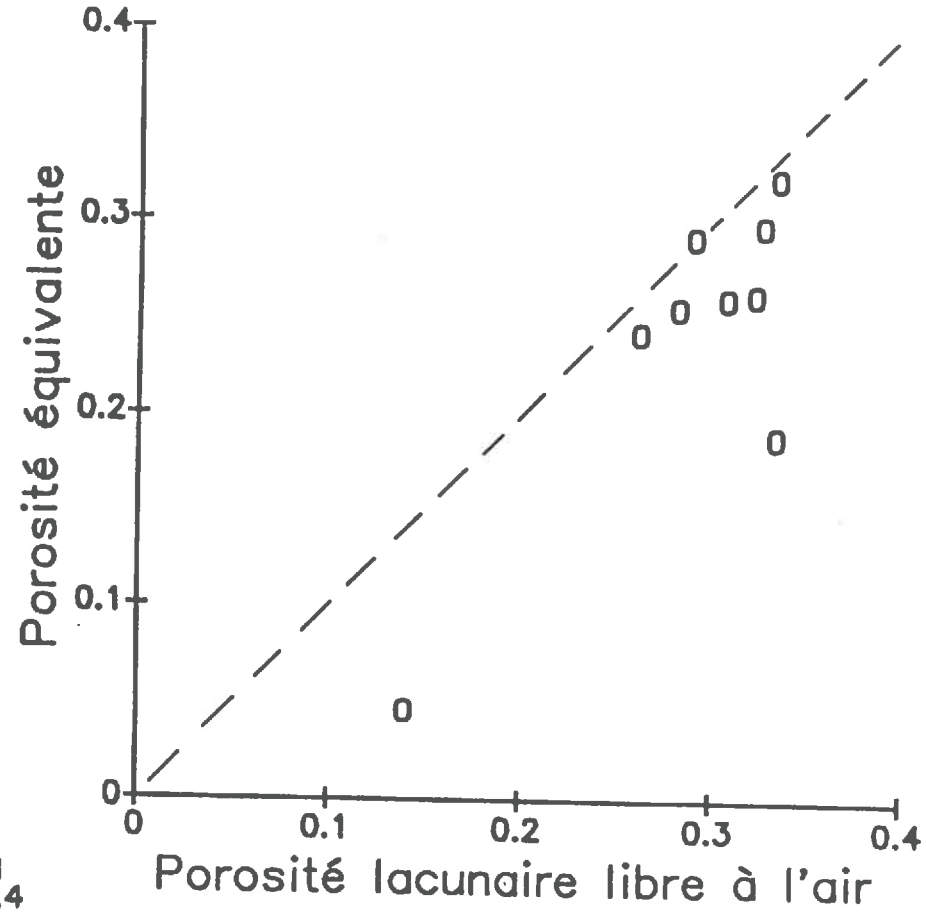
Pour ces mesures, les sols ont subi initialement un processus de première dessiccation par ressuyage modulé. Ceux–ci sont ensuite réhumectés à l'air à un potentiel capillaire voisin de –0.05 bars puis portés à différents potentiels hydriques. Dans tous les cas, nous n'atteignons jamais l'équilibre de potentiel recherché en raison de la taille des échantillons (2.5 cm d'épaisseur).

L'humidité pondérale est déterminée *a posteriori*. Elle est éventuellement reliée à un potentiel capillaire à partir des mesures présentées au paragraphe (B.3.a).

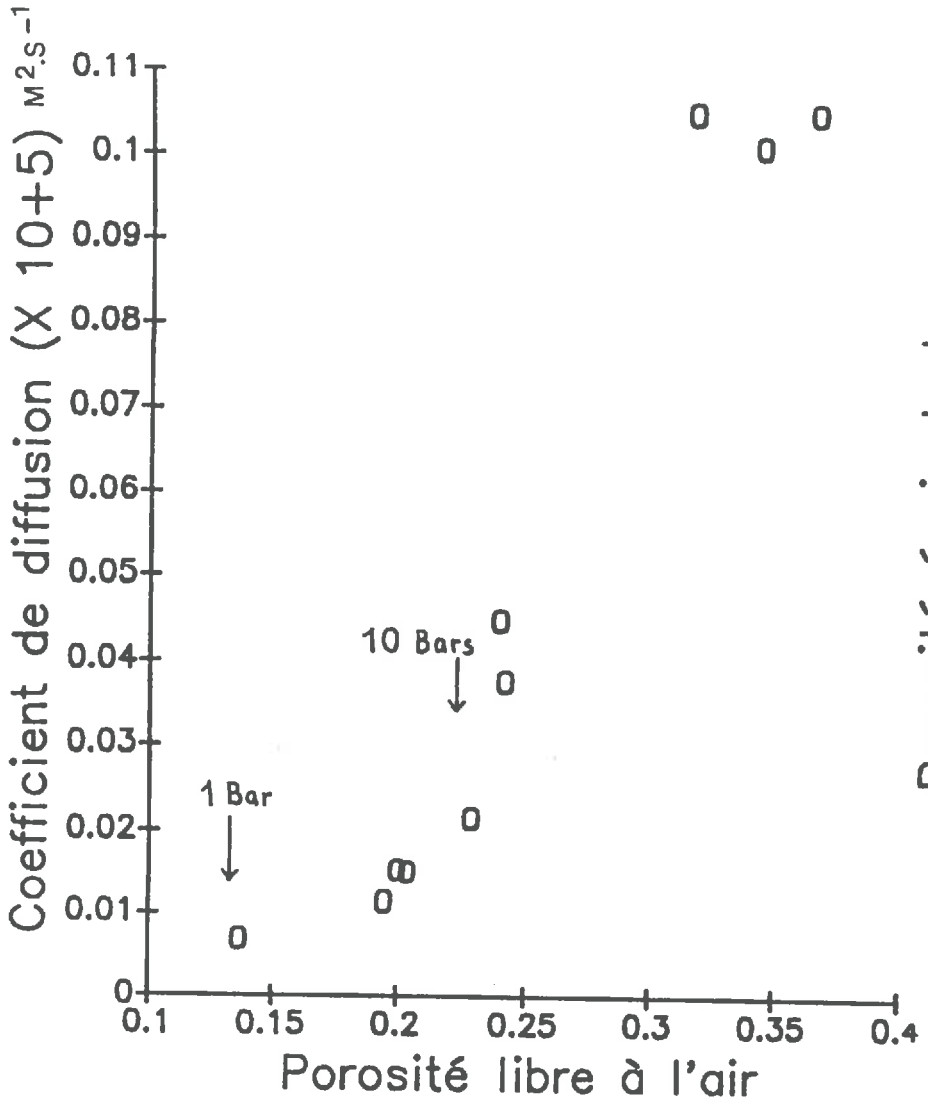
Pour les deux sols étudiés, nous présentons les coefficients de diffusion équivalents en fonction de la porosité libre à l'air (fig. 4.a et 5.a).

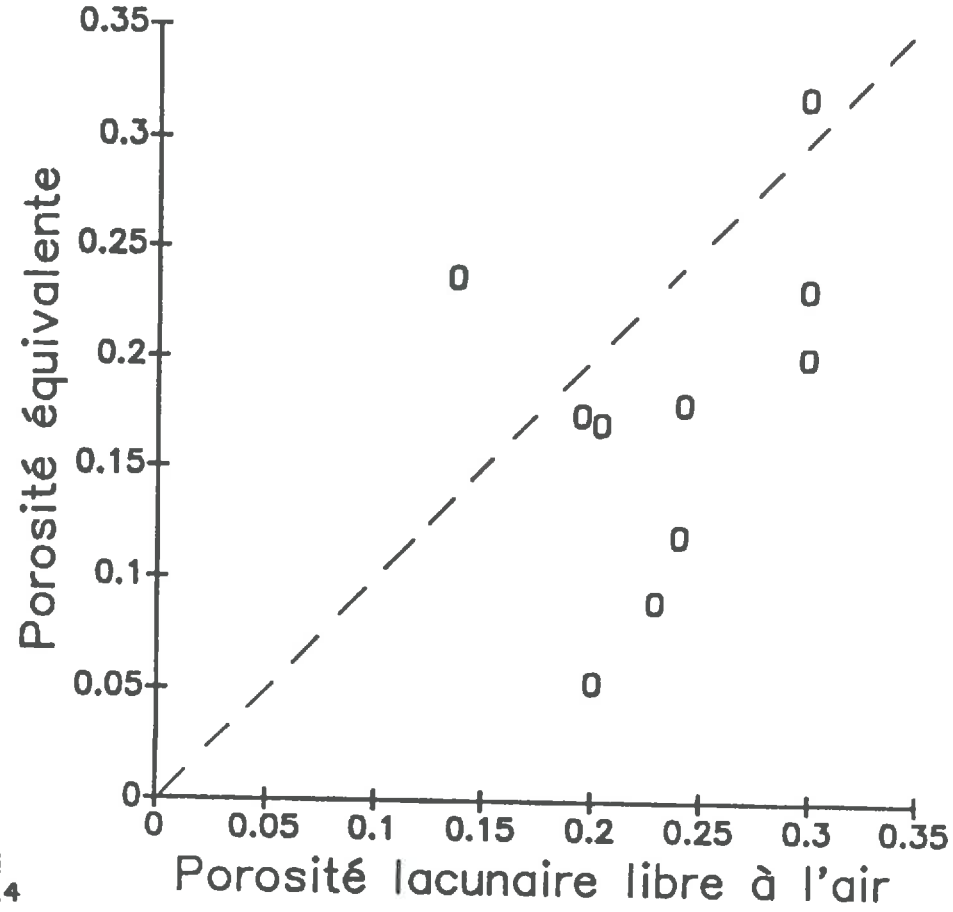
Dans les deux cas, on observe un "plateau", puis une décroissance rapide. Le plateau correspond aux faibles teneurs en eau. Il confirme que, la phase argileuse n'a pratiquement pas d'influence sur le processus de diffusion. Dans le cas du sol de la Sarthe, la saturation





Figures 4.a et 4.b : Paramètres diffusifs associés au sol remanié de la Sarthe :
a/ Relation entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité libre à l'air
b/ Relation entre la porosité équivalente et la porosité lacunaire libre à l'air.





Figures 5.a et 5.b : Paramètres diffusifs associés au sol remanié de Boigneville :
a/ Relation entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité libre à l'air
b/ Relation entre la porosité équivalente et la porosité lacunaire libre à l'air.

de la phase argileuse s'accompagne d'une faible diminution du coefficient de diffusion. Cette diminution peut être liée à la variabilité des échantillons. Le gonflement de l'argile ou sa saturation progressive par de l'eau ne sont pas en cause en raison de son taux dans ce sol et des résultats du paragraphe (A.2).
Pour des porosités libres à l'air plus faibles, on observe alors une décroissance très rapide du coefficient de diffusion : la décroissance correspond à une tangente à la courbe coupant l'axe des abscisses pour une porosité libre à l'air très supérieure à zéro.
Cette décroissance s'atténue aux fortes teneurs en eau pour ne diminuer alors que lentement.

Par ailleurs, nous présentons l'évolution de la porosité équivalente en fonction de la porosité lacunaire libre à l'air (fig. 4.b et 5.b). Ces représentations montrent l'imprécision des résultats quant à la porosité équivalente. Cette imprécision est partiellement due à la méthode de mesure. Malgré ceci, pour chacune de ces courbes, les points liés aux sols secs doivent être mis à part en raison de l'instabilité de la porosité équivalente liée à de très faibles variations de teneurs en eau (paragraphe (A.2)).
Ces résultats semblent indiquer une diminution progressive de la fraction de l'espace poral libre à l'air associée au concept de porosité équivalente. Cette diminution implique probablement un phénomène de blocage de pores.

B.2)Interprétation physique :

B.2.a)Variation de la porosité libre à l'air et de la densité du réseau lacunaire :

Il est possible de donner des prévisions du coefficient de diffusion si les variations de teneurs en eau n'entraînent qu'une variation de densité de réseau (nombre de liaisons par unité de volume) et de porosité lacunaire (jouant alors sur la longueur et la section moyenne d'une liaison) sans qu'il y ait blocage ou variation des coefficients de forme.
Ces variations entraîneraient une relation de type linéaire entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité lacunaire, ces deux derniers s'annulant en même temps. Il y a donc des modifications autres que celles invoquées ci–dessus :

- la forme des pores peut varier;
- des pores peuvent être bloqués.

B.2.b)Variation simultanée du coefficient de forme :

De façon schématique, on peut étudier l'influence de la forme des pores en admettant arbitrairement une relation linéaire entre le rapport "Section maximale / Section minimale" des liaisons de l'espace poral lacunaire et la porosité :

$$S_{max}/S_{min} = 1 + k \left[\frac{\epsilon_{at} - \epsilon_a}{\epsilon_{at}} \right] \qquad (5)$$

ϵ_{at} représente la porosité lacunaire initiale (celle d'un sol sec, par exemple).

Ainsi, il est possible de présenter les variations respectives de D_a/D_{at} en fonction de ϵ_a/ϵ_{at}. Ceci a été réalisé pour des valeurs de k comprises entre 0 et 30 (fig. 6). Dans ce dernier cas, le rapport de section varie entre 1 et 31.
Deux faits doivent être notés :

- partir d'un rapport de section supérieur à 1 aurait été plus réaliste. Néanmoins, cette modification est extrapolable à partir des courbes proposées ici et elle aurait abouti à des courbes de pentes moins marquées pour des valeurs de ϵ_a/ϵ_{at} élevées;
- pour des valeurs élevées de k, plus particulièrement pour k = 30, les variations de forme sont probablement accompagnées de blocages.

Dans tous les cas, on ne peut pas expliquer la brutalité de la diminution réelle des coefficients de diffusion par les simples déformations des pores du réseau lacunaire.

B.2.c)Blocage de pores :

Il y a donc blocage de pores lors de l'humectation. Cette conclusion concorde avec les estimations de porosités équivalentes (fig. 4.b et 5.b). Ce phénomène ne peut d'ailleurs pas se faire sans diminution du coefficient de forme. Ces blocages peuvent avoir deux origines :

- présence de ménisques d'eau;
- fermeture par gonflement de la phase argileuse.

Nous nous proposons d'étudier ces points dans le paragraphe suivant.

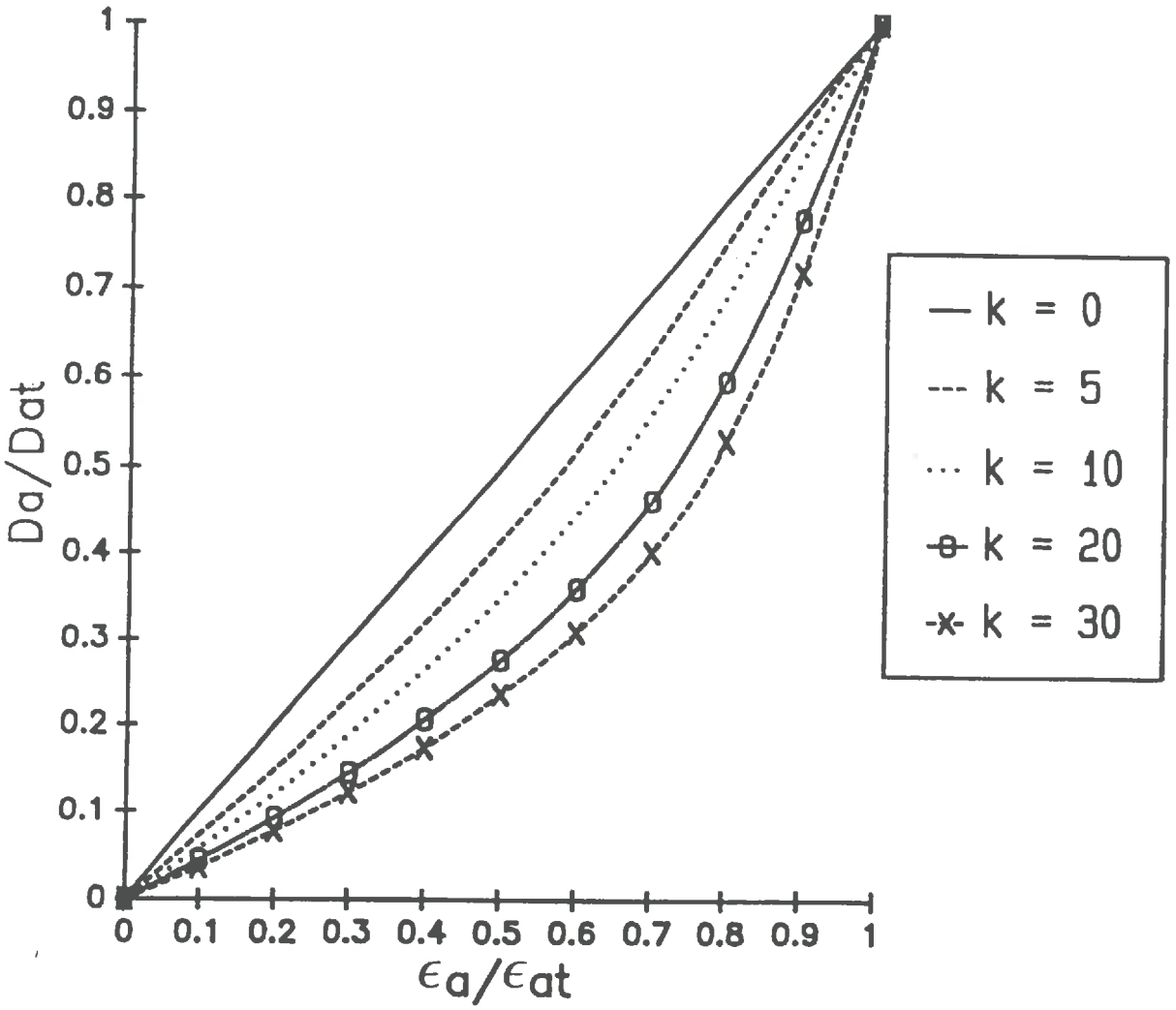


Figure 6 : Evolution du rapport D_a/D_0 en fonction du rapport ϵ_a/ϵ_{at}.

$$S_{max}/S_{min} = 1 + k \left[\frac{\epsilon_{at} - \epsilon_a}{\epsilon_a} \right]$$

B.3)Essai d'interprétation physique du blocage des pores :

B.3.a)Courbes ψ(W) des sols remaniés et de leur fraction argileuse :

Nous avons déterminé les valeurs de teneurs pondérales en eau W (et de densité apparente) associées à différents potentiels capillaires pour les deux sols étudiés ainsi que pour leur seule fraction argileuse.

Dans tous les cas, les sols – ou leur phase argileuse – subissent initialement un processus de première dessiccation en ressuyage modulé à partir d'une teneur en eau proche de la limite de liquidité. A sec, ces sols sont réduits à l'état d'agrégats (de 2 à 3.15 mm de diamètre). Ces agrégats sont alors réhumectés sous vide à un potentiel capillaire voisin de 0 puis équilibrés au potentiel recherché.

Les résultats sont présentés aux figures 7.a et 7.b. Comme cela avait été signalé au premier chapitre, ces résultats combinés aux mesures de densités apparentes montrent que la phase argileuse est encore saturée au potentiel capillaire de –100 bars (à sec, la porosité propre à la phase argileuse est d'environ 30%).

B.3.b)Taux d'encombrement de l'espace poral lacunaire par de l'eau :

Nous supposons que la phase argileuse a un comportement identique lorsqu'elle est isolée ou associée à un squelette. Il est alors possible d'utiliser cette hypothèse pour étudier le comportement de l'eau dans un mélange argile–squelette à partir de la connaissance de la courbe ψ(W) du sol ou de sa fraction argileuse. On peut en effet calculer l'eau en excès d'un sol par rapport à l'eau contenue dans sa fraction argileuse à un potentiel donné. Si l'on admet par construction que cette eau se trouve contenue en totalité dans la phase lacune, il est alors possible de calculer un taux d'encombrement lacunaire à partir de la connaissance des densités apparentes et des densités de solides du squelette et de la phase argileuse (fig. 8.b et 9.b).

Cet essai a été réalisé pour les deux sols présentés. Il montre que l'eau n'est présente de façon significative dans les lacunes que pour des valeurs de potentiel capillaire supérieures à –10 bars. Cette présence devient importante pour des valeurs de potentiel

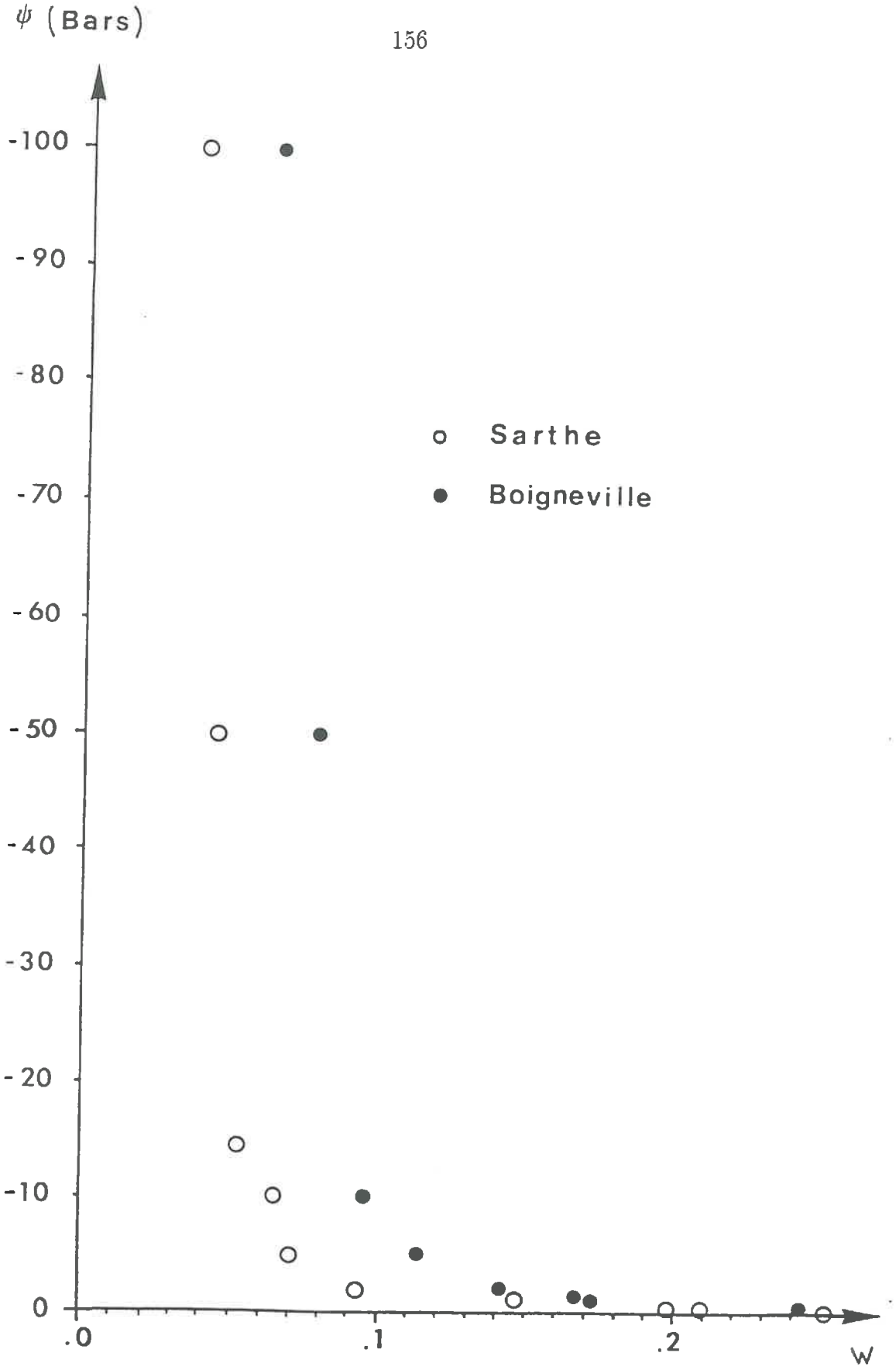


Figure 7.a : Relation entre le potentiel hydrique et la teneur pondérale en eau des sols de la Sarthe et de Boigneville.

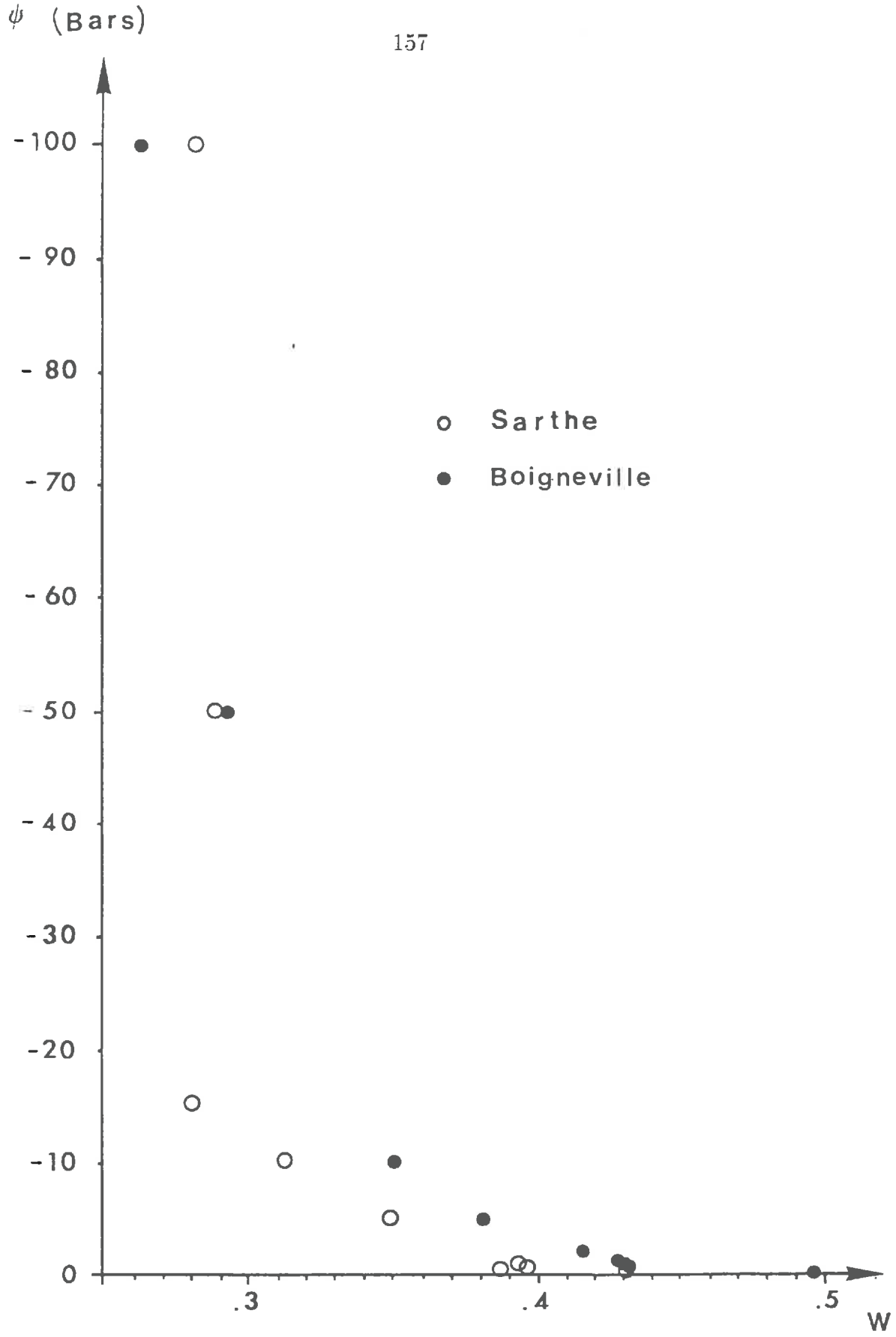
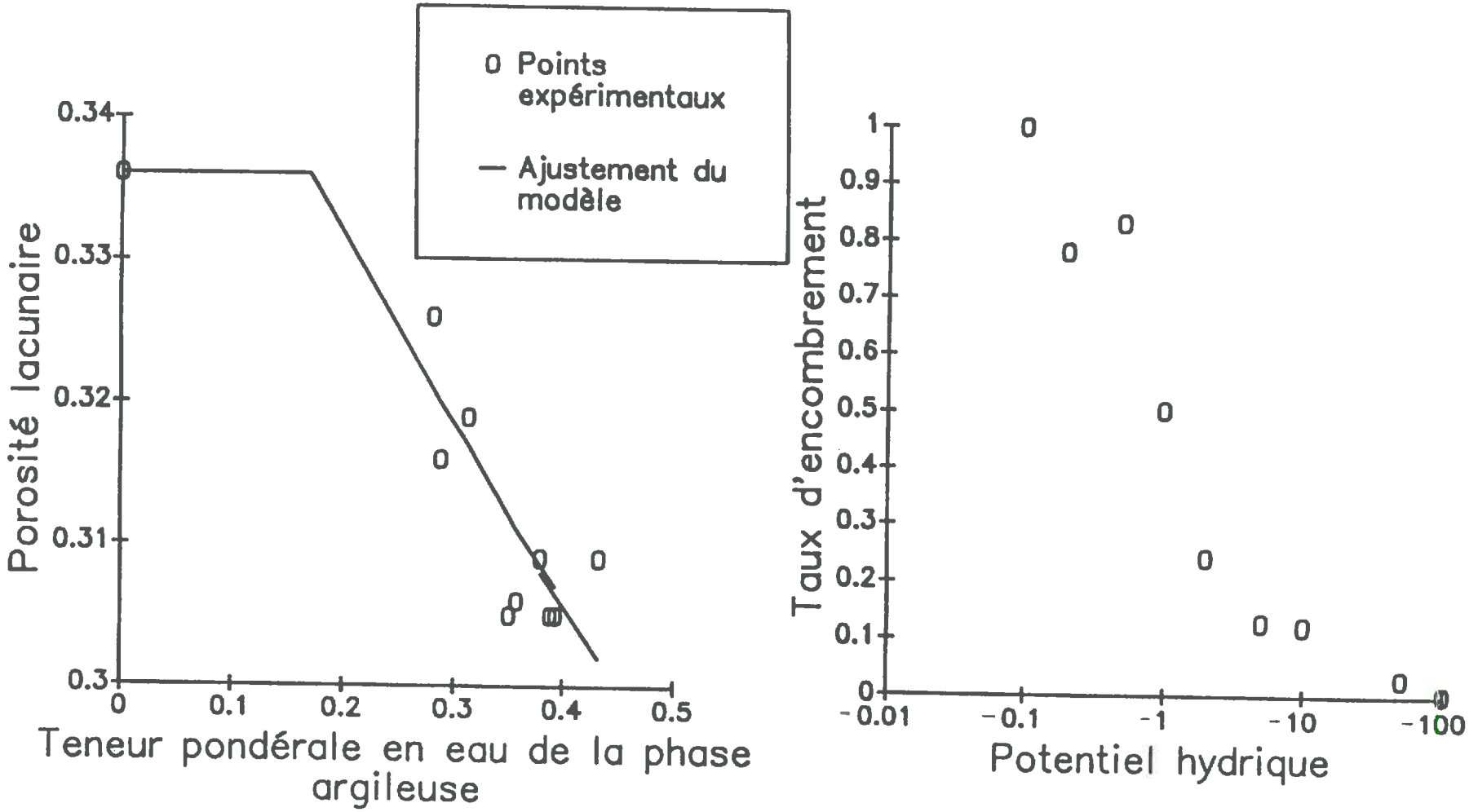
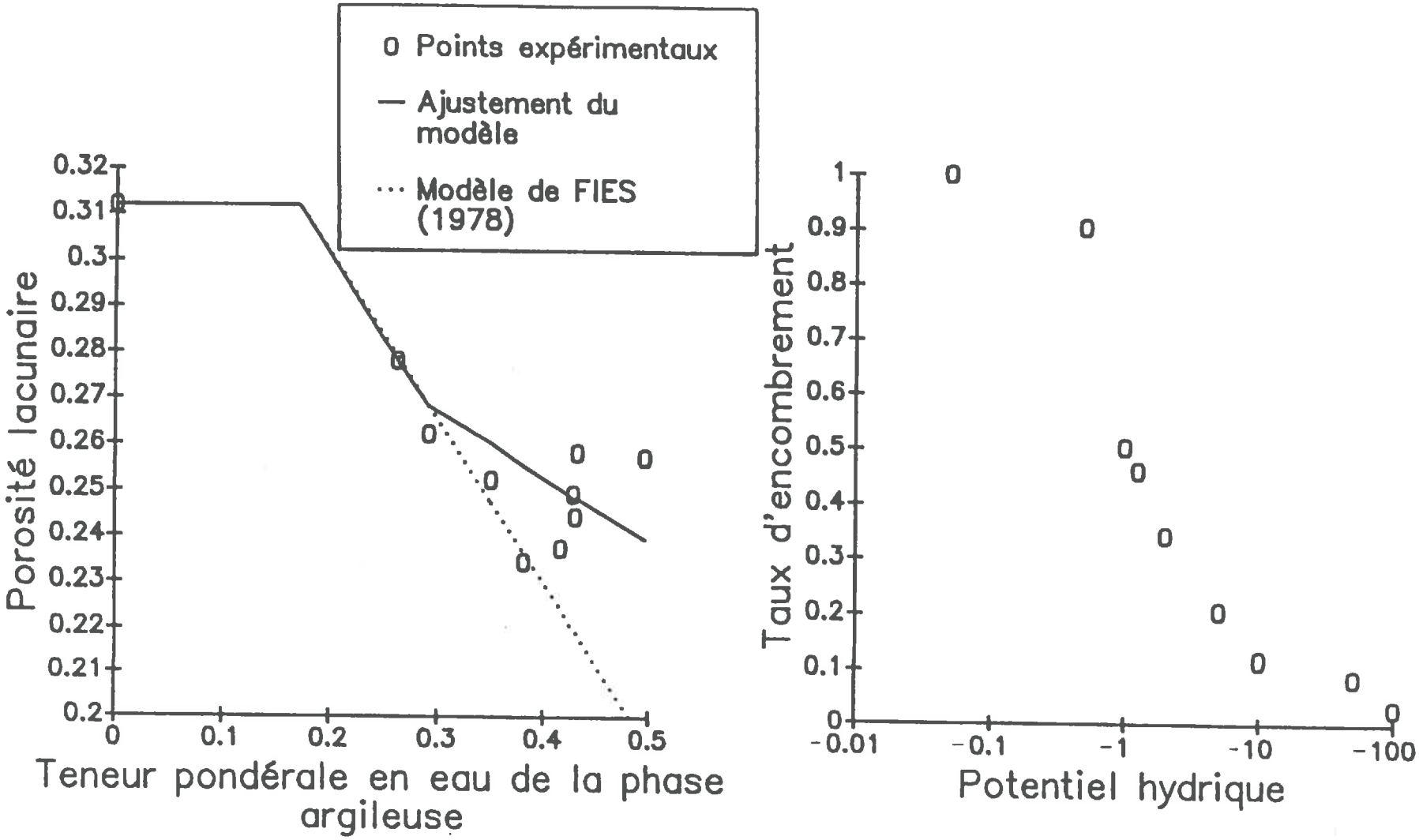


Figure 7.b : Relation entre le potentiel hydrique et la teneur pondérale en eau de la fraction argileuse des sols de la Sarthe et de Boigneville.



Figures 8.a et 8.b : Paramètres de l'espace poral lacunaire du sol remanié de la Sarthe :
a/ Relation entre la porosité lacunaire et la teneur en eau de la phase argileuse;
b/ Relation entre le taux d'encombrement par de l'eau de l'espace poral lacunaire et le potentiel hydrique (bars).



Figures 9.a et 9.b : Paramètres de l'espace poral lacunaire du sol remanié de Boigneville :
a/ Relation entre la porosité lacunaire et la teneur en eau de la phase argileuse;
b/ Relation entre le taux d'encombrement par de l'eau de l'espace poral lacunaire et le potentiel hydrique (bars).

voisines de –1 bar. Ce potentiel correspond à des rayons équivalents voisins de 1.5 µm. Ces ordres de grandeur correspondent à ceux donnés par la porosimétrie au mercure pour les sections de rétrécissement du milieu lacunaire de ces échantillons à sec.

B.3.c)Blocage de pores et présence d'eau dans le milieu poreux lacunaire :

Si le blocage des pores par des ménisques d'eau est le facteur déterminant de la diminution du coefficient de diffusion, celle–ci ne doit se manifester que pour des potentiels capillaires supérieurs ou égaux à –10 bars, soit pour des teneurs pondérales en eau supérieurs ou égales à 6 et 9.5% respectivement pour les sols de la Sarthe et de Boigneville. Ces teneurs correspondent à des porosités libres à l'air d'environ 28 et 22%. Elles se trouvent en deçà des valeurs pour lesquelles la diminution du coefficient de diffusion gazeuse devient importante.

Aussi, le blocage des pores est lié initialement au gonflement de l'argile entraînant la fermeture de pores. Ce blocage peut être accompagné de déformations de nature morphologique et ultérieurement de présence d'eau dans l'espace poral lacunaire proprement dit.

Nous faisons remarquer des différences dans le processus de réhumectation des sols ayant subi un cycle de dessiccation. Les échantillons de sols destinés aux mesures du coefficient de diffusion en phase gazeuse ont été réhumectés à l'air, contrairement aux échantillons ayant servi à l'obtention des relations $\psi(W)$ qui ont été réhumectés sous vide. Malgré ces différences nous admettons l'unicité de la relation $\psi(W)$.

B.4)Complément : évolution de la porosité lacunaire :

Dans ce paragraphe. nous faisons la même hypothèse qu'au paragraphe (B.3.b) : la phase argileuse a un comportement identique lorsqu'elle est isolée ou associée à un squelette. Ainsi, pour un potentiel fixé (ou pour une teneur pondérale en eau spécifique à la phase argileuse), il est possible de donner une estimation de la porosité lacunaire totale. Nous avons réalisé ce travail pour les deux sols précédemment étudiés (fig. 8.a et 9.a).

Dans le cas du sol de Boigneville nous faisons remarquer, qu'à partir d'une teneur

en eau pondérale (rapportée à la phase argileuse) d'environ 30%, il y a décrochement des estimations par rapport aux valeurs calculées pour un processus de première dessiccation (modèle de **FIES** (1978)).

Dans le cas du sol de la Sarthe, le modèle de **FIES** ne peut pas être utilisé car sa porosité à sec est trop faible pour pouvoir être modélisée par un arrangement cubique de sphères. Par ailleurs, la diminution de la porosité lacunaire à partir de la saturation de la phase argileuse est linéaire. Néanmoins, elle ne correspond pas à une simple diminution de son volume lié au gonflement de l'argile sans qu'il y ait accroissement du volume global comme dans le cas du sol de Boigneville. Cette dernière constatation est en contradiction avec d'autres mesures effectuées sur le même sol. Elle peut être liée à une sous évaluation de la porosité lacunaire à sec.

Les résultats obtenus sur le sol de Boigneville sont en accord avec les constatations faites précédemment, à savoir que la répartition de l'argile au cours du processus de première dessiccation est non conforme au modèle de **FIES** (1978) présenté dans le premier chapitre. Ce fait sera explicité au paragraphe (B.2.a) où nous montrerons que l'accumulation préférentielle d'argile dans les zones de rétrécissement permet d'expliquer les observations de ce paragraphe.

C)Essai de modélisation déterministe des variations du coefficient de diffusion équivalent :

C.1)Choix du modèle :

Le modèle à établir est un modèle mixte : il doit nous permettre de refléter, d'une part, les variations morphologiques de l'espace poral liées à des variations de teneur en eau et, d'autre part, les variations du coefficient de diffusion équivalent.

Ce modèle doit répondre à plusieurs critères :

- il doit être simple : il ne peut refléter la réalité que de façon schématique, celle–ci étant trop complexe pour être descriptible par un jeu de quelques paramètres. Ainsi, il ne peut pas lui être fidèle dans ses détails et une part d'arbitraire lui sera associée.

– il doit nous permettre de refléter des phénomènes de blocages de pores auxquels sont forcément associés des déformations des pores.

Ce modèle ne tient pas compte d'éventuelles corrélations spatiales. Nous évoquerons dans la suite les différentes possibilités qui peuvent nous permettre d'expliquer certains aspects de la décroissance du coefficient de diffusion non descriptibles par le modèle proposé au paragraphe (C.1.b).

Nous subdivisons le sol en cellules ayant le même volume apparent à sec et les mêmes proportions des différents constituants solides. Chaque cellule est présentable en coordonnées rectangulaires et correspond à une liaison du réseau lacunaire. Le côté d'une cellule est fixé arbitrairement à 1 unité.

Dans une cellule, les profils des constituants du squelette et de la phase argileuse sont tels qu'il y a variation de la section de la liaison qui leur est associée (fig. 10.a). Nous admettons que les frontières entre les différents milieux (squelette–argile et argile–lacune) sont planes.

Dès lors, il est possible de décrire la cellule idéale comme la cellule qui vérifie les propriétés suivantes (fig 10.a) :

– les proportions des différents constituants solides (argile et squelette) sont identiques à celles du sol qu'elle représente;
– les volumes de solide et les volumes apparents (total et spécifique à la phase argileuse) sont identiques à ceux du sol qu'elle représente;
– le rapport "Section maximale/Section minimale" de la liaison (pore lacunaire) est égal au rapport calculé par la méthode proposée au premier chapitre;
– au cours du processus de réhumectation, il y a blocage du pore lacunaire avec disparition simultanée de tout le volume qui lui est associé : les sections initialement maximale et minimale se ferment en même temps (fig 10.a) (on suppose le gonflement de l'argile unidirectionnel et proportionnel à son épaisseur).

Par rapport à cette cellule idéale, nous sommes amenés à introduire un biais dans la position de la frontière argile–lacune (fig. 10.b) pour tenir compte des phénomènes de

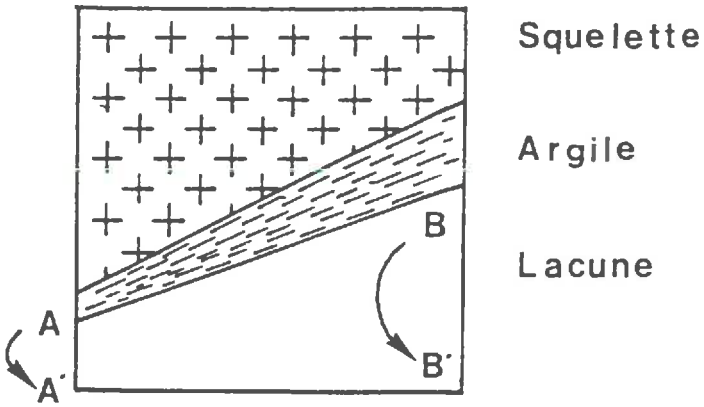


Figure 10.a : Elément "parfait" de sol associé à une liaison du réseau lacunaire dans la modélisation proposée (paragraphe (C.1)). (Au cours du gonflement de la phase argileuse, les points A et A' se rencontrent au même instant que les points B et B').

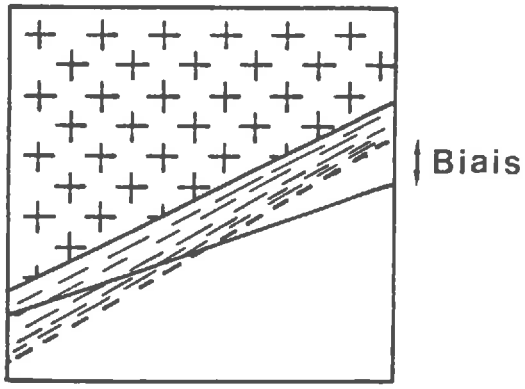


Figure 10.b : Mise en place d'un biais dans la frontière argile–lacune par rapport à l'élément parfait de sol défini à la figure 10.a.

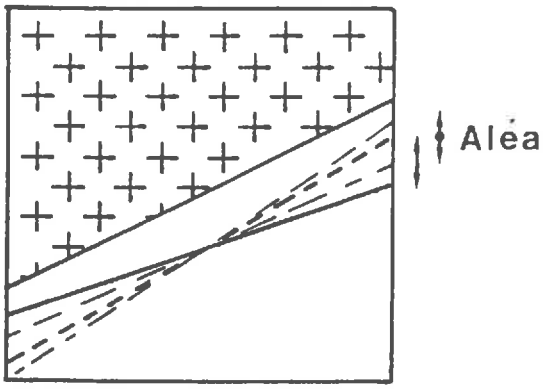


Figure 10.c : Ajout d'un aléa sur le biais de positionnement de la frontière argile–lacune d'un élément de sol défini à la figure 10.b.

blocages de pores qui ont été décelés précédemment. De plus, nous supposons que les frontières argile–lacune suivent une distribution normale d'écart–type σ autour de ce biais (fig 10.c) sans possibilité d'inversion du sens du biais. Cet aspect nous permet de ne pas bloquer simultanément tous les pores du réseau lacunaire.

Nous supposons qu'il n'existe pas d'interactions entre les différentes cellules ainsi définies : le volume apparent du sol est égal à la somme des volumes des cellules.

Le coefficient de diffusion équivalent du sol est alors calculé de la manière suivante :

- l'espérance $E(\lambda)$ et l'écart–type (à des fins de contrôle) de la conductance des liaisons non bloquées sont calculés;
- le nombre moyen n de liaisons non nulles est calculé;
- le coefficient de diffusion est alors donné par la formule suivante :

$$\frac{D_a}{D_0} = \text{Constante} \times E(\lambda) \times \left[\frac{n}{n(\text{init})} - \frac{2}{n(\text{init})/n(\text{noeuds})} \right] \qquad (6)$$

Dans l'ajustement ainsi réalisé, il reste une constante que nous n'avons aucun moyen de calculer.

C.2)Réponse du modèle aux différents paramètres à ajuster :

C.2.a)Evolution de la porosité lacunaire en fonction des paramètres du modèle :

Comme les cellules que nous avons introduites précédemment sont supposées sans interactions, l'évolution de la porosité lacunaire ne dépend que de l'évolution des volumes spécifiques à chaque cellule, c'est–à–dire des caractéristiques attribuées à la cellule idéale et des valeurs de biais et de l'écart–type autour de ce biais.

Pour illustrer l'influence de ces deux derniers facteurs, nous avons choisi un sol ayant un taux d'argile de 17.7% et un rapport de section de 3. Ces valeurs correspondent à la figure 10.a, soit un volume de squelette égal à 50% du volume de la cellule (pour une densité de solide de 2.65), un volume apparent d'argile égal à 15% du volume de la cellule (pour une densité de solide égale à 2.8 et une densité apparente égale à 1.9) et une densité

apparente du mélange égale à 1.61. Dans ce cas, les calculs proposés au premier chapitre nous donnent un rapport de section de 4.34: nous l'avons fixé à 3 pour que les valeurs du biais et de σ puissent être importantes.

Nous avons reporté les valeurs prises par la porosité lacunaire en fonction de la teneur pondérale en eau de la phase argileuse pour trois valeurs de biais (0, 0.09 et 0.12) et deux valeurs σ (0 et 0.03) à la figure 11. La valeur du biais va jouer essentiellement sur la limite inférieure que prendra la porosité lacunaire (celle–ci pouvant éventuellement croître à partir d'un seuil de teneur en eau de la phase argileuse pour certaines valeurs de biais). La valeur de σ va jouer sur la forme générale de la courbe : un écart type nul entraîne une transition brutale entre un régime à décroissance rapide et un régime à faible décroissance (voire de faible accroissement) de la porosité lacunaire. Cette brutalité est liée au fait qu'il va y avoir blocage simultané de toutes les cellules et diminution simultanée de la réduction du volume lacunaire. Un σ non nul va avoir pour conséquences une transition progressive d'un mode de gonflement à l'autre.

Par ailleurs, nous avons aussi fixé une valeur négative au biais (–0.05 avec σ=0.03); le biais est alors toujours négatif ou nul. Dans ce cas, l'évolution de la porosité lacunaire est identique à celle obtenue pour un biais nul pour toute la gamme d'humidité pondérale représentée à la figure 11. Au delà, la porosité lacunaire continue sa décroissance jusqu'à des valeurs de 0.115 pour 100.5% d'humidité pondérale puis celle–ci croît légèrement.

Cette étude de sensibilité nous a conduit a imposer une valeur positive au biais pour les calages ultérieurs. Nous admettons que pour des raisons physiques que nous ignorons le retrait de la phase argileuse ne se fait pas conformément au modèle de **FIES** (1978) mais que tout se passe comme s'il y avait une rétention préférentielle d'argile dans les zones de passage limitant, c'est–à–dire dans les zones de présence importante du squelette. Ce mode de retrait implique la non–réversibilité du processus pour les phénomènes de gonflement–retrait ultérieurs. Le processus de première dessiccation est responsable de la mise en place du matériau. Les processus ultérieurs entraînent des modifications que nous supposons réversibles.

Vue l'influence très différente du biais et de σ sur l'évolution de la porosité lacunaire, nous avons choisi d'ajuster ces deux paramètres en fonction de ces données morphologiques.

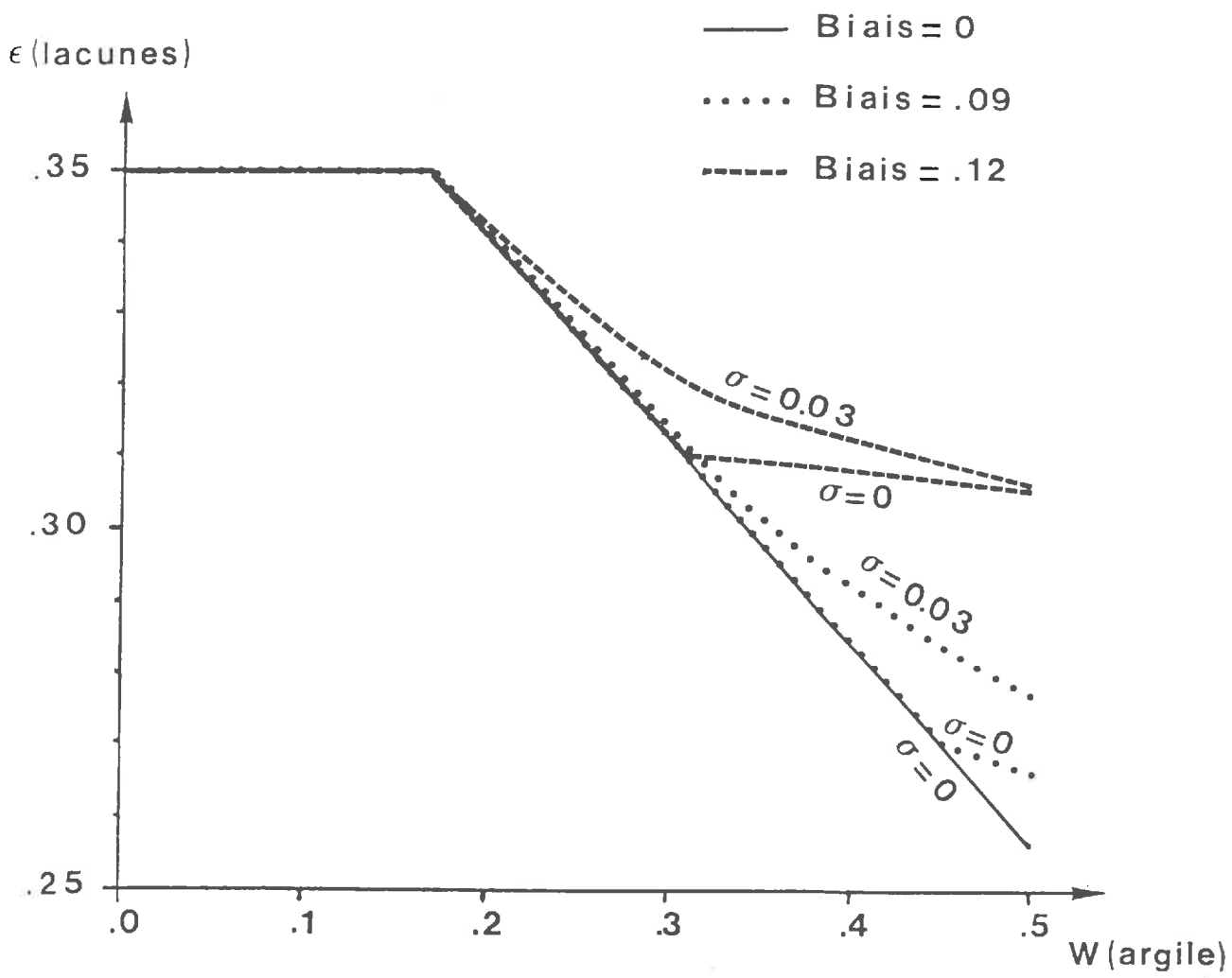


Figure 11 : Conséquence de différentes valeurs de biais et d'aléa sur l'évolution de la porosité lacunaire en fonction de la teneur pondérale en eau de la phase argileuse pour l'élément de sol décrit au paragraphe (C.2.a).

C.2.b) Evolution du coefficient de diffusion équivalent :

Dans ce paragraphe, nous reprenons l'exemple traité précédemment (le biais est fixé à .12 et l'aléa autour du biais à .03). En raison des conclusions du paragraphe précédent, nous ne parlerons ici que de l'influence du nombre de liaisons par noeud sur l'évolution du coefficient de diffusion. Nous rappellerons brièvement l'influence que l'on peut attendre des autres facteurs et nous montrerons l'allure qu'auraient les courbes D_a en présence d'un biais négatif.

Nous présentons les courbes $D_a=f(\epsilon_a)$ pour des nombres de liaisons par noeuds compris entre 3 et 6 (fig. 12). Ce nombre va faire varier les courbes précédentes à deux points de vue :

- d'une part le coefficient de diffusion à sec varie; cette variation est liée à l'existence de liaisons bloquées à sec (5.4% dans notre exemple). Néanmoins, la constante d'ajustement liée à l'architecture générale du réseau a été supposée identique dans tous les cas;
- d'autre part, le seuil de 0 de coefficient de diffusion varie : plus le nombre de liaisons par noeud est élevé, plus ce seuil est atteint pour de faibles valeurs de la porosité libre à l'air.

Ces courbes sont aussi dépendantes de la valeur du biais sur la frontière argile–lacune et de l'aléa autour de ce biais :

- un biais important accroit les phénomènes de blocages de pores, donc implique une décroissance plus rapide du coefficient de diffusion en fonction de la porosité libre à l'air, d'autant plus que celle–ci diminue plus lentement avec l'accroissement de la teneur en eau de la phase argileuse (paragraphe (B.2.a));
- un aléa important a un effet dépendant du nombre de liaisons par noeud du réseau lacunaire et son influence dépend de la portion de la courbe dans la quelle on se situe.

A la figure 13, nous présentons les valeurs du coefficient de diffusion pour un nombre moyen de liaisons par noeud de 4 et pour des valeurs de biais positive, nulle et négative. Dans ce dernier cas, les frontières argile–lacune sont toutes orientées de façon à ce que le biais (aléa compris) soit négatif. Les résultats nous montrent que seul un biais positif est susceptible d'expliquer les variations expérimentales du coefficient de diffusion.

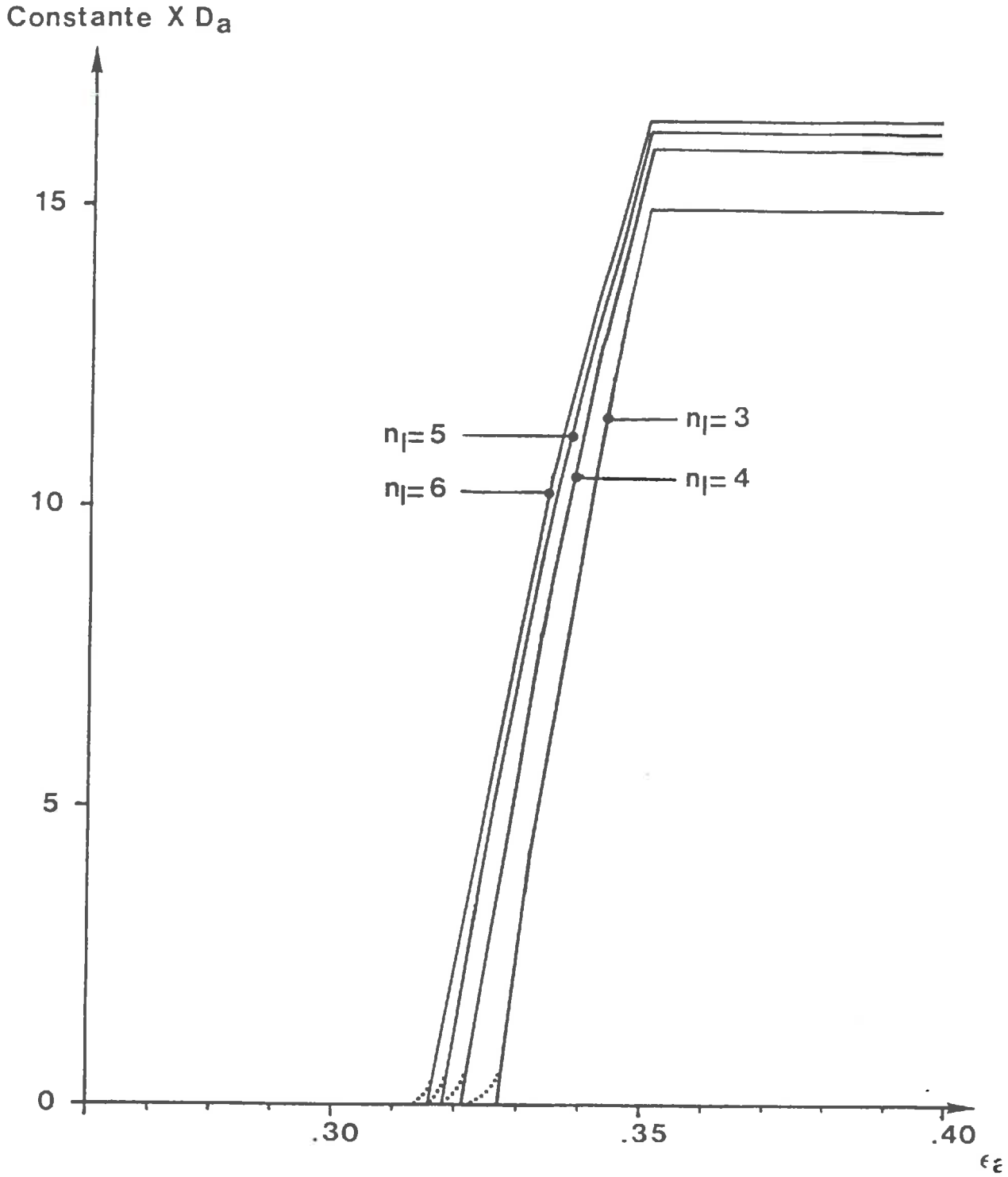


Figure 12 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la porosité libre à l'air pour un sol ayant les caractères morphologiques décrits au paragraphe (C.2.b) et différents nombres moyens de liaisons par noeud.
..... : décroissance résiduelle du coefficient de diffusion pour des réseaux 3–D.

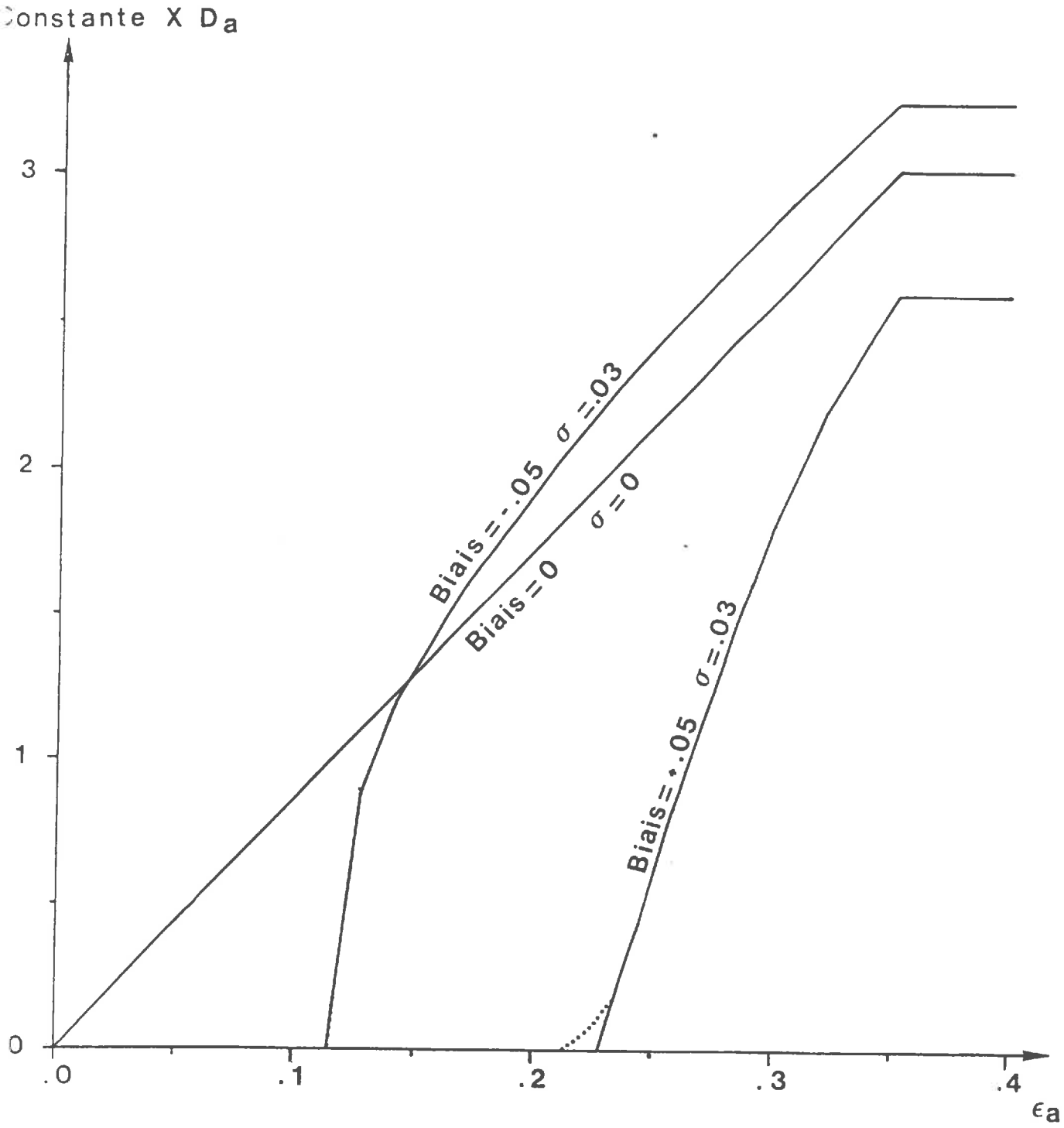


Figure 13 : Evolution du coefficient de diffusion pour des sols ayant un nombre de liaisons par noeud égal à 4 et différentes caractéristiques morphologiques, dont le signe du biais.

C.3)Calage des paramètres du modèle pour chacun des deux sols étudiés :

Nous avons ajusté les trois paramètres intervenant dans notre modèle pour les deux types de sols précédemment présentés. Pour ces ajustements, nous avons supposé que les données à sec étaient des données certaines car nous ne sommes capables d'ajuster les données qu'en termes de variations relatives. Par ailleurs, nous avons ajusté les valeurs du biais et de l'aléa autour du biais à partir des variations de la porosité lacunaire; le nombre de liaisons par noeud du réseau lacunaire a été ajusté, quant à lui, à partir de l'évolution du coefficient de diffusion.

Les résultats sont présentés au tableau 4 et aux figures 4.a, 5.a, 6.a et 7.a.
Dans le cas du sol de la sarthe, nous avons fixé à 4.66 le rapport S_{max}/S_{min} car le modèle de **FIES** (1978) ne nous permet pas de le calculer (ce rapport correspond à la valeur associée à un pore ménagé entre un réseau cubique de sphères). Le modèle permet de refléter l'évolution de la porosité lacunaire en fonction de la teneur pondérale en eau de la phase argileuse car il ne prend pas en compte de façon explicite un arrangement entre particules du squelette, contrairement au modèle de **FIES** (1978). Dans ce cas, l'importance de l'aléa autour du biais s'explique peut être par une sous–estimation de la porosité à sec. Pour ce sol, il est possible d'ajuster ultérieurement un nombre moyen de liaisons par noeud permettant de refléter les variations expérimentales du coefficient de diffusion (fig. 4.a). Dans ce cas et dans la suite de cette thèse les données modélisées ne sont calculées que pour les valeurs de porosités libres à l'air expérimentales. Ceci explique l'aspect de la courbe modélisée à la figure 4.a pour les faibles valeurs de porosité libre à l'air. En réalité le coefficient de diffusion modélisé s'annule pour des valeurs de porosités libres à l'air inférieures à environ 25%. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, notre modèle ne permet pas d'expliquer la faible décroissance du coefficient de diffusion avec la porosité libre à l'air aux faibles valeurs de porosités. Nous pensons que ce fait doit être attribué à la non–prise en compte de corrélations spatiales dans le modèle.
Dans le cas du sol de Boigneville, les valeurs de biais et d'aléa autour du biais nous permettent de refléter correctement l'évolution de la porosité lacunaire et, contrairement au modèle de **FIES** (1978), nous permettent d'expliquer la faible décroissance de la porosité lacunaire pour des teneurs pondérales en eau de la phase argileuse supérieures à 30%. Dans ce cas, il n'est pas possible d'ajuster un nombre de liaisons par noeud car, quelque soient les valeurs de cette grandeur, les coefficients de diffusion calculés décroissent toujours trop rapidement par rapport à l'expérience.

Sol	Biais	Aléa autour du biais	Nombre moyen de liaisons par noeud
Sarthe	0.0718	0.204	3.98
Boigneville	0.0851	0.0017	–

Tableau 4 : Caractéristiques d'ajustement du modèle pour deux sols remaniés.

Squelette	Biais	Aléa autour du biais	Nombre moyen de liaisons par noeud
Limon	0.0953	0.00067	2.25
Sable	0.0985	0.00020	–

Tableau 5 : Caractéristiques d'ajustement du modèle pour deux mélanges artificiels ayant un taux d'argile de 15%.

D)Etude complémentaire sur différents mélanges artificiels squelette–argile :

D.1)Présentation des différents matériaux :

Nous avons réalisé des mesures similaires sur deux mélanges artificiels ayant une teneur pondérales en argile de 15% :

- un mélange à squelette limoneux (2–20 μm).
- un mélange à squelette sableux (200–250 μm);

Dans les deux cas, les dimensions des pores lacunaires n'impliquent pas la prise en compte de l'influence des chocs avec les parois. Le faible taux d'argile permet d'éviter de travailler sur des structures anisotropes. Par ailleurs nous travaillons avec deux échantillons qui ont des propriétés bien différentes sur le plan diffusif (paragraphe (A)).

D.2)Résultats bruts :

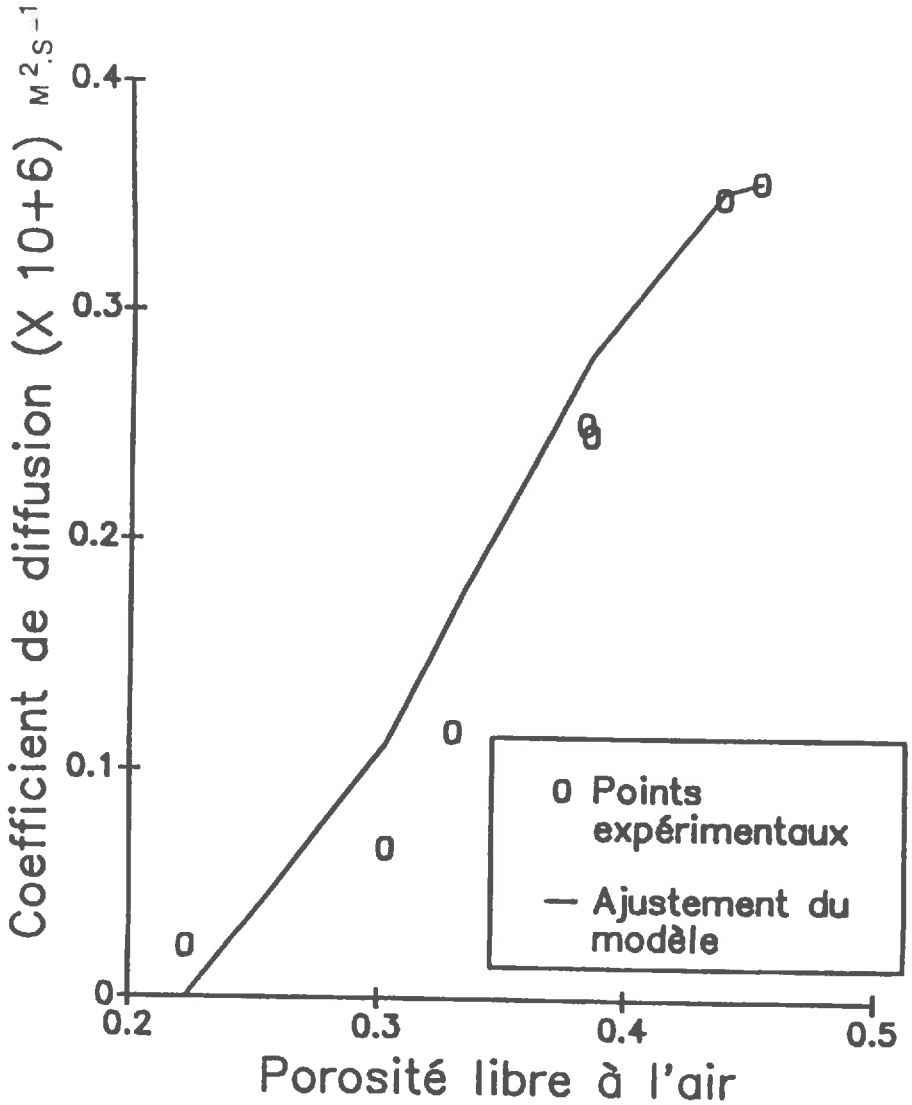
Les résultats bruts sont présentés aux figures 14, 15, 16 et 17.
Comme précédemment, on observe trois zones dans l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la porosité libre à l'air :

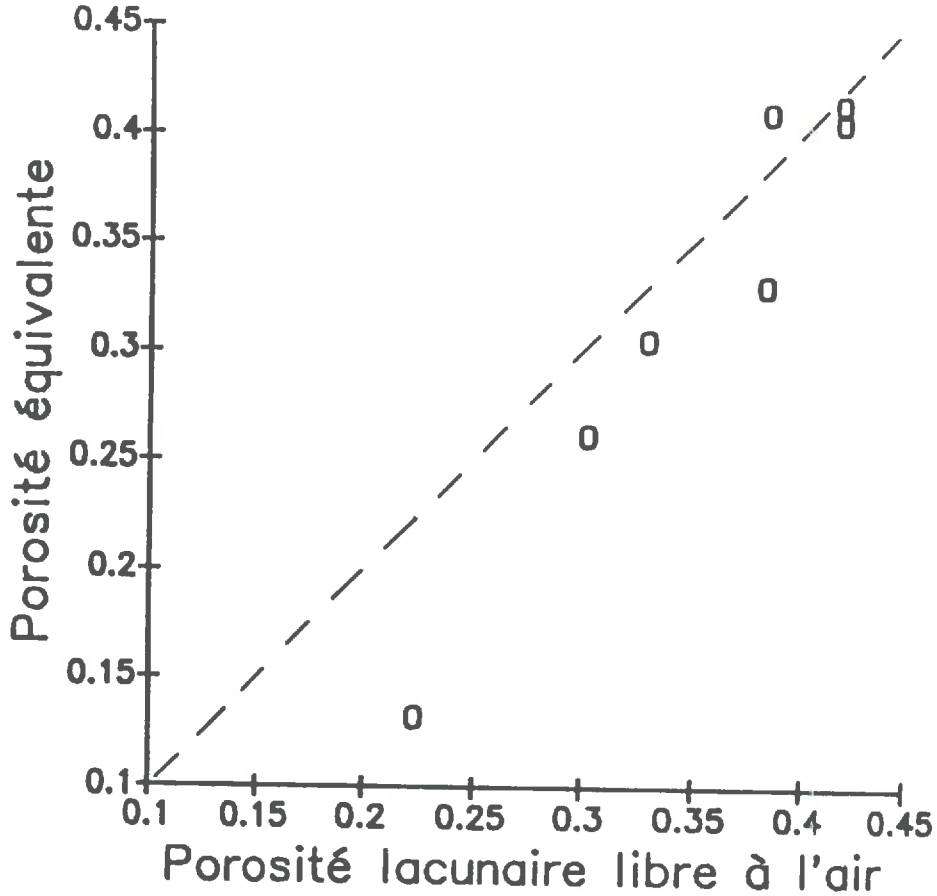
- une zone de porosité libre à l'air importante correspondant à la saturation de la phase argileuse sans phénomène de gonflement important de l'argile et sans variations importantes du coefficient de diffusion;
- une zone de décroissance rapide du coefficient de diffusion avec la diminution de la porosité libre à l'air;
- dans le cas du sol à squelette limoneux, une zone de décroissance résiduelle du coefficient de diffusion (dans le cas du sol à squelette sableux, il est possible que cette zone existe, mais l'humectation des échantillons de sol n'a pas été suffisante pour permettre sa détection.

Comme au paragraphe (B), la décroissance brutale du coefficient de diffusion peut être reliée à un blocage initial des pores par gonflement de la phase argileuse.

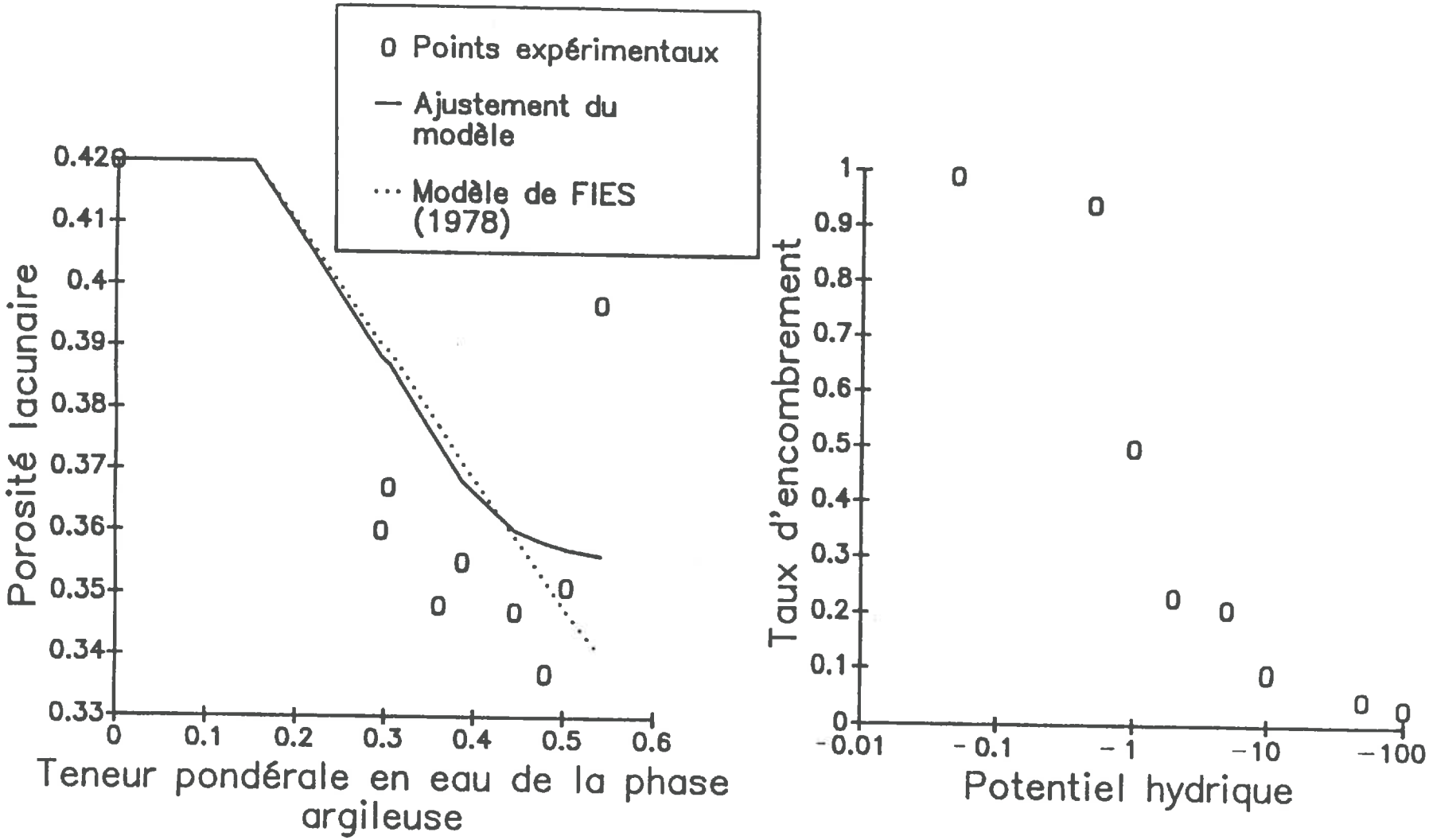
D.3)Résultats des ajustements :

Les résultats des ajustements sont présentés aux figures 14, 15, 16 et 17 ainsi qu'au

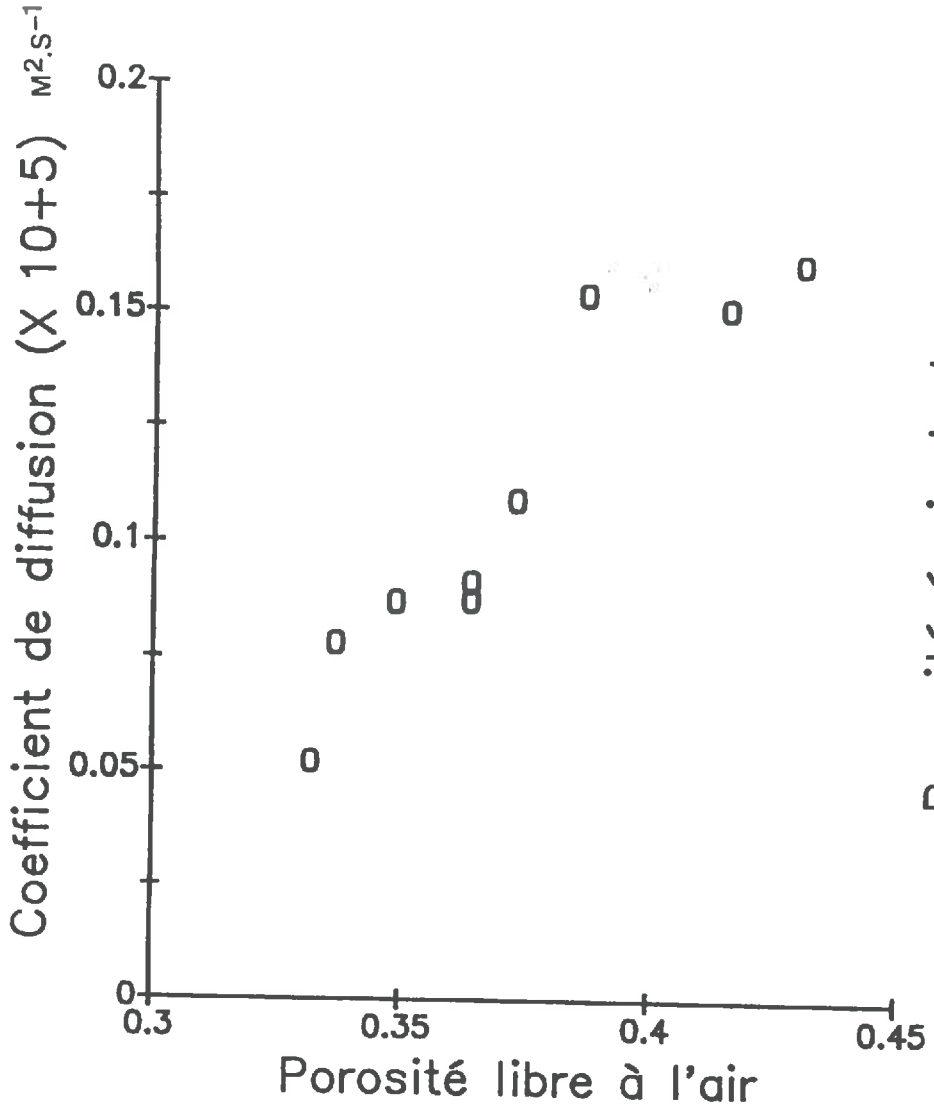


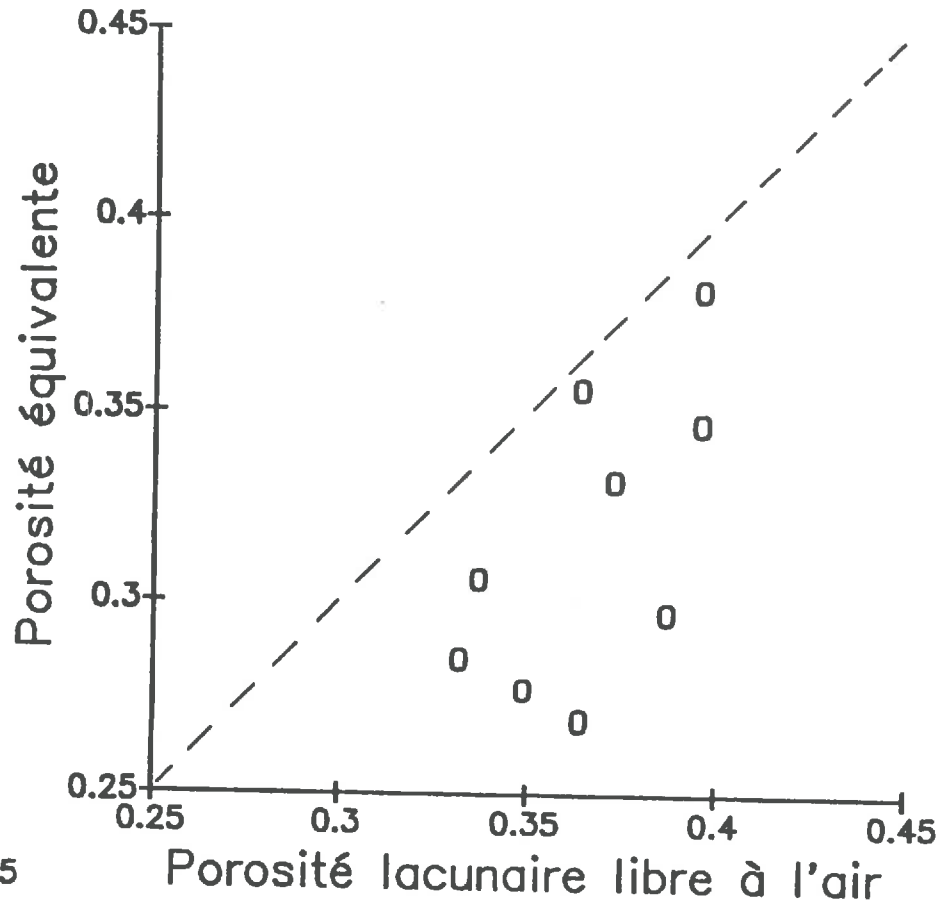


Figures 14.a et 14.b : Paramètres diffusifs associés au mélange artificiel d'argile (15%) et de limon (2–20μm) :
a/ Relation entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité libre à l'air
b/ Relation entre la porosité équivalente et la porosité lacunaire libre à l'air.

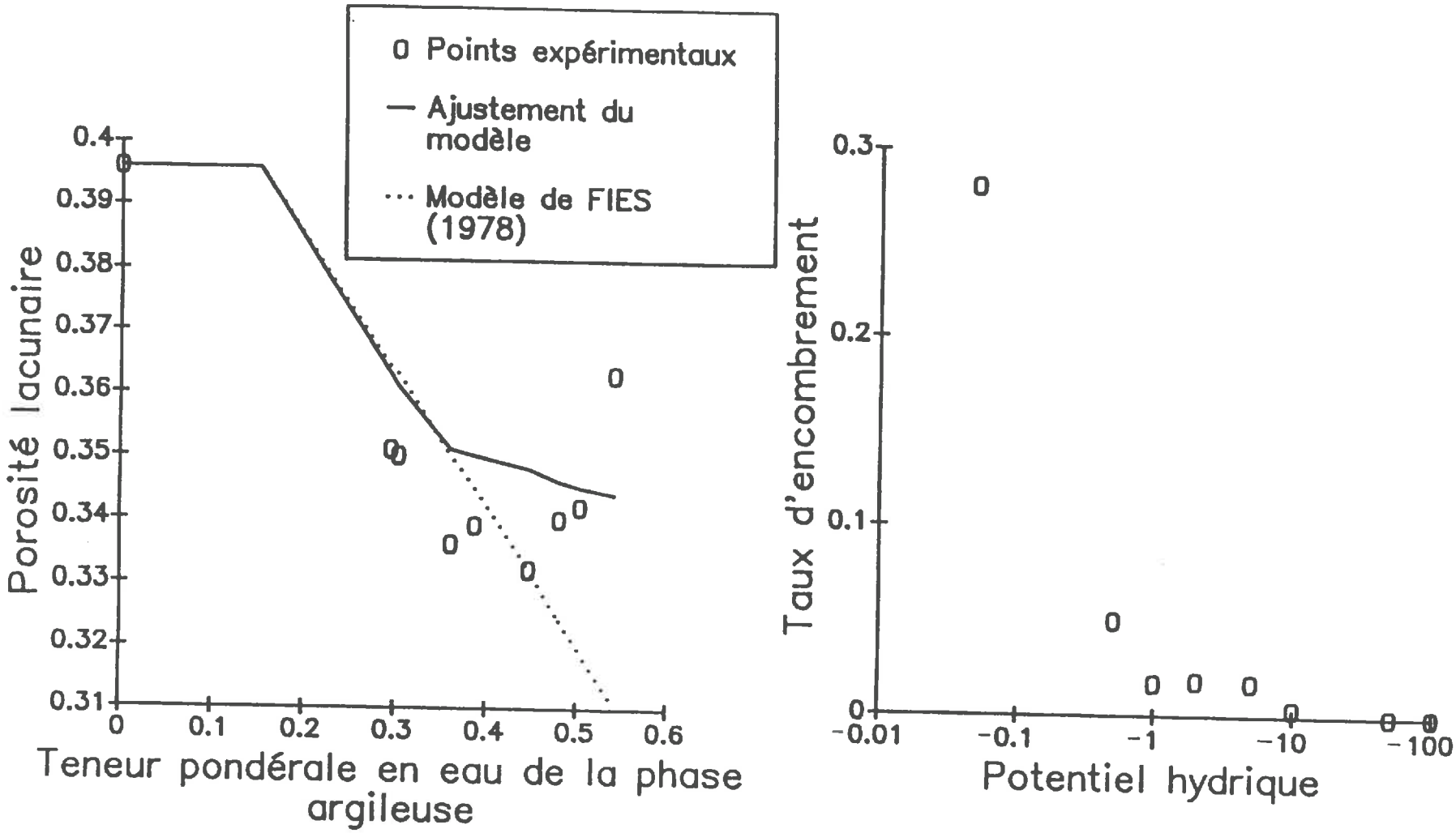


Figures 15.a et 15.b : Paramètres de l'espace poral lacunaire du mélange artificiel d'argile (15%) et de limon (2–20μm) :
a/ Relation entre la porosité lacunaire et la teneur en eau de la phase argileuse;
b/ Relation entre le taux d'encombrement par de l'eau de l'espace poral lacunaire et le potentiel hydrique (bars).





Figures 16.a et 16.b : Paramètres diffusifs associés au mélange artificiel d'argile (15%) et de sable (200–250μm) :
a/ Relation entre le coefficient de diffusion équivalent et la porosité libre à l'air
b/ Relation entre la porosité équivalente et la porosité lacunaire libre à l'air.



Figures 17.a et 17.b : Paramètres de l'espace poral lacunaire du mélange artificiel d'argile (15%) et de sable (200–250μm) :
a/ Relation entre la porosité lacunaire et la teneur en eau de la phase argileuse;
b/ Relation entre le taux d'encombrement par de l'eau de l'espace poral lacunaire et le potentiel hydrique (bars).

tableau 5.
Les biais ajustés sont similaires et les aléas autour de ces biais prennent des valeurs négligeables. Dans les deux cas, ils permettent de refléter une diminution plus faible de la porosité lacunaire avec l'accroissement de la teneur en eau pour des teneurs en eau pondérales spécifiques à la phase argileuse supérieures à 40%, contrairement au modèle de **FIES** (1978).
L'ajustement d'un nombre moyen de liaisons par noeud au vu des valeurs de coefficient de diffusion n'a été possible que dans le cas des sols à squelette limoneux. (Comme précédemment, le modèle donne un coefficient de diffusion nul pour des valeurs de porosités supérieures à celle données par le graphique.

Malgré la mauvaise adéquation du modèle à deux des quatre sols, nous faisons remarquer deux faits :

- dans les deux cas où des ajustements complets sont possibles, les valeurs du nombre moyen de liaisons par noeud sont tout à fait réalistes (intuitivement, nous considérons que ce nombre ne peut pas dépasser 6 environ pour des raisons d'ajustement stérique entre particules du squelette);
- dans le cas du sol de la Sarthe où le coefficient de diffusion à sec est élevé, ce nombre est voisin de 4; dans le cas du sol à squelette limoneux où le coefficient de diffusion à sec est faible, ce nombre est très faible; les valeurs absolues de coefficient de diffusion n'étant pas prises en compte, mais uniquement leurs variations relatives, nous voyons dans ces valeurs ajustées un critère de confiance au modèle, ou tout au moins à sa logique générale : au paragraphe (A), nous avions montré que pour les mélanges à squelette limoneux, des blocages de pore par des films d'argile devaient intervenir à partir de taux d'argile compris entre 5 et 15%.

Aussi, nous pensons qu'à l'avenir la logique générale du modèle doit être conservée. Néanmoins, il nous faudra rechercher des géométries de "cellules élémentaires de sol" permettant, d'une part de conserver de bons ajustements entre porosité lacunaire et teneur pondérale en eau de la phase argileuse, d'autre part de refléter correctement les variations du coefficient de diffusion dans tous les cas expérimentaux recensés. Par ailleurs, ce modèle devra prendre en compte de façon explicite des phénomènes de corrélations spatiales quand nous aurons suffisamment avancé notre travail théorique sur ce point.

Conclusion au quatrième chapitre :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'humectation d'arrangements texturaux sur leur coefficients de diffusion en phase gazeuse. Dans tous les cas, l'humectation provoque un blocage des pores du réseau lacunaire. Ce blocage est initialement lié au gonflement de la phase argileuse et des déformations des pores y sont associées. La présence d'eau dans le milieu lacunaire peut éventuellement accentuer les fermetures de pores aux fortes humidités. Ces phénomènes sont probablement corrélés spatialement, ce qui peut expliquer la faible décroissance du coefficient de diffusion aux faibles valeurs de porosité libre à l'air.
Une ébauche de modélisation du coefficient de diffusion et des variations de morphologie des pores lacunaires est proposée mais, dans sa forme actuelle, cette ébauche ne tient pas compte des corrélations spatiales et ne permet pas d'expliquer les coefficients de diffusion de certains sols. Il semble que ce dernier problème puisse éventuellement être résolu par la recherche de modifications de la schématisation de la géométrie des pores.

Enfin, dans son état actuel, le modèle proposé semble confirmer les interprétations morphologiques issues des mesures effectuées sur différents sols secs : blocages de pores lacunaires dès de faible taux d'argile par des films d'argile pour les mélanges artificiels à squelette limoneux.

CONCLUSION

L'objectif initial de cette thèse était l'établissement d'une relation, au niveau textural, entre l'espace poral pris dans sa globalité et le coefficient équivalent de diffusion gazeuse.

Dans le passé, de telles études avaient déjà été entreprises.
Les premières se caractérisaient par la recherche d'une relation unique entre le coefficient de diffusion et la porosité libre à l'air : la multiplicité des relations ainsi proposées a montré l'insuffisance de la porosité libre à l'air comme variable explicative.
Aussi, les travaux ultérieurs sont partis de modèles d'espace poral. Ce dernier a été soit assimilé à un arrangement de capillaires (ou de sphères) en parallèle ou(et) en série, soit assimilé à l'espace ménagé entre des assemblages aléatoires de particules. Ce deuxième type d'approche du problème posé est imparfait à plusieurs points de vue :

- les paramètres intervenant dans les modèles ainsi batis peuvent être nombreux. donc difficiles à estimer;
- le positionnement de l'eau dans l'espace poral ainsi que les défomations de ce dernier sous l'influence du facteur hydrique ne sont pas pris en compte de façon explicite;
- enfin, au niveau textural, les arrangements de particules ne sont pas aléatoires.

De ces travaux ressort la nécessité d'un nouveau modèle d'espace poral supposé mieux décrire la réalité.

Aussi, nous avons proposé dans cette thèse un nouveau modèle décrivant l'espace poral des sols au niveau textural. Pour des raisons liées au processus de diffusion, nous avons limité notre description à un seul compartiment de cet espace : l'espace poral lacunaire.
Nous l'avons assimilé à un réseau irrégulier de pores à géométrie complexe. Ainsi, nous avons été en mesure de tenir compte :

- d'une part, des relations de connexités entre pores;
- d'autre part, de leurs caractéristiques morphologiques.

Par les caractéristiques citées ci–dessus, nous avons tenu compte de la nature granulaire des milieux poreux que constituent les sols.
Néanmoins, notre modèle d'espace poral se limite actuellement aux sols à faibles teneurs en argile.

Nous avons donc étudié l'influence des relations de connexités entre pores sur le

processus de diffusion. Des éléments de réponses étaient déjà disponibles dans la théorie du milieu effectif, la théorie de la percolation et la théorie fractale des transferts diffusifs. Vis–à–vis de notre travail. un fait important est montré par la théorie du milieu effectif et par la théorie de la percolation : le blocage de liaisons dans un réseau (s'il existe) peut avoir une influence considérable sur l'aptitude à conduire de ce même réseau. Cependant, les renseignements étaient incomplets vis–à–vis de nos objectifs : l'influence de la variabilité des conductances des liaisons n'avait été abordée que de façon partielle, l'anisotropie d'orientation des liaisons et l'influence de corrélations spatiales sur les conductances des liaisons (ou sur leur blocage) avaient juste été effleurée. Aussi, nous avons apporté de nouveaux éléments concernant l'influence de ces facteurs sur les propriétés diffusives d'un réseau :

- dans la gamme étroite de coefficients de variation des conductances qui a été explorée, l'influence de la variabilité des conductances des liaisons sur la conductance d'un réseau apparaît faible;
- un réseau anisotrope peut avoir une conductance variant entre .5 et 2.5 fois celle d'un réseau isotrope à structure de base identique ayant le même nombre moyen de liaisons pour des indices d'anisotropie variant de .25 à .75;
- enfin, l'influence de corrélations spatiales, sur des conductances des liaisons ou de leur blocage, reste mal cernée : nos résultats diffèrent d'avec la bibliographie.

Chacun de ces points nécessiterait dans l'avenir des études complémentaires :

- sur l'influence de la variabilité des conductances des liaisons en élargissant la gamme des coefficients de variation de ces mêmes conductances;
- sur l'influence de l'anisotropie d'orientation des liaisons en travaillant sur des réseaux 3–D;
- sur l'influence des corrélations spatiales en travaillant sur des réseaux 3–D et en utilisant différents schémas de corrélations spatiales.

Dans le passé, les pores ont couramment été représentés par des capillaires. Quelques tentatives plus élaborées ont été réalisées. Elles ne concernent que les transferts convectifs et ne sont donc pas transposables aux transferts gazeux par diffusion. Par ailleurs, elles ont été réalisées sur une forme bien définie pour chaque étude. Les pores de l'espace poral lacunaire n'étant pas assimilables à des capillaires, nous avons étudié l'influence de la forme des pores sur les processus de transferts diffusifs. Ce travail a été réalisé sur différentes formes géométriques. Deux conclusions essentielles peuvent en être tirées :

- en première approche, l'influence de la forme des pores sur un processus de transfert par diffusion peut être prise en compte par un coefficient de forme qui ne dépend que du rapport "Section maximale / Section minimale" d'un pore;
- la forme des pores n'est pas une variable explicative prépondérante du processus de diffusion tant que le rapport "Section maximale / Section minimale" d'un pore est inférieur à 5 en ordre de grandeur;

Cependant, le travail réalisé dans cette thèse reste incomplet. Les transferts de gaz dans les zones de contacts entre liaisons n'ont été qu'effleurés dans notre travail, essentiellement pour des raisons méthodologiques : nous ne pouvons définir les frontières entre liaisons que de façon schématique et celles–ci ne correspondent certainement pas à des surfaces d'isoconcentration comme on l'a supposé pour étudier l'influence de la forme des pores sur les processus diffusifs. Une nouvelle façon d'aborder le problème pourrait être prospectée à l'avenir. En effet, si l'espace poral lacunaire peut être considéré comme un réseau de liaisons, il peut aussi être vu comme un réseau de sites : un site correspond alors à l'espace poral contenant un noeud et s'étendant jusqu'aux sections de rétrécissement des différentes liaisons en contact direct avec ce noeud. Ainsi, les sections de rétrécissement de ces liaisons correspondent à des limites du système "site" qui semblent aisées à définir et sur lesquelles il semble possible d'admettre une faible variabilité des concentrations de gaz (aux contraire des limites des liaisons actuellement définies). Les propriétés de transfert d'un site ne se caractériseraient plus par un scalaire mais par une matrice de transfert reliant les concentrations des différentes frontières ouvertes du site aux flux de gaz à ces mêmes frontières. Nous proposons ainsi une nouvelle façon d'aborder le problème qui ne correspond ni au réseau de liaisons, ni à la vision clasique d'un réseau de sites. Cette nouvelle vision devrait éventuellement être associée à une nouvelle façon d'aborder l'influence des relations entre pores et donc à de nouveaux développements dans les théories rappelées ci–dessus.

Nous avons alors réalisé une étude expérimentale sur des matériaux sols dont l'organisation a été supposée texturale. Les objectifs de cette étude étaient de faire un test sur les facteurs prépondérants intervenant sur le processus de diffusion et de proposer une ébauche de modèle des relations entre l'espace poral lacunaire et le coefficient de diffusion, à l'aide du modèle d'espace poral que nous avons proposé et des études théoriques dont les lignes générales ont été rappelées ci–dessus.

Sur sols secs, les résultats sont difficiles à interpréter. Cette difficulté a été attribuée à la variabilité des conditions de mise en place des matériaux selon la nature du squelette (et éventuellement de l'argile) et le taux d'argile d'un sol. Ainsi, avec l'accroissement du taux

d'argile, il y aurait des possibilités de non–ouverture de liaisons, d'anisotropie d'orientation des pores lacunaires et d'indépendance entre la position des lacunes et celle des particules du squelette. Ces phénomènes sont par ailleurs dépendant de la nature du squelette (sable ou limon). Un travail important reste donc à faire : il concerne essentiellement le déterminisme des relations de connexité entre pores en fonction du squelette et du taux d'argile (voire de sa nature) : relation lacune–squelette et isotropie de l'espace poral lacunaire. En parallèle, il serait important de réaliser un nouveau travail théorique sur des réseaux 3–D à agencement spatial irrégulier : un des buts de celui–ci serait de rechercher d'éventuels paramètres traduisant les relations de connexité entre pores (autre que le nombre moyen de liaisons par noeud d'un réseau) et ayant une influence sur l'aptitude à conduire d'un réseau. Ainsi, nous disposerions d'éléments théoriques nous permettant de mieux comprendre le rôle de la granulométrie sur les coefficients de diffusion par l'intermédiaire des relations de connexité entre pores qu'elle induit. Ces nouvelles connaissances pourraient nécessiter la recherche de nouveaux outils de description de l'espace poral : *a priori* la porosimétrie au mercure ne nous donnera que peu de renseignements, l'analyse d'image pourrait éventuellement être un nouveau moyen d'investigation (corrélations lacune–squelette, isotropie de l'espace poral lacunaire, détermination d'un nombre moyen de liaisons par noeud sous hypothèses).

Sur sols humides, les résultats montrent que la disposition de la phase argileuse est telle que :

- au cours de la réhumectation, il y a gonflement de la phase argileuse avec blocage des liaisons du réseau lacunaire sans disparition de cet espace poral;
- ces phénomènes de blocage pourraient être corrélés spatialement.

Aussi, nous avons proposé un nouveau modèle de relations espace poral – coefficient de diffusion . Celui–ci fait intervenir 3 paramètres ayant des influences très différentes sur les relations porosité lacunaire – teneur en eau et porosité libre à l'air – coefficient de diffusion. Nous pouvions donc nous attendre à trouver un unique triplet de valeurs par sol permettant de refléter nos diverses données expérimentales. Ce calage s'est avéré impossible parfois (persistance d'un biais entre les données expérimentales et les données simulées). Lorsque celui–ci a été possible, les paramètres ajustés prennent des valeurs pouvant avoir un sens physique et en accord avec les observations faites sur sol sec (degré de connexité entre pores).

Notre modèle actuel est imparfait à trois points de vue au minimum :

- il ne prend pas en compte de façon explicite l'influence de la granulométrie;
- il ne permet le calage que dans certains cas : un modèle voisin permettant toujours l'obtention de paramètres d'ajustements doit donc être recherché;

– il ne tient pas compte d'éventuelles corrélations spatiales.

Ainsi notre travail devrait être élargi à de nombreux autres sols. Sa suite logique serait alors un travail sur les (nouveaux ?) paramètres d'ajustements associés à chaque granulométrie : si les variations de ces paramètres ont un sens physique, nous pourrions considéré le modèle comme partiellement validé.

Notre travail constitue une première étape vers une nouvelle génération de modèles. Cependant, il restera toujours une limite vis–à–vis des transferts gazeux : nos études théoriques et expérimentales sont tous basées sur l'acceptation de la loi de **FICK**.

Il aboutit par ailleurs à une meilleure connaissance du milieu poreux, donc *a priori*, à d'éventuelles possiblilités de progrès dans d'autres domaines de la physique des sols :

– les transferts d'eau au niveau textural : lorsque l'eau pénètre dans le milieu lacunaire, celui–ci est discontinu d'après notre étude. Ainsi, on peut penser à une modélisation de la perméabilité comme aboutissement d'études théoriques sur les caractéristiques de fonctionnement d'un milieu isolant (le squelette et l'espace poral lacunaire libre à l'air), d'un milieu conducteur (la phase argileuse) et d'un milieu supraconducteur (l'espace poral lacunaire occupé par de l'eau) dont les dispositions spatiales ne sont pas aléatoires;
– la mécanique des sols : un des paramètres actuel de notre modèle décrit indirectement l'accumulation d'argile dans les zones de proximité immédiate entre particules du squelette. A l'avenir, nous pouvons penser à la mise en parallèle de ce paramètre (ou d'un successeur) et les coefficients de rupture en traction.

BIBLIOGRAPHIE

ADLER P.M., 1987 – Fractal porous media III : transversal Stokes flow through random and Sierpinski carpets. Transport in Porous Media. 3, 185–198.

ADLER P.M.. JACQUIN C.G., 1987 – Fractal porous media I : longitudinal Stokes flow in random carpets. Transport in Porous Media. 2, 553–569.

ALEXANDER S., ORBACH R., 1982 – Density of states of fractals : "fractons". Le Journal de Physique – Lettres, 43(17), 625–631.

ALEXANDER S., BERNASCONI J., SCHNEIDER W.R.. ORBACH R., 1981 – Excitation dynamics in random one–dimensional systems. Reviews of Modern Physics, 53(2), 175–198.

ANDROUTSOPOULOS G.P., MANN R., 1979 – Evaluation of mercury porosimeter experiments using a network pore structure model. Chemical Engineering Science, 34, 1203–1212.

BALL B.C., 1981a – Modelling of soil pores as tubes using gas permeabilities, gas diffusivities and water release. Journal of Soil Science. 32, 465–481.

BALL B.C., 1981b – Pore characteristics of soils from two cultivation experiments as shown by gas diffusivities and permeabilities and air–filled porosities. Journal of Soil Science, 32, 483–498.

BALL B.C., HARRIS W., BURFORD J.R., 1981 – A laboratory method to measure gas diffusion and flow in soil and other porous materials. Journal of Soil Science, 32, 323–333.

BAKKER J.W.. HIDDING A.P., 1970 – The influence of soil structure and air content on gas diffusion in soils. Netherlands Journal of Agricultural Science, 18, 37–48.

BARD Y., 1974 – Non linear parameter estimation. Academic Press, New–York and London.

BEAR J., BRAESTER C., MENIER P.C., 1987 – Effective and relative permeabilities of anisotropic porous media. Transport in Porous Media. 2. 301–316.

BRIDGE B.J., RIXON A.J., 1976 – Oxygen uptake and respiratory quotient of field soil cores in relation to their air–field pore space. Journal of Soil Science, 27(3), 279–286.

BROADBENT S.R., HAMMERSLEY J.M., 1957 – Percolation processes. I. Crystals and mazes. Proc. Camb. Phil. Soc., 53, 629–641.

BRUCKLER L., BALL B.C., RENAULT P. – Laboratory estimation of gas diffusion coefficient and effective porosity in soils. Soil Science : accepted for publication.

BUCKINGHAM E., 1904 – Contributions to our knowledge of the aeration of soils. U.S.D.A. Bureau of Soils Bull., 25.

BURGER H.C., 1919 – Das leitvermogen verdunnter mischkristallfreier Legierungen. Physical Zeitung, 20, 73–75.

CAMPBELL D.J., DICKSON J.W., BALL B.C., HUNTER R., 1986 – Controlled seedbed traffic after ploughing or direct drilling under winter barley in Scotland, 1980–1984. Soil and Tillage Research, 8, 3–28.

CHATZIS I., DULLIEN F.A.L., 1977 – Modelling pore structure by 2–D and 3–D networks with application to sandstones. The Journal of Canadian Petroleum Technology, 16(1), 97–108.

CHATZIS I., DULLIEN F.A.L., 1982 – Mise en oeuvre de la théorie de la percolation pour modéliser le drainage des milieux poreux et la perméabilité relative au liquide non mouillant injecté. Revue de l'I.F.P., 37(2), 183–205.

CHATZIS I., DULLIEN F.A.L., 1985 – The modeling of mercury porosimetry and the relative permeability of mercury in sandstones using percolation theory. International Chemical Engineering, 25(1), 47–66.

CHRETIEN J., 1971 – Essai de caractérisation des sables en tant que squelette minéral du sol. Annales Agronomiques, 22(6), 615–654.

CLERC J.P., 1980 – Effet de taille et d'anisotropie en percolation en relation avec la conductivité. Doctorat d'Etat, Université de Provence, 76 pages de texte et 69 pages de figures et annexes.

CLIFFORD S.M., HILLEL D., 1986 – Knudsen diffusion : the effect of small pore size and low gas pressure on gaseous transport in soil. Soil Science, 141(4), 289–297.

CURRIE J.A., 1960a – Gaseous diffusion in porous media. Part 1. A non–steady state method. British Journal of Applied Physics, 11, 314–317.

CURRIE J.A., 1960b – Gaseous diffusion in porous media. Part 2. Dry granular materials. British Journal of Applied Physics, 11, 318–324.

CURRIE J.A., 1961 – Gaseous diffusion in porous media. Part 3. Wet granular materials. British Journal of Applied Physics, 12, 275–281.

CURRIE J.A., 1965 – Diffusion within soil microstructures; a structural parameter for soils. Journal of Soil Science, 16, 279–289.

CURRIE J.A., 1979 – Rothamsted studies of soil structure IV. Porosity, gas diffusion and pore complexity in dry soil crumbs. Journal of Soil Science, 30, 441–452.

CURRIE J.A., 1983 – Gas diffusion through soil crumbs : the effects of wetting and swelling. Journal of Soil Science, 34, 217–232.

CURRIE J.A., 1984 – Gas diffusion through soil crumbs : the effects of compaction and wetting. Journal of Soil Science, 35, 1–10.

DEAN P., BIRD N.F., 1967 – Monte Carlo estimates of critical percolation probabilities. Proc. Camb. Phil. Soc., 63, 477–479.

DE GENNES P.G., 1976 – La percolation : un concept unificateur. La Recherche, 72, 919–927.

DE GENNES P.G., GUYON E., 1978 – Lois générales pour l'injection d'un fluide dans un milieu poreux aléatoire. Journal de Mécanique, 17(3), 403–432.

DE VRIES D.A., 1950 – Some remarks on gaseous diffusion in soils. Trans. 4th International Congress of Soil Science. 2. 41–43.

DE VRIES D.A., 1963 – Thermal properties of soils. in W.R. Van Wÿk (ed.), Physics of plant environment, North–Holland Publ. Cy., Amsterdam, 210–235.

DE VRIES D.A., 1975 – Heat transfer in soils. in Heat and mass transfers in the biosphere (DE VRIES D.A., AFGAN N.H.) (ed. J. Wiley, New York), 5–27.

DIAZ C.E., CHATZIS I., DULLIEN F.A.L., 1987 – Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network. Transport in Porous Media, 2, 215–240.

DOMMERGUES Y., MANGENOT F., 1970 – Aération du sol. dans "Ecologie microbienne du sol" (Masson et Cie ed., Paris), 426–437.

EUCKEN A., 1932 – Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe, VDI Forschungsheft, 353

EVANS D.D., 1965 – Gas movement. in "Methods of Soil Analysis" (ed.C.A. Black), American Society of Agronomy, Wisconsin, 319–330.

FATT I., 1956 – The network model of porous media II. Dynamic properties of a single size tube network. Petroleum Transaction Aime, 207, 160–163.

FATT I., 1956 – The network model of porous media III. Dynamic properties of networks with tube radius distribution. Petroleum Transaction Aime, 207, 160–163.

FENG Ch. F., KOSTROV V. V., STEWART W. E., 1974 – Multicomponent diffusion of gases in porous solids. Models and experiments. Industrial and Engineering Chemistry. Fondamentals, 13(1), 5–9.

FENG Ch. F., STEWART W. E., 1973 – Practical models for isothermal diffusion and flow of gases in porous solids. Industrial and Engineering Chemistry. Fondamentals, 12(2), 143–147.

FIES J.C., 1978 – Porosité du sol : étude de son origine texturale. Thèse U.L.P. Strasbourg, 139 pages.

FIES J.C., 1984 – Analyse de la répartition du volume des pores dans les assemblages argile–squelettes : comparaison entre un modèle d'espace poral textural et les données fournies par la porosimétrie au mercure. Agronomie. 4(9), 891–899.

FIES J.C., **STENGEL P.**, 1981 – Densité texturale des sols naturels (I) Méthodes de mesure. Agronomie, 1, 651–659.

FIES J.C., **STENGEL P.**, 1984 – Relation entre la constitution granulométrique et minéralogique et les caractéristiques de l'espace poral des sols. Livre Jubilaire du Cinquantenaire, A.F.E.S., 235–240.

FIES J.C., **ZIMMER D.**, 1982 – Etude expérimentale des modifications de l'assemblage textural d'un matériau sablo–argileux sous l'effet de pressions. Bulletin du G.F.H.N., 12, 39–54.

FLEGG P.B., 1953 – The effect of aggregation on diffusion of gases and vapours through soils. Journal of the Science of Food and Agriculture. 4, 104–105.

GAUDET J.P., 1978 – Transferts d'eau et de soluté dans les sols non–saturés. Mesures et simulation. Thèse U.S.M. et I.N.P.G., 246 pages.

GAUDU R., 1978 – Structures arborescentes et maillées en hydraulique et hydrologie. Thèse d'Etat I.N.P.T., 330 pages.

GRADWELL M.W., 1960 – A laboratory study of the diffusion of oxygen through pasture topsoils. New Zealand Journal of Science, 4, 250–270.

GUYON E., **HULIN J.P.**, **LENORMAND R.**, 1984 – Application de la percolation à la physique des milieux poreux. Annales des Mines (mai–juin), 17–39.

HARRIS A.B., **LUBENSKY T.C.**, **HOLCOMB W.K.**, **DASGUPTA C.**, 1975 – Renormalization–group approach to percolation problems. Physical Review letters, 35(6), 327–330.

HAVLIN S., BEN–AVRAHAM D., 1987 – Diffusion in disordered media. Advances in Physics, 36(6), 695–798.

HENIN S., 1976 – Cours de physique du sol; tomes I et II. ORSTOM (Paris). Editest ed. (Bruxelles), 159 et 222 pages.

HILLEL D., 1974 – L'eau et le sol : principes et processus physiques. Vander ed. (Louvain), 288 pages.

HOSHEN J., KOPELMAN R., 1976 – Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. Physical Review B, 14(8), 3438–3445.

JACQUIN C.G., ADLER P.M., 1987 – Fractal Porous Media II : geometry of porous geological structures.

JAYNES D.B., ROGOWSKI A.S., 1983 – Applicability of Fick's law to gas diffusion. Soil Science Society of America Journal, 47, 425–430.

JOST W., 1960 – in "Diffusion (revised)" (Academic Press (third edition)), 32–42.

JOURNEL A.G., HUIJBREGTS Ch. J., 1978 – Mining Geostatistics. Academic Press (London, New York, San Francisco).

KIRKPATRICK S., 1973a – Percolation and conduction. Reviews of Modern Physics, 45(4), 574–588.

KIRKPATRICK S., 1973b – The nature of percolation channels. Solid State Communications, 12(12), 1279–1283.

KOHL J., ZENTNER R.D., LUKENS H.R., 1961 – Radioisotope applications engineering. D. Van Nostrand, New York.

KOPLIK J., 1982 – Creeping flow in two–dimensional networks. Journal of Fluid Mechanics, 119, 219–247.

LENORMAND R., 1981 – Déplacements polyphasiques en milieux poreux sous l'influence de forces capillaires; étude expérimentale et modélisation de type percolation. Thèse I.N.P. Toulouse, texte et annexes, 327 pages annexes exceptées.

McCORD J.T., STEPHENS D.B., 1988 – Comment on 'Effective and relative permeabilities of anisotropic porous media' by Bear, Braester, and Menier. Transport in Porous Media, 3, 207–210.

MANDELBROT B., 1984 – Les objets fractals (Forme, hasard et dimension). Flammarion ed. (France), 208 pages.

MANDELBROT B., 1984 – Fractals in Physics : Squig cluster, Diffusions, Fractal Measures, and the Unicity of Fractal Dimensionality. Journal of Statistical Physics, 34(5), 895–930.

MARCHANT J., GABILLARD R., 1975 – Sur le calcul d'un réseau résistif aléatoire. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), t281 (série B), 261–264.

MARCHANT J., 1977 – Sur la résistance équivalente d'un réseau aléatoire de structure irrégulière. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), t284 (série B), 85–88.

MARRERO T.R., MASON E.A., 1972 – Gaseous diffusion coefficients. J. Phys. Chem., 1(1), 3–118.

MARSHALL T.J., 1958 – A relation between permeability and size distribution of pores. Journal of Soil Science, 9(1), 1–8.

MARSHALL T.J., 1959 – The diffusion of gases through porous media. Journal of Soil Science, 10, 79–84.

MASON E.A., MALINAUSKAS A.P., 1983 – Gas transport in porous media : the dusty–gas model. Elsevier ed. (Amsterdam, Oxford and New York), 194 pages.

MILLINGTON R.J., 1959 – Gas diffusion in porous media. Science (Washington, D.C.), 130, 100–102.

MILLINGTON R.J.. QUIRK J.M., 1961 – Permeability of porous solids. Trans. Faraday Society, 57, 1200–1207.

MILLINGTON R.J., SHEARER R.C., 1971 – Diffusion in aggregated porous media. Soil Science, 111(6), 372–378.

MITESCU C., ROUSSENQ J., 1976 – Une fourmi dans un labyrinthe : diffusion dans un système de percolation. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), t283 (série A), 999–1001.

NEIMARK A.V., 1984 – Application of lattice models of pore structure in the investigation of the process of mercury porosimetry. Colloid Journal of the USSR (English Translation of Kolloidnyi Zhurnal), 46(4), 639–645.

NIELSON K.K., ROGERS V.C., GEE G.W., 1984 – Diffusion of radon through soils : a pore distribution model. Soil Science Society of America Journal, 48, 482–487.

NOUGIER J.P., 1983 – Méthodes de calcul numérique. Masson ed. (Paris, new York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo), 319 pages.

PAYATAKES A.C., FLUMERFELT R.W., NG K.M., 1977 – Model of isotropic granular porous media for the simulation of oil ganglia motion, partition and coalescence during immiscible displacement. A.I.Che, 70th Annual Meeting, New–York.

PENMAN H.L., 1940a – Gas and vapour movements in the soil. Part 1. The diffusion of vapours through porous solids. Journal of Agricultural Science, 30, 437–462.

PENMAN H.L., 1940b – Gas and vapour movements in the soil. Part 2. The diffusion of carbon dioxide through porous solids. Journal of Agricultural Science, 30, 570–581.

PRICHTARD D.T., 1985 – A comparison between the diffusivity of gases in soil cores and in soil aggregates. Journal of Soil Science, 36(2), 153–162.

PRICHTARD D.T., CURRIE J.A. – Diffusion coeficients of carbon dioxide, nitrous oxide, ethylene and ethane in air and their measurement. Journal of Soil Science, 33, 175–184.

RAVOIRE J.P., 1987 – Etude des transferts gazeux par diffusion dans des conduites à symétrie axiale. Rapport de stage I.N.R.A. (Science du Sol, Avignon) et U.S.T.M. (Grenoble), 54 pages annexes exceptées.

REIBLE D.D., SHAIR F.H., 1982 – A technique for the measurement of gaseous diffusion in porous media. Journal of Soil Science, 33, 165–174.

RENAULT P. – Theoretical Studies of mercury intrusion in some networks : testing the applicability of mercury intrusion in the size characterisation of the lacunar pore space of soil samples. Transport in Porous Media : accepted for publication.

REYNOLDS P.J., STANLEY H.E., KLEIN W., 1980 – Large–cell Monte Carlo renormalisation group for percolation. Physical Review B, 21(3), 1223–1245.

RICHARD G., GUERIF J. – Modélisation des transferts gazeux dans le lit de semence : application au diagnostic des conditions d'hypoxie des semences de betterave sucrière (Beta vulgaris L.) pendant la germination. 1. Présentation du modèle. Agronomie : accepté pour publication.

RICHARD G., GUERIF J. – Modélisation des transferts gazeux dans le lit de semence : application au diagnostic des conditions d'hypoxie des semences de betterave sucrière (Beta vulgaris L.) pendant la germination. 2. Résultats des simulations. Agronomie : accepté pour publication.

ROLSTON D.E., ROBERT D.G., 1982 – Comparisons of simulated with measured transport and transformation of methyl bromide gas in soils. Pesti. Sci., 13, 653–664.

RUST R.H., KLUTE A., GIESEKING J.E., 1956 – Diffusion–porosity measurements using a non steady state system. Soil Science, 84, 453–463.

SALLAM A., JURY W.A., LETEY J., 1984 – Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air–filled porosity. Soil Science Society of America Journal, 48, 3–6.

SHANTE V.K.S., KIRKPATRICK S., 1971 – An introduction to percolation theory. Advances in Physics, 20, 325–357.

SCOTT D.S., DULLIEN F.A.L., 1962 – Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids. A.I.Che Journal, 8(1), 113–117.

SERRA J., 1982 – Image analysis and mathematical morphology. Academic Press (London, New York. Paris, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto), 610 pages.

STANLEY H.E., MEAKIN P., 1988 – Multifractal phenomena in physics and chemistry. Nature, 335, 405–409.

STAUFFER D., 1985 – Introduction to percolation theory, 124 pages.

STAUFFER D., CONIGLIO A., ADAM M., 1982 – Gelation and critical phenomena. Advances in Polymer Science, 44, 103–158.

STENGEL P., 1981 – Etude expérimentale du retrait de mélanges argile–limon. Document Interne (I.N.R.A., Science du Sol, MONTFAVET (France)).

SYKES M.F., ESSAM J.W., 1963 – Some exact critical percolation probabilities for bond and site problems in two dimensions. Physical Review Letters, 10(1), 3–4.

TAYLOR S.A., 1949 – Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration. Soil Science of America Proceeding, 14, 55–61.

TESSIER D., 1984 – Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Thèse d'Etat, Université de Paris VII, 362 pages (publication I.N.R.A.).

THIRRIOT C., 1982 – Modèle itératif probabiliste pour l'étude de l'envahissement capillaire d'un milieu poreux par un fluide non mouillant. Colloque international du C.N.R.S., n° 332, 257– 264.

VAN BRAKEL J., 1975 – Pore space models for transport phenomena in porous media, review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport. Powder Technology, 11, 205–236.

VAN BAVEL C.H.M., 1951 – A soil aeration theory based on diffusion. Soil Science, 72, 33–46.

VAN BAVEL C.H.M., 1952 – Gaseous diffusion and porosity in porous media. Soil Science, 73, 91–103.

VYSSOTSKY V.A., GORDON S.B., FRISCH H.L., HAMMERSLEY J.M., 1961 – Critical percolation probabilities (bond problem). Physical Review, 123(5), 1566–1567.

WARDLAW N.C., TAYLOR R.P., 1976 – Mercury capillary pressure curves and the interpretation of pore structure and capillary behaviour in reservoir rocks. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 24(2), 225–262.

WEISZ P.B., 1957 – Diffusivity of porous particles. Zeitschrift für physikalische Chemie, neue Folge, 11, 1–15.

WELLER K.R., STENHOUSE N.S., WATTS H., 1974a – Diffusion of gases in porous solids. Part 1. Theoretical background and experimental method. Canadian Journal of Chemistry, 52, 2684–2689.

WELLER K.R., STENHOUSE N.S., WATTS H., 1974b – Diffusion of gases in porous solids. Part 2. Canadian Journal of Chemistry, 52, 2692–2700.

WILKINSON D., WILLEMSEN J.F., 1983 – Invasion percolation : a new form of percolation theory. Journal of Physics A : Math. Gen., 16, 3365–3376.

WILKINSON D., BARSONY M., 1984 – Monte Carlo study of invasion percolation clusters in two and three dimensions. Journal of Physics A : Math. Gen., 17, L119–L135.

WINN E.B., 1950 – The temperature dependance of self–diffusion coefficients of argon, neon, nitrogen, oxygen, carbon dioxide and methane. Phusical Review, 80(6), 1024–1027.

ZAMPERONI P., 1987 – Computer simulation of some migration processes in a two–dimensional cellular space. Appl. Math. Modelling, 11, 322–329.

ANNEXE I

RAPPELS SUR LE PROCESSUS DE DIFFUSION GAZEUSE

ET METHODES DE MESURE

Introduction :

Dans cette annexe, nous présentons successivement un condensé de la théorie de la diffusion gazeuse et les principales méthodes de mesures du coefficient de diffusion équivalent. Cette synthèse nous permet de montrer les limites à la notion de coefficient de diffusion équivalent en milieu poreux. Par ailleurs, elle nous permet de justifier le choix d'une méthode d'estimation du coefficent de diffusion équivalent.

A)Théorie de la diffusion gazeuse dans les sols :

Deux types de phénomènes sont impliqués dans les transferts de gaz dans les sols : la convection et la diffusion. La convection correspond à un processus de transfert global lié à un gradient de pression globale. La diffusion correspond au transfert d'un gaz par rapport à un ensemble de gaz. Elle est liée à un gradient de potentiel chimique habituellement représenté par un gradient de composition (décrit par la concentration ou la pression partielle pour une pression totale constante).
Classiquement, il est admis que le phénomène de diffusion prédomine pour les transferts de gaz dans les sols (**BUCKINGHAM**,1904; **PENMAN**,1940a).
Le transfert de gaz par l'eau ou la solution du sol peut être négligé, *a priori.*

A.1)Description habituelle du processus de diffusion :

A.1.a)La loi de FICK :

Appliquée aux transferts de gaz, la loi de **FICK** n'est qu'une loi empirique s'accordant bien avec le processus de diffusion dans l'air (**JAYNES** *et al.*,1983). Cette loi est née d'études sur les transferts de solutés.

En milieu gazeux, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\phi_{xi} = -D_0 \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad (1)$$

ϕ_{xi} représente le flux du gaz i selon un axe Ox, C_i sa concentration et D_0 le coefficient de diffusion du gaz i dans le milieu gazeux.

Pour les transferts de gaz dans les sols, plusieurs écritures se rencontrent. La plus courante est :

$$\phi_{xi} = -D_a \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad (2)$$

D_a est le coefficient de diffusion équivalent du sol pour le gaz i. Cette formulation correspond à notre définition du coefficient de diffusion. De manière générale, le rapport D_a/D_0 (encore noté α) est considéré comme indépendant des gaz et caractéristique de la morphologie de l'espace poral libre à l'air des sols étudiés.

Par analogie aux transferts d'eau, de chaleur et de solutés (**HILLEL**,1974; **DE VRIES**,1975; **GAUDET**,1978), elle peut être considérée comme un abus d'écriture n'ayant aucune conséquence sur la description du processus physique. Plus classiquement, un coefficient de diffusion (ou diffusivité) correspond au rapport d'une conductivité sur un terme capacitif (ou de stockage). Aussi certains auteurs (**VAN BAVEL**,1952; **HENIN**,1976; **NIELSON** *et al.*,1984) ont–ils préféré écrire la loi de FICK sous la forme suivante :

$$\phi_{xi} = -D_a' \, \epsilon_a \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad (3)$$

ϵ_a est la porosité libre à l'air de l'échantillon.

D'autres types d'écritures ont été rencontrées (**BALL**,1981; **TAYLOR**,1949).

A.1.b) <u>La loi de conservation de la masse :</u>

La porosité libre à l'air d'un échantillon, ϵ_a, représente la somme de zones accessibles au gaz diffusant i (ϵ_{aa}) et de zones non accessibles (ϵ_{af}).

L'évolution dans le temps de la concentration C_i peut être décrite à l'aide de la loi de conservation de la masse. Pour un flux orienté exclusivement selon un axe Ox, celle–ci peut s'écrire :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_{aa}} \frac{\partial \phi_{xi}}{\partial x} \tag{4}$$

Si Da est constant, on a alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_a}{\epsilon_{aa}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \tag{5}$$

En assimilant ϵ_{aa} à ϵ_a et en supposant D_a' et ϵ_a constants, on peut aussi écrire :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_a' \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \tag{6}$$

Cette dernière écriture est équivalente à celles rencontrées pour d'autres types de transferts.

A.2)Utilisation de la théorie cinétique des gaz :

A.2.a)Equation de CHAPMAN et COWLING pour la diffusion (1939) :

Bien que certains termes puissent laisser penser à un phénomène de convection, cette équation décrit le processus d'interdiffusion d'un gaz i vis–à–vis d'un gaz j. Elle exprime la différence de vitesse moyenne (selon l'axe de diffusion) des molécules d'un gaz i (ν_i) par rapport à celle d'un gaz j (ν_j).

$$\nu_i - \nu_j = -\frac{n_t^2}{n_i n_j} D_{ij} \times$$

$$\left\{ \frac{\partial(n_i/n_t)}{\partial x} \right.$$

$$+ \frac{n_i n_j \ (m_i - m_j)}{\rho_t n_t} \frac{\partial Ln(P)}{\partial x}$$

$$- \frac{\rho_i \rho_j}{P \ (\rho_i + \rho_j)} (F_i - F_j)$$

$$\left. + \frac{D_T}{D_{ij} \ T} \frac{\partial T}{\partial x} \right\} \qquad (7)$$

Dans cette équation, on utilise les termes suivants :

n_i, n_j, n_t : nombre de molécules par unité de volume des gaz i,j et des deux réunis (m^{-3});

ρ_i, ρ_j, ρ_t : densité des gaz i, j et du mélange ($kg.m^{-3}$);

P : pression globale (Pa);

T : température absolue (K);

F_i, F_j : forces extérieures s'appliquant aux molécules des gaz i et j ($N.kg^{-1}$);

D_{ij} : coefficient de diffusion binaire ($m^{+2}.s^{-1}$);

D_T: coefficient de diffusion thermique($m^{+2}.s^{-1}$).

Habituellement, seul le premier terme est important pour les transferts de gaz dans les sols (**JAYNES** *et al.*,1983). Il représente la contribution du gradient de concentration (ou plus exactement du gradient de composition). Le deuxième terme représente la contribution du gradient de pression au processus de diffusion (et non de convection). Le troisième terme représente l'influence de forces extérieures (électriques par exemple). Enfin, le dernier terme montre l'influence d'un éventuel gradient de température.

Dans la suite de cette annexe, nous nous limitons à la prise en compte du seul gradient de concentration.

A.2.b) Application aux mélanges binaires de gaz :

L'équation de **CHAPMAN** et **COWLING** se réduit à :

$$\nu_i - \nu_j = \frac{-n_t^2}{n_i n_j} D_{ij} \frac{\partial(n_i/n_t)}{\partial x} \tag{8}$$

Soit $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro (mol^{-1}). L'équation précédente peut s'écrire :

$$\frac{\nu_i n_i n_j - \nu_j n_j n_i}{n_t \; D_{ij}} = \frac{-n_t}{\mathcal{N}} \frac{\partial(n_i/n_t)}{\partial x} \tag{9}$$

Soit :

$$\frac{\phi_i Y_j - \phi_j Y_i}{n_t \; D_{ij}} = \frac{-P}{R \; T} \frac{\partial Y_i}{\partial x} \tag{10}$$

avec $Y_i = n_i/n_t$ et $Y_j = n_j/n_t$.

Nous pouvons définir r_{ji} comme le rapport des flux des gaz i et j :

$$r_{ji} = -\frac{\phi_j}{\phi_i} \tag{11}$$

ϕ_i et ϕ_j correspondent à des flux à pression constante (non prise en compte du processus de convection). Dans ce cas, le rapport r_{ji} se déduit de la loi de **GRAHAM** :

$$r_{ji} = (m_i/m_j)^{1/2} \tag{12}$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{-n_t}{\mathcal{N}} \frac{\partial(n_i/n_t)}{\partial x} \tag{13}$$

En effet, le gradient concentration utilisé dans la première loi de **FICK** doit s'interpréter comme un gradient de composition, la variation de n_t ne devant pas être prise en compte.

On a alors :

$$D_0 = \frac{D_{ij}}{1 - \left[1 - (m_i/m_j)^{1/2}\right] Y_i} \tag{14}$$

L'équation (10) aurait pu s'écrire sous la forme :

$$\phi_i = -D_{ij} \frac{P}{R\ T} \frac{\partial Y_i}{\partial x} + Y_i(\phi_i + \phi_j) \tag{15}$$

Cette équation nous montre que dans le cas d'une enceinte close, avec équilibre de pression ($\phi_i = -\phi_j$), le flux d'un gaz i est directement proportionnel au coefficient de diffusion binaire D_{ij}.

A.2.c) Application aux mélanges ternaires de gaz :

Dans ce cas, on a un système de deux équations analogues à l'équation (10) et plus couramment connues sous le nom d'équations de **STEPHAN–MAXWELL** (**JAYNES** *et al.*,1983) :

$$\frac{P}{R\ T} \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\phi_i Y_j - \phi_j Y_i}{D_{ij}} + \frac{\phi_i Y_k - \phi_k Y_i}{D_{ik}} \tag{16.a}$$

$$\frac{P}{R\ T} \frac{\partial Y_j}{\partial x} = \frac{\phi_j Y_i - \phi_i Y_j}{D_{ij}} + \frac{\phi_j Y_k - \phi_k Y_j}{D_{jk}} \tag{16.b}$$

Comme précédemment, nous ne prenons en compte que les flux liés au processus de diffusion, donc à pression constante. Dans ce cas, la loi de **GRAHAM** peut s'écrire sous la forme :

$$\sqrt{m_i}\phi_i + \sqrt{m_j}\phi_j + \sqrt{m_k}\phi_k = 0 \qquad (17)$$

Néanmoins dans ce cas, les rapports entre les différents flux tiennent à la fois des masses molaires des différents gaz et des gradients de concentration (n'étant plus forcément égaux en valeurs absolues).
Nous sommes donc amenés à utiliser une nouvelle grandeur R_{ji} égale au rapport des gradients de concentration des gaz i et j : $-(\partial C_j/\partial x)/(\partial C_i/\partial x)$.
Il est alors possible de calculer les coefficients de diffusion D_0 associés aux gaz i, j et k.

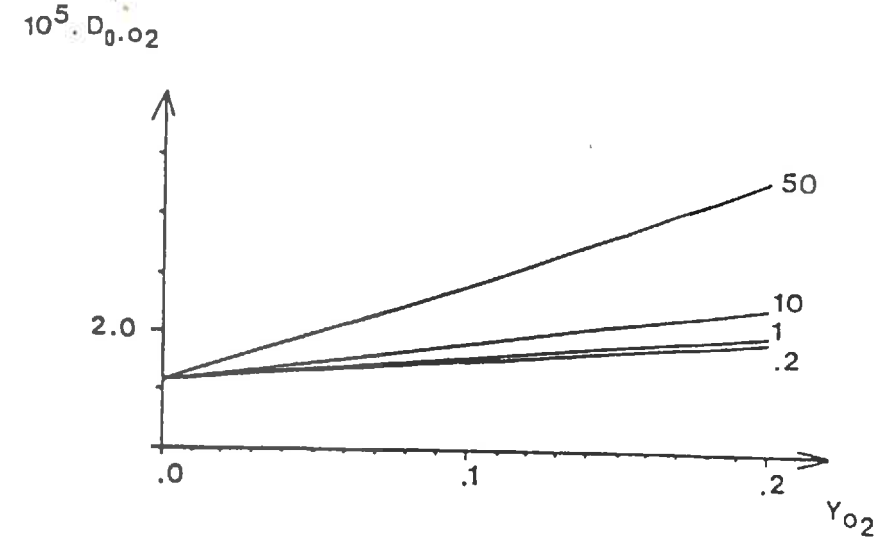
Appliquée aux transferts d'oxygène et de gaz carbonique, en présence d'azote, ces équations montrent que les coefficients D_0 ne sont pas constants (fig. 1.a et 1.b) : ils dépendent des teneurs respectives en O_2 et CO_2 (pour une teneur en azote fixée) et du rapport des gradients de concentration de CO_2 et O_2.

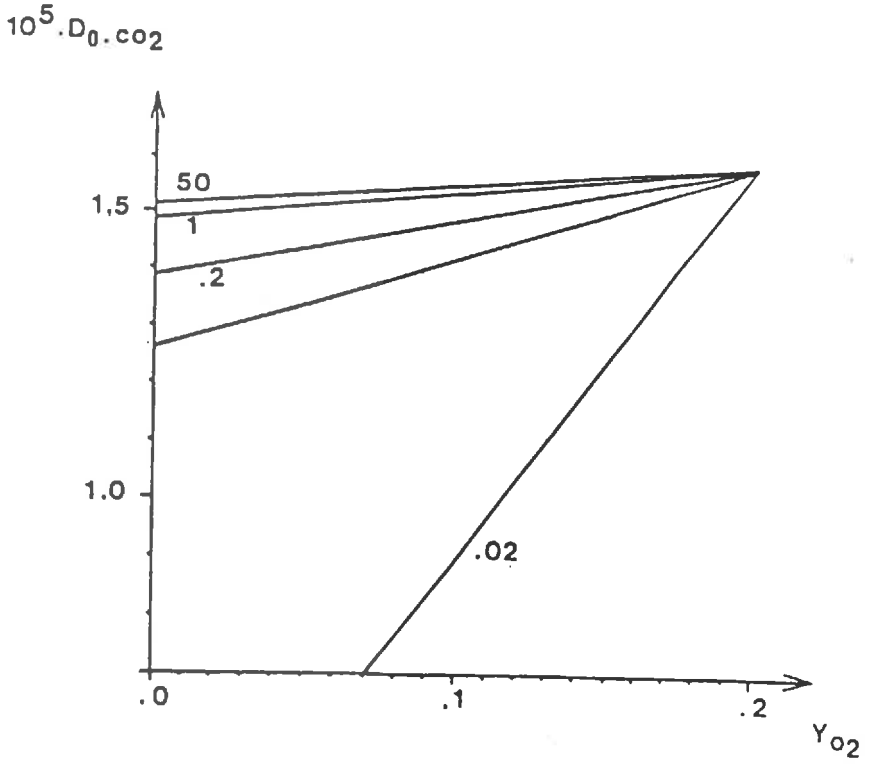
Dans la bibliographie passée (**JAYNES** *et al.*,1983), les flux ϕ_i, ϕ_j et ϕ_k ont été supposés liés à un processus exclusivement diffusif. En réalité, l'ajout de flux convectifs (constante X ϕ_i, constante X ϕ_j, constante X ϕ_k) ne change rien aux équations (10), (16.a) et (16.b). Cette assimilation peut amener à modifier considérablement les valeurs de D_0. Néanmoins, nous reprendrons cet aspect au paragraphe (A.3) car nous pensons qu'il peut être intéressant et plus facile d'emploi dans une modélisation ultérieure des transferts gazeux dans un sol pour un processus en équilibre sur le plan des pressions (malgré un flux de masse éventuel).

A.2.d) Influence de la pression, de la température et des gaz sur le coefficient de diffusion binaire :

Les coefficients de diffusion binaires D_{ij} dépendent de la nature des gaz i et j, de la pression et de la température.

Pratiquement, le coefficient de diffusion binaire D_{ij} dépend peu de la composition en gaz i et j (contrairement à D_0). Un exemple est proposé (tab. 1) pour une paire de gaz de poids molaires très différents (He et N_2).
Ce coefficient dépend des gaz i et j. Quelques valeurs sont données pour les binômes N_2–CO_2, N_2–O_2 et N_2–H_2O (tab. 2). Le coefficient de diffusion binaire Air–j est peu





Figures 1.a et 1.b : Influence de la concentration en oxygène (fraction molaire) et du rapport des gradients de concentration de CO_2 par rapport à O_2 ($\times -1$) sur les coefficients de diffusion de **FICK** pour l'oxygène et le gaz carbonique ($m^{+2}.s^{-1}$) pour une fraction molaire d'azote de 0.8.
(Calculs réalisés pour T = 293 °K et P = 1 atm).

Système	D_{ij}
He (trace) – N_2	.730 10^{-5}
N_2 (trace) – He	.688 10^{-5}

Tableau 1 : Influence de la composition sur le coefficient de diffusion binaire D_{ij} ($m^{+2}.s^{-1}$) de l'hélium et de l'azote pour T = 298 °K (d'après **JOST** (1960), A48).

T (K)	D $N_2 - CO_2$	D $N_2 - O_2$	D $N_2 - H_2O$
290	1.56 10^{-5}	1.98 10^{-5}	2.35 10^{-5}
295	1.61 10^{-5}	2.04 10^{-5}	2.43 10^{-5}
300	1.67 10^{-5}	2.10 10^{-5}	2.52 10^{-5}

Tableau 2 : Influence de la nature des gaz i et j, ainsi que de la température sur le coefficient de diffusion binaire D_{ij} ($m^{+2}.s^{-1}$) (calculs réalisés d'après **JAYNES** *et al.* (1983)).

T (K)	D $N_2 - CO_2$	D Air – CO_2
290	1.56 10^{-5}	1.56 10^{-5}
295	1.61 10^{-5}	1.61 10^{-5}
300	1.67 10^{-5}	1.66 10^{-5}
305	1.72 10^{-5}	1.72 10^{-5}

Tableau 3 : Coefficients de diffusion "binaires" D_{ij} pour du gaz carbonique en présence d'air ou d'azote ($m^{+2}.s^{-1}$) (calculs réalisés d'après **JAYNES** *et al.* (1983)).

différent du coefficient pour N_2–j (tab. 3) dans les conditions habituelles en raison des similitudes entre les molécules d'oxygène et d'azote.

Le coefficient de diffusion binaire D_{ij} est inversement proportionnel à la pression totale du milieu :

$$D_{ij} = D_{ij}^*/P \tag{18}$$

D_{ij}^* est un coefficient indépendant de la pression P. Il ne dépend que des gaz i et j et de la température absolue T.

Pratiquement, ce coefficient D_{ij}^* croit avec la température. Ce phénomène est décrit par plusieurs relations semi–empiriques.
La première semble avoir été couramment utilisée :

$$(D_{ij}^*)_T = (D_{ij}^*)_{T_0} \left[\frac{T}{T_0}\right]^n \tag{19}$$

n est un coefficient compris entre 1.5 et 2.0 (**CURRIE**,1960).

La deuxième (**MARRERO** *et al.*,1972) est celle que nous avons utilisée :

$$Ln(D_{ij}^*) = Ln(a) + b\ Ln(T) - c/T \tag{20}$$

a, b et c ne dépendent alors que des gaz i et j. Nous présentons un exemple des variations de Dij en fonction de la température pour l'oxygène et le gaz carbonique en présence d'azote (fig. 2).

A.2.e)<u>Influence des parois :</u>

Tout ce qui a été écrit précédemment dans le paragraphe (A.2) concerne la diffusion dans un milieu poreux où les chocs entre molécules prédominent sur les chocs avec les parois. Pratiquement, les molécules peuvent subir aussi des chocs contre des surfaces solides. Ces chocs entraînent une réflexion aléatoire des molécules. C'est un phénomène qui n'a que rarement été cité (**WELLER** *et al.*,1974a; **CURRIE**,1983; **NIELSON** *et al.*,1984;

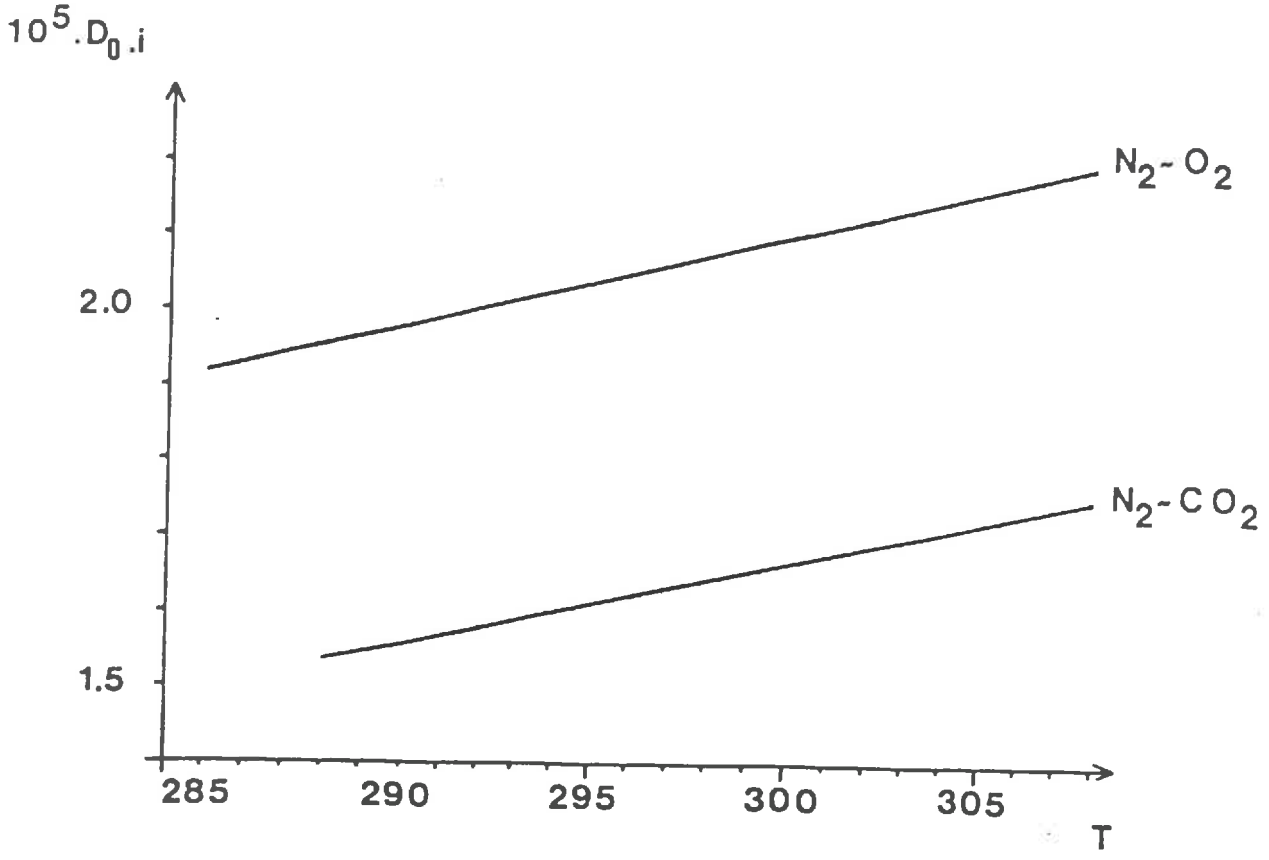


Figure 2 : Influence de la température sur le coefficient de diffusion binaire D_{ij} ($m^{+2}.s^{-1}$) pour de l'azote en présence d'oxygène ou de gaz carbonique (calculs réalisés d'après **JAYNES** *et al.* (1983)).

CLIFFORD *et al.*,1986) bien qu'il perturbe la notion d'indépendance du processus de diffusion gazeuse par rapport au facteur d'échelle.

Au voisinage d'une surface solide dS, la densité de flux $d^2\phi_i$ partant de cette surface peut s'écrire (**CLIFFORD** *et al.*,1986) :

$$d^2\phi_i = n_i(x)\ \nu_i\ dS\ \cos(\theta')\ \frac{d\omega}{4\pi} \tag{21}$$

$d\omega$ représente l'angle solide concerné, θ' l'angle entre la normale à dS et la direction du flux $d^2\phi_i$ et $n_i(x)$ la densité de molécule au voisinage de dS.

Appliquée à un pore cylindrique de section constante et de longueur infinie, cette distribution nous permet de calculer le coefficient appliqué à ce processus (ou coefficient de diffusion de **KNUDSEN**) :

$$D_{K_i} = \frac{2}{3}\ r\ \nu_i \tag{22}$$

Ce coefficient correspond au cas d'un gaz à très faible pression où à la circulation d'un gaz dans un pore de très faible diamètre (les chocs molécules–parois prédominent alors sur les chocs intermoléculaires). Dans le cas où les processus de collisions d'une molécule avec la paroi ou une autre molécule sont d'importances similaires, on assimile la diffusion effective à un processus en série (une molécule se heurtant "simultanément" à deux types d'obstacles pour son déplacement) :

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1 - Y_i(1 - r_{ji})}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K_i}} \tag{23}$$

Pour $r_{ji} = 1$ ou Y_i très petit, on a alors :

$$D_0 = \frac{D_{ij}\ D_{K_i}}{D_{ij} + D_{K_i}} \tag{24}$$

Nous avons donné les valeurs ainsi calculées, rapportées aux coefficients de diffusion binaires respectifs pour cinq gaz (tab. 4). Au vu de ce tableau, la juxtaposition de deux processus totalement différents ne remet pas en cause l'indépendance du coefficient α défini au paragraphe (A.1.a).

A.3) Correspondance globale entre gradient et flux; influence des rapports de flux et de la composition du milieu gazeux (JAYNES *et al.*,1983) :

Ce paragraphe ne présente aucune difficulté théorique supplémentaire par rapport aux paragraphes précédents. Son intérêt est lié à deux domaines :

- étude des erreurs éventuelles d'estimation des coefficients D_{ij} ou D_0 en fonction des méthodes de mesure;
- expression du lien entre le gradient de concentration et le flux global, dans le cas où l'on a une connaissance *a priori* des rapports de flux et où il n'y a pas de variation sensible de pression.

Le coefficient qui découle de cette étude n'est pas un coefficient de diffusion au sens strict.

A.3.a) Mélange binaire de gaz :

La forme généralisée de l'équation (14) donnée au paragraphe (A.2.b) est :

$$D_0 = \frac{D_{ij}}{1 - Y_i(1 - r_{ji})} \qquad (25)$$

Dans ce cas, le coefficient D_0 dépend de D_{ij}, de Y_i mais aussi du rapport r_{ji} qui peut varier (ainsi, il est égal à 0.0 dans certains dispositifs expérimentaux et sa valeur peut être difficile à estimer dans d'autres cas).
A titre d'exemple, nous montrons les variations de ce coefficient rapporté à D_{ij} en fonction de la composition du milieu et des rapports de flux globaux (fig. 3).

A.3.b) Mélange ternaire de gaz :

Pour traiter ce problème, nous nous restreindrons au cas où le gaz k est stagnant.

R (μm)	$D_{pore}/D(i-N_2)$				
	H_2O	O_2	CO_2	Kr	Rn
0.01	.139	.126	.135	.108	.092
0.05	.446	.418	.437	.378	.336
0.1	.617	.590	.609	.549	.503
0.5	.890	.877	.886	.859	.835
1.0	.942	.935	.940	.924	.910
5.0	.988	.986	.987	.984	.981
10.0	.994	.993	.994	.992	.990

Tableau 4 : Influence de la taille des pores (rayons en μm) sur le coefficient de diffusion effectif de gaz à l'état de trace, en présence d'air, rapporté au coefficient de diffusion effectif de ces mêmes gaz lorsque la taille des pores n'est pas un facteur limitant (dans ce dernier cas, le coefficient de diffusion effectif est égal au coefficient de diffusion binaire).

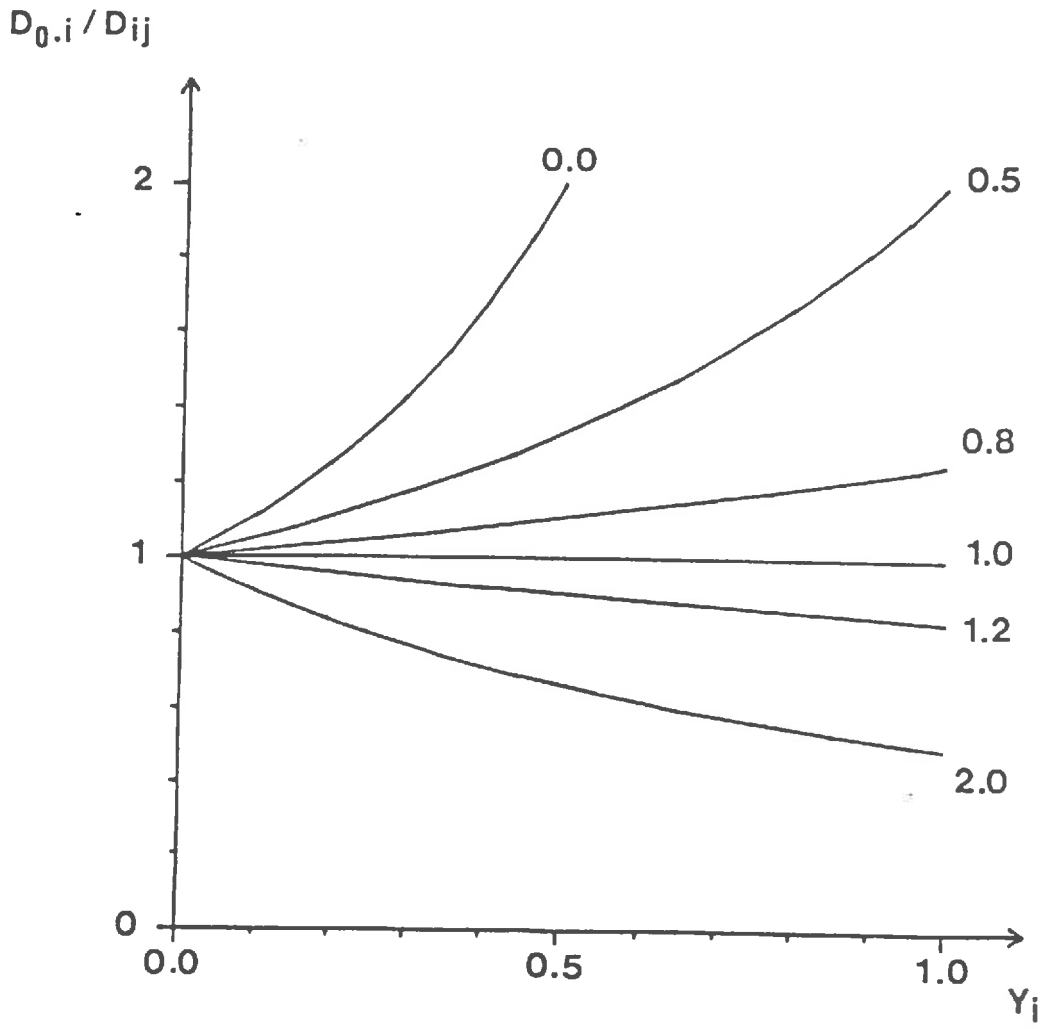


Figure 3 : Influence de la composition (fraction molaire) d'un mélange des gaz i et j sur le coefficient de diffusion ($m^{+2}.s^{-1}$) lorsque celui–ci tient compte des phénomènes de convection pour différents rapports de flux du gaz j par rapport au gaz i (× –1).
(Le flux global du gaz i est assimilé à un flux diffusif.

Pratiquement, cette situation peut sembler intéressante à traiter en raison des échanges d'oxygène et de gaz carbonique dans un sol en présence d'azote dont le flux global peut être supposé nul, tout au moins dans des cas de transferts en régime quasi–permanent. Dans ce cas, les équations de base (16.a) et (16.b) nous amènent à définir deux coefficients de transferts globaux :

– pour le gaz i :

$$D_0 = \frac{D_{ij}D_{ik}}{D_{ik}Y_j + D_{ij}Y_k + r_{ji}D_{ik}Y_i} \qquad (26.a)$$

– pour le gaz j :

$$D_0 = \frac{D_{ij}D_{jk}}{D_{jk}Y_i + D_{ij}Y_k + D_{jk}\ Y_j/r_{ji}} \qquad (26.a)$$

A titre d'exemple, les coefficients ainsi calculés sont donnés pour les transfert d'oxygène et de gaz carbonique en présence d'azote formant 80% de la fraction molaire des différents mélanges (fig. 4.a et 4.b).

A.4)<u>Conclusion au paragraphe A :</u>

Sur le plan théorique. la loi de **FICK** concernant le processus de diffusion gazeuse en milieu poreux est une loi empirique. Son application nécessite l'utilisation d'un coefficient dont la valeur varie suivant la composition du milieu. Pratiquement, ce processus entraine un flux molaire global pouvant donner lieu à des phénomènes de convection. Les seules exceptions aux constatations précédentes concernent la diffusion de molécules à l'état de trace ou les mélanges de gaz de poids molaires similaires. (Pour mieux cerner l'importance réelle du processus de diffusion et des deux remarques précédentes, nous donnons à titre indicatif, ce que peut être la composition du milieu gazeux au voisinage direct de racines (tab. 5)).

En milieu poreux, ce processus convectif va s'exprimer de façons similaires ou différentes dans chaque pore en fonction de la variabilité de taille de ceux–ci. Cette

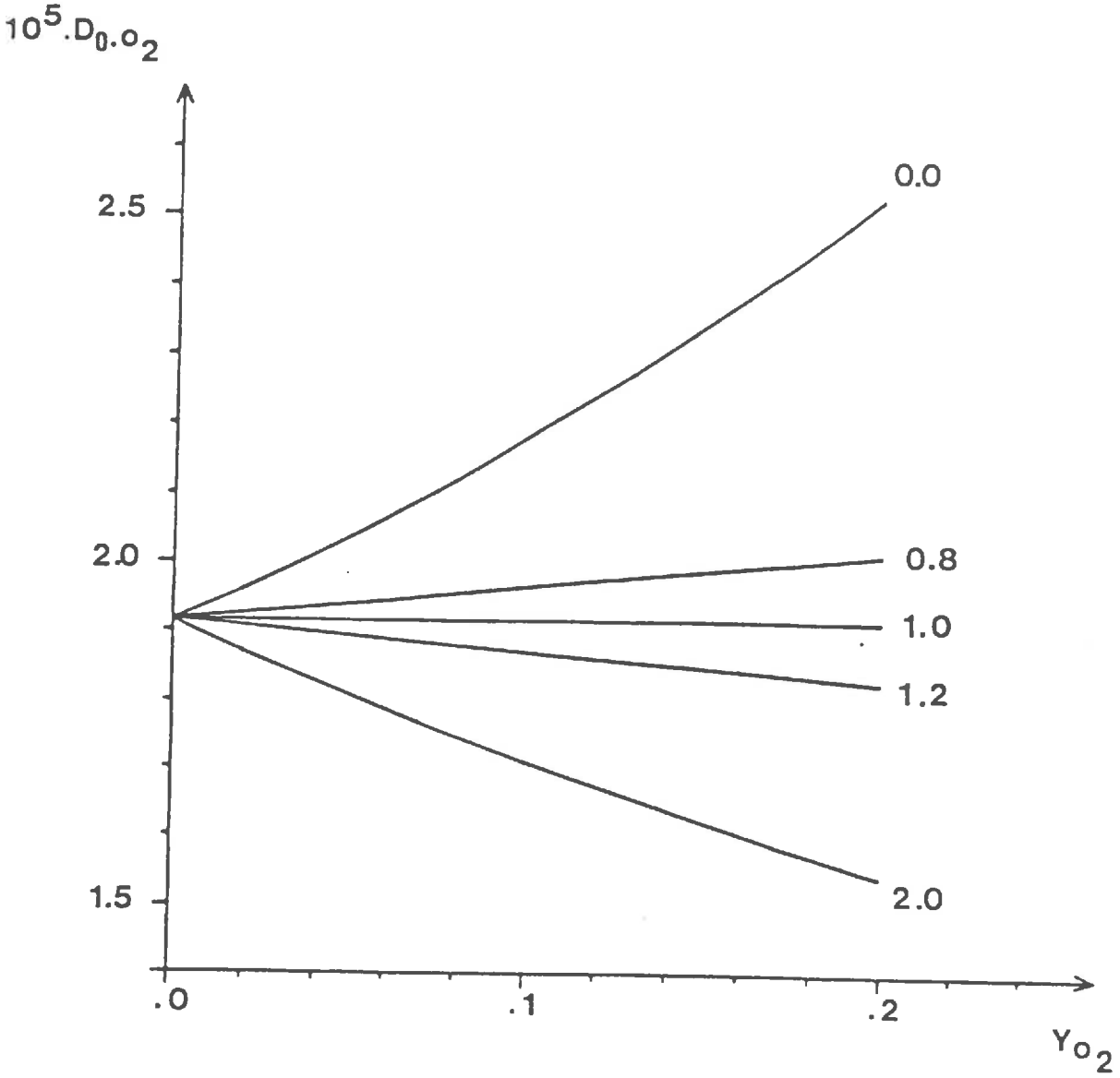


Figure 4.a : Influence de la composition (fraction molaire) en oxygène sur le coefficient de diffusion de ce même gaz pour différents rapports du flux de gaz carbonique par rapport à l'oxygène (× –1) lorsque celui–ci tient compte des phénomènes de convection ($m^{+2}.s^{-1}$).
Le flux global d'azote est nul, sa fraction molaire est égale à 80% du mélange et la température est égale à 293 °K.

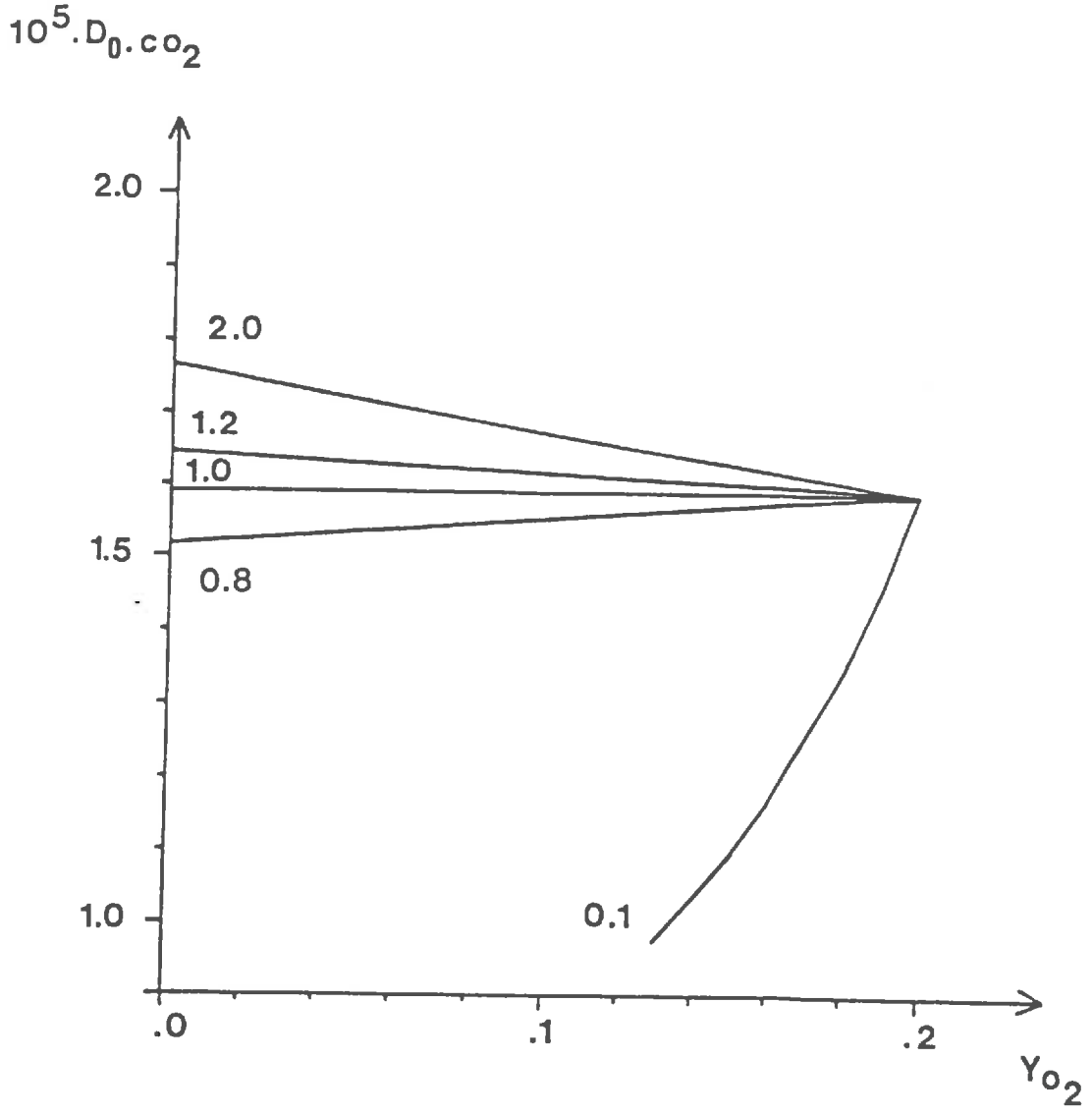


Figure 4.b : Influence de la composition (fraction molaire) en oxygène sur le coefficient de diffusion du gaz carbonique pour différents rapports de flux du gaz carbonique par rapport à l'oxygène (× −1) lorsque celui–ci tient compte des phénomènes de convection ($m^{+2}.s^{-1}$). Le flux global d'azote est nul, sa fraction molaire est égale à 80% du mélange et la température est égale à 293 °K.

Gaz	Teneur volumique (%)
N_2	73 – 85
O_2	2.2 – 13.8
CO_2	3.3 – 17.0
CH_4	néant
H_2	0.0 – 1.4
Ar	0.9 – 1.1

Tableau 5 : Exemple de composition gazeuse au voisinage d'une racine.
(d'après **LEATHER** (1915) cité par **DOMMERGUES** *et al.* (1970)).

constatation peut remettre en cause l'existence même d'un coefficient a correspondant au rapport D_a/D_0 et indépendant des gaz interdiffusant (coefficient qui serait alors à corriger en fonction des rapports de flux des différents gaz comme présenté au paragraphe (A.3)). En absence d'informations supplémentaires, nous sommes néanmoins obligés de passer par ce type de modélisation du processus physique proprement dit tant que la caractérisation des milieux poreux par un coefficient équivalent unique semble suffire aux objectifs visés.

Sur le plan expérimental, nous avons intérêt à nous placer dans des conditions permettant une bonne appréhension du processus physique impliqué. Une méthode de mesure limitant les problèmes de convections nous semble donc préférable. L'utilisation de gaz de poids molaires voisins ou d'un gaz à l'état de trace semble donc préférable.

B)Méthodes de détermination du coefficient de diffusion équivalent :

Il existe plusieurs protocoles expérimentaux et mesures associées. Pour chacune de ces manipulations existent une ou plusieurs méthodes d'association des mesures à un coefficient de diffusion. Sur le plan pratique, il paraît souhaitable de séparer ces deux étapes dans la détermination d'un coefficient de diffusion équivalent pour la clarté de l'exposé.

B.1)Protocoles expérimentaux et mesures associées :

B.1.a)Mesures associées à des transferts en régime permanent :

Deux types de méthodes sont utilisées dans la détermination d'un coefficient de diffusion :

- l'une par les physiciens du sol et les ingénieurs chimistes (**BUCKINGHAM**,1904; **PENMAN**,1940b; **WEISZ**,1957);
- l'autre par les physiciens du sol regroupe en réalité deux types de méthodes présentant des similitudes (**PENMAN**,1940a; **VAN BAVEL**,1952; **PRICHTARD** *et al.*,1982).

α/Régulation dynamique des concentrations aux deux extrémités de l'échantillon :

Dans la méthode de **BUCKINGHAM**. un échantillon de sol, de forme cylindrique, est soumis à chacune de ces extrémités à 2 concentrations en gaz carbonique par renouvellement constant de l'atmosphère de celles–ci (fig. 5.a). L'analyse porte sur la concentration en CO_2 de l'atmosphère expulsé d'une des deux chambres qui, combinée au flux (de renouvellement) de celle–ci, permet de mesurer un débit de gaz carbonique.

WEISZ opère de façon similaire avec de l'hydrogène diffusant dans de l'azote. Néanmoins, ses études ne portent pas sur des échantillons de sol, mais sur des catalyseurs ayant des coefficients de diffusion équivalents beaucoup plus faibles. Sa méthode semble être encore employée par les ingénieurs chimistes.

Les inconvénients liés à ce type de méthode sont de deux ordres :

- le choix du gaz carbonique (**BUCKINGHAM**,1904; **PENMAN**,1940b) qui intervient dans les réactions chimiques liées à la biologie des sols et qui peut être dissous dans la phase liquide du sol;
- le flux lié à la convection peut devenir non négligeable dès de très faibles gradients de pressions pour certains échantillons de sol (**VAN BAVEL** indique que jusqu'à 20% du flux global observé dans les mesures effectuées par **BUCKINGHAM** sur des échantillons de sol de 5 cm d'épaisseur pouvait être lié à une différence de pression si celle–ci est égale à 0,001 mm de mercure).

β/Régulation passive des concentrations aux deux extrémités de l'échantillon :

Contrairement au cas précédent où le rapport r_{ji} se veut égal à $(M_i/M_j)^{1/2}$, bien qu'il puisse en être très éloigné, le deuxième type de méthode impose une valeur nulle à r_{ji} (donc forcément un flux lié à de la convection). Pour ceci, **PENMAN** (1940a) utilisait des liquides (CS_2, CH_3–CO–CH_3) de telle sorte qu'une face de l'échantillon soit en contact avec la vapeur saturante d'un de ceux–ci et que l'autre face de l'échantillon soit en contact avec l'air ambiant (fig. 5.b). **VAN BAVEL** utilise de l'alcool éthylique ayant une pression de vapeur saturante plus faible. Plus tard, **PRICHTARD** et **CURRIE** (1982) développent une méthode basée sur l'imposition d'un flux constant de gaz au travers d'un tube cylindrique pour la mesure des coefficients de diffusion D_0 et **PRICHTARD** (1985) pour D_a

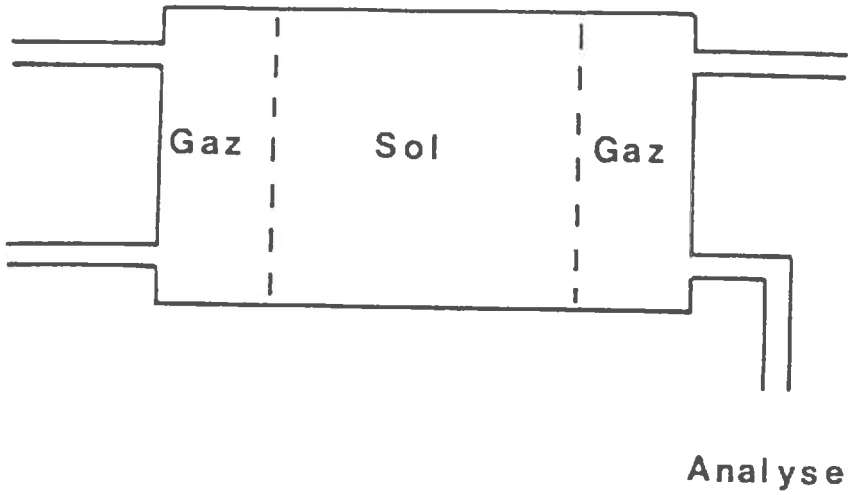
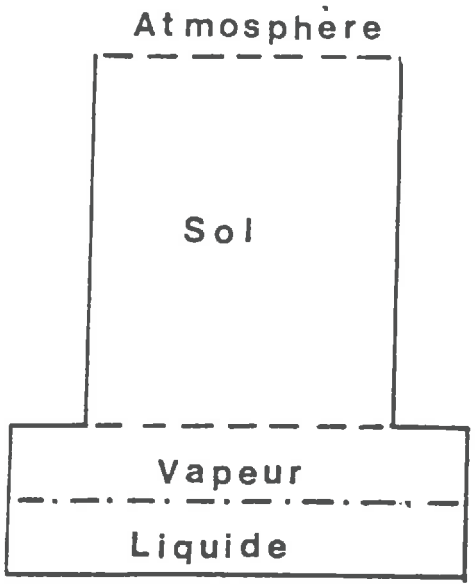
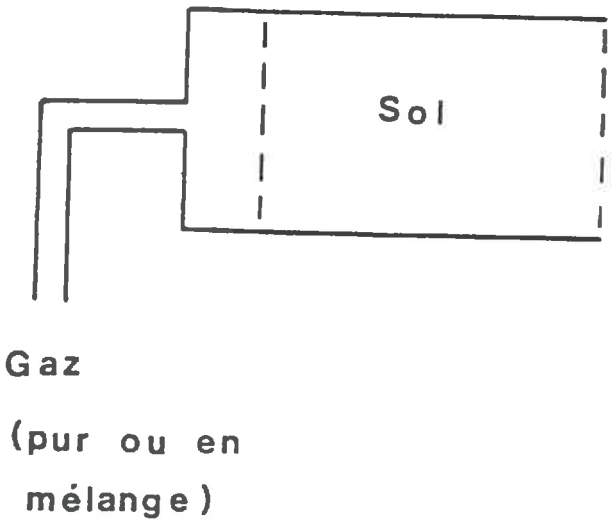


Figure 5.a : Dispositif de mesures en régime permanent avec régulation active de la concentration aux deux extrémités de l'échantillon.





Figures 5.b et 5.c : Dispositif de mesures en régime permanent avec régulation active de l'atmosphère à l'une des deux extrémités d'un échantillon de sol :

b/ régulation grâce à un équlibre liquide–vapeur;

c/ régulation grâce à un apport constant de gaz à l'une des extrémités de l'échantillon de sol.

(fig. 5.c). Dans ce cas, on a toujours $r_{ji} = 0$. Ce deuxième type de méthodes fait intervenir un flux convectif lié à la présence d'un compartiment à gaz ouvert uniquement sur les échantillons de sol à étudier ou, dans le dernier dispositif, à l'imposition d'un flux gazeux à une extrémité de l'échantillon.

De façon générale, ces méthodes sont longues car elles nécessitent un temps de mise à l'équilibre et les échantillons peuvent être soumis à des variations de pressions ou de températures. Le régime permanent est associé à une variation exponentielle de la concentration, excepté pour le premier type de méthodes où cette variation est théoriquement linéaire. Par ailleurs, l'association d'un phénomène convectif à un processus de transfert par diffusion ne peut être considérée, en toute rigueur, comme un phénomène additif.

B.1.b)<u>Méthodes utilisant des mesures en régime transitoire :</u>

Elles peuvent être classées en trois groupes suivant les types de contact entre l'échantillon de sol étudié et le(s) milieu(x) gazeux environnant :

- une face de l'échantillon est en contact avec l'atmosphère (l'autre se trouve en contact avec un compartiment à gaz);
- l'échantillon se trouve en milieu clos :
  - il est en contact avec un seul compartiment à gaz;
  - il est en contact avec deux compartiments à gaz.

***α*/<u>Echantillon en contact avec l'atmosphère et un compartiment à gaz :</u>**

Dans ce premier cas, la méthode a été proposée par **TAYLOR** (1949). Plus tard, elle fut utilisée par **EVANS** (1965) qui associa différemment les mesures à un coefficient de diffusion.

L'échantillon a une face en contact avec l'atmosphère, la face opposée avec un compartiment à gaz à partir de laquelle sont faites les mesures (fig. 6.a).
Les gaz diffusants sont O_2 et N_2. Ces deux gaz ayant des masses moléculaires très voisines, le rapport des flux liés au processus exclusivement diffusif est proche de 1. Ceci a pour

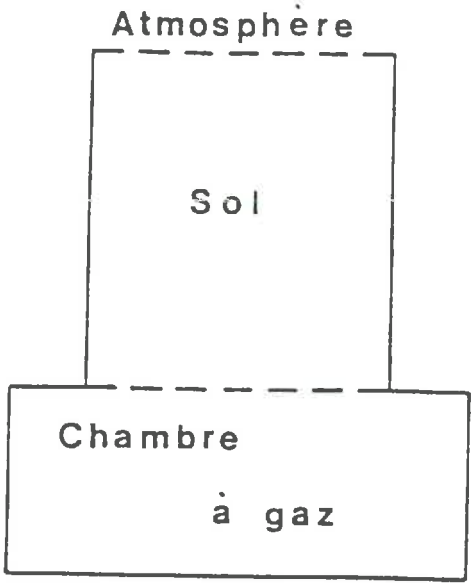


Figure 6.a : Dispositif de mesures en régime transitoire avec contact entre l'air ambiant et un échantillon de sol.

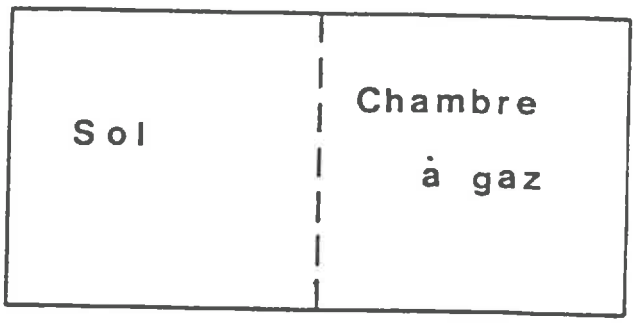


Figure 6.b : Dispositif de mesures en régime transitoire en milieu clos avec présence d'un unique compartiment gazeux.

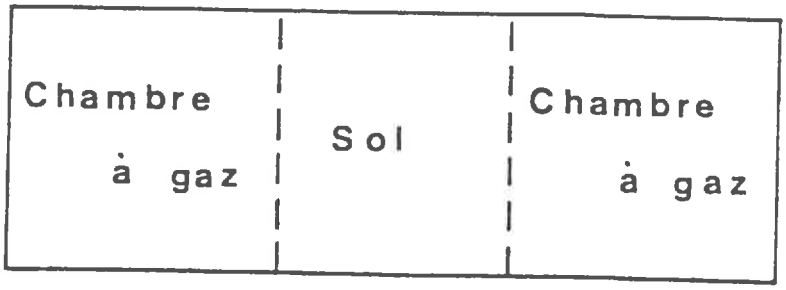


Figure 6.c : Dispositif de mesures en régime transitoire en milieu clos avec présence de deux compartiments gazeux.

conséquence l'absence de perturbation du processus étudié par un phénomène de convection. Initialement, le compartiment à gaz est rempli d'azote ainsi que l'espace poral libre à l'air de l'échantillon de sol étudié. L'échantillon de sol est alors mis en contact avec l'atmosphère ambiant et l'on suit l'évolution dans le temps des concentrations en O_2 du compartiment gazeux. Utilisée ainsi, cette méthode a pour défaut l'utilisation de l'oxygène qui intervient dans les processus microbiologiques et chimiques du sol. **GRADWELL** (1960) montre que cette consommation peut atteindre les 9% de l'oxygène diffusant. **CURRIE** (1960) utilise de l'hydrogène comme gaz diffusant, d'où une association probable à des phénomènes convectifs liées aux différences importantes de masses molaires entre les gaz diffusants (cette constatation pourrait d'ailleurs expliquer les phénomènes de turbulence qu'il observe dans le compartiment gazeux).

De manière générale, la méthode peut permettre des manipulations rapides. Néanmoins, le choix des gaz diffusants peut impliquer un certain nombre de biais. Par ailleurs, l'ouverture sur l'atmosphère de l'échantillon de sol peut être à l'origine de variations de température et de pression, donc de phénomènes de convection.

β/<u>Echantillon en contact avec un compartiment gazeux :</u>

Dans ce type de méthode (**RUST** *et al.*,1956), l'échantillon se trouve en milieu clos et est en contact avec un unique compartiment gazeux (fig. 6.b). Les gaz diffusants sont du gaz carbonique marqué (^{14}C) et non marqué. Cette méthode est la seule méthode antérieure où les mesures de coefficients de diffusion sont associées à des mesures préliminaires de porosité libre à l'air et accessible au gaz diffusant.

Deux inconvénients sont à noter :

- le gaz carbonique peut être adsorbé et évoluer en fonction de la microbiologie des sols;
- la présence d'un unique compartiment gazeux (où sont effectuées les mesures) accroît probablement la sensibilité de l'estimation de D_a à une erreur sur l'estimation de ϵ_{aa} ou à la non équivalence entre la mesure de ϵ_{aa} (liée à un processus convectif) et sa valeur liée à un processus diffusif.

γ/Echantillon en contact avec deux compartiments gazeux :

Avec ce troisième type de dispositif (**WELLER** *et al.*,1974a; **BALL** *et al.*,1981; **REIBLE** *et al.*,1982; **SALLAM** *et al.*,1984), l'échantillon se trouve en contact avec deux compartiments à gaz (à chacune de ses extrémités) (fig. 6.c). Le gaz, initialement présent dans l'un des deux compartiments, diffuse progressivement dans l'ensemble du système (échantillon et second compartiment). Le suivi des concentrations dans les deux compartiments permet alors d'aboutir à une estimation du coefficient de diffusion. C'est ce type de méthode que nous avons utilisée pour cette thèse. Nous lui voyons de nombreux avantages sur les autres protocoles expérimentaux :

- l'échantillon se trouvant en milieu clos est peu soumis aux aléas atmosphériques ambiants et au processus convectif qui pourrait en découler;
- les gaz utilisés le sont à l'état de trace : ainsi le coefficient de diffusion est peu variable en fonction de la composition et les phénomènes de convection liés aux différences de masses molaires entre gaz diffusants sont négligeables;
- ce type de dispositif peut permettre la double estimation d'un coefficient de diffusion et d'une porosité libre à l'air et accessible au gaz diffusant sans corrélation importante entre l'estimation des deux paramètres (voir paragraphe (B.3)).

B.2)Association des mesures à un coefficient de diffusion :

Dans ce paragraphe, nous proposons de classer les types d'association des mesures à un coefficient de diffusion en fonction des hypothèses nécessaires au calcul et explicitées par les différents auteurs. Ce paragraphe ne doit pas masquer un point très important qui n'est que rarement abordé : au cours d'un processus de diffusion pure (absence de gradient de pression) les flux des gaz diffusants ne sont que très rarement égaux en valeur absolue et le flux convectif ne peut donc pas être assimilé au flux molaire global de ces gaz.

B.2.a)Hypothèses sur les milieux gazeux et sur le gradient de concentration dans le sol :

Afin d'associer les mesures effectuées à un coefficient de diffusion, certains auteurs admettent que le gradient de concentration est constant dans le sol à un instant donné : la variation de concentration est linéaire. C'est le cas des auteurs travaillant en régime

permanent sur les dispositifs avec régulation active de l'atmosphère aux extrémités de l'échantillon (**BUCKINGHAM**,1904; **PENMAN**.1940b; **WEISZ**,1957). C'est aussi le cas de personnes travaillant sur des dispositifs utilisant des transferts en régime transitoire (**TAYLOR**,1949; **BALL** *et al.*,1981). Dans tous les cas, il y a ajout d'une hypothèse portant sur l'homogénéité de la répartition des gaz au sein des compartiments gazeux situés à (aux) l'extrémité(s) de l'échantillon étudié.

B.2.b)<u>Supposition d'uniformité des conditions dans les milieux extérieurs au sol :</u>

Cette hypothèse est utilisée par quelques auteurs utilisant des mesures faites au cours de transferts en régime permanent (**PENMAN**,1940a; **VAN BAVEL**,1952) et en régime transitoire (**CURRIE**,1960a; **EVANS**,1965; **REIBLE** *et al.*,1982). Exceptées les situations de sols à coefficients de diffusion importants, cette hypothèse est très certainement sans conséquences sur les valeurs estimées de coefficients de diffusion. Pour les mesures effectuées au cours de transferts en régime transitoire, cette hypothèse est utilisée pour simplifier l'écriture d'une solution analytique exacte à la loi de **FICK** et à la loi de conservation de masse grâce à des développements en série. Si l'hypothèse utilisée pour réaliser ces calculs ne soulève pas de problèmes majeurs, la mise en équation fait intervenir un développement en série infini et nécéssite donc une troncature pour arriver à l'estimation d'un coefficient de diffusion. Cette troncature entraîne une mauvaise prévision du processus de transfert pendant une période limitée, d'après les auteurs, au début du phénomène de diffusion.
Comme pour la méthode développée au paragraphe (B.2.a), cette méthode a l'avantage de permettre d'aboutir à des solutions peu coûteuses en calcul.

B.2.c)<u>Hypothèses sur les conditions initiales :</u>

Dans tout ce qui a été dit précédemment, on ne se préocupe pas des conditions initiales, soit parce que l'on s'intéresse à un processus de transfert en régime permanent, soit parce qu'elles sont bien définies ou parce que l'on s'intéresse à la phase non initiale du phénomène transitoire de transfert, bien qu'en toute rigueur, cette phase ne soit pas insensible aux conditions initiales.
Quelques auteurs (**SALLAM** *et al.*,1984; **BRUCKLER** *et al.*,à paraître) ont proposé de

décrire le processus de diffusion à l'aide de méthodes numériques (différences finies, éléments finis), ce qui leur permet d'estimer correctement l'évolution des concentrations dès le début des mesures et de tenir compte des transferts aussi bien dans les compartiments gazeux qu'au sein de l'échantillon de sol. Pour pouvoir effectuer la résolution et avoir une bonne estimation de l'évolution première des concentrations, il nous faut connaître le profil initial des concentrations. Celui–ci est décrit ci dessous.

B.3)La méthode employée :

Vu les paragraphes précédents, nous avons opté pour un dispositif s'apparentant au dispositif de **BALL** *et al.* (1981).
Ses avantages sont liés aux faits suivants :

- la diffusion se fait en milieu clos : les perturbations liées à l'environnement sont donc limitées;
- la géométrie de l'appareil (présence de deux compartiments gazeux en lien avec l'échantillon) permet d'avoir des estimations peu corrélées du coefficient de diffusion équivalent D_a et de la porosité libre à l'air et accessible au gaz diffusant ϵ_{aa} (voir ci–dessous);
- l'utilisation d'un gaz à l'état de trace (Krypton–85) nous place dans des conditions où le coefficient de diffusion est constant et où les perturbations liées à la convection sont négligeables.

Parce que la détermination simultanée du coefficient de diffusion et de la porosité libre à l'air et accessible au gaz diffusant demande une résolution précise des équations modélisant le transfert au sein du dispositif expérimental (plus spécialement pour l'estimation du second paramètre) nous avons opté pour la méthode de calcul de **BRUCKLER** *et al.* (à paraître).

B.3.a)Dispositif expérimental et protocole de mesure associé :

Un échantillon de sol de forme cylindrique est placé entre deux compartiments à gaz de même forme et de même diamètre situés à chacune de ses extrémités (fig. 7). A l'extrémité extérieure de ces mêmes compartiments sont fixés des scintillateurs plastiques en lien avec des photomultiplicateurs.

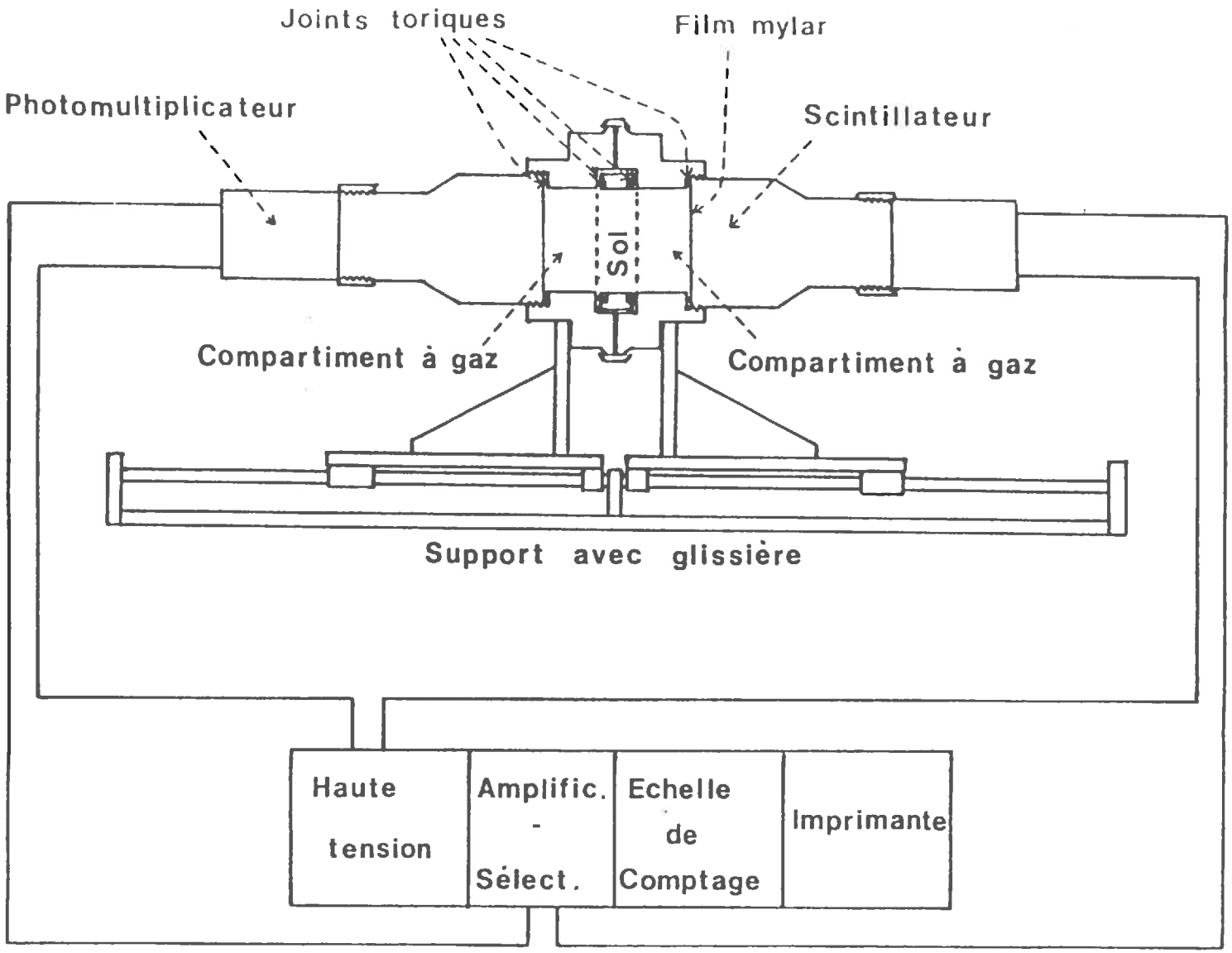


Figure 7 : Dispositif expérimental utilisé à la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Avignon (Montfavet).

A une date initiale (t=0). du Krypton–85 est injecté dans l'un des compartiments gazeux et l'on suit alors l'évolution de sa concentration dans chacun des deux compartiments à l'aide des émissions qui lui sont associées. Les signaux perçus par chacun des scintillateurs sont préamplifiés par les photomultiplicateurs puis amplifiés, sélectionnés et comptés. Ces comptages nous permettent d'appréhender indirectement l'évolution des concentrations dans chacun des deux compartiments à gaz. Un exemple d'évolution des taux de comptage est proposé pour un échantillon de coefficient de diffusion équivalent et de porosité équivalente ajustés égaux à 0.103 10–5 et à 0.245 (fig. 8).

B.3.b)<u>Association des mesures aux paramètres estimés (BRUCKLER *et al.*,à paraître) :</u>

Le dispositif et le protocole expérimental sont tels qu'on admet les conditions initiales suivantes :

- la concentration est non nulle et uniforme dans le compartiment d'injection;
- la concentration est nulle dans l'échantillon de sol et dans l'autre compartiment à gaz.

Par ailleurs, on admet que le processus de transfert physique peut être modélisé par l'application de la loi de **FICK** et de la loi de conservation de masse au dispositif et au protocole expérimental.
Ainsi, à l'intérieur de l'échantillon de sol, on a :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_a}{\epsilon_{aa}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \qquad (27.a)$$

Dans chaque compartiment gazeux, on a :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \qquad (27.b)$$

Au niveau de la paroi des scintillateurs, on a des conditions de flux nuls :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \qquad (27.c)$$

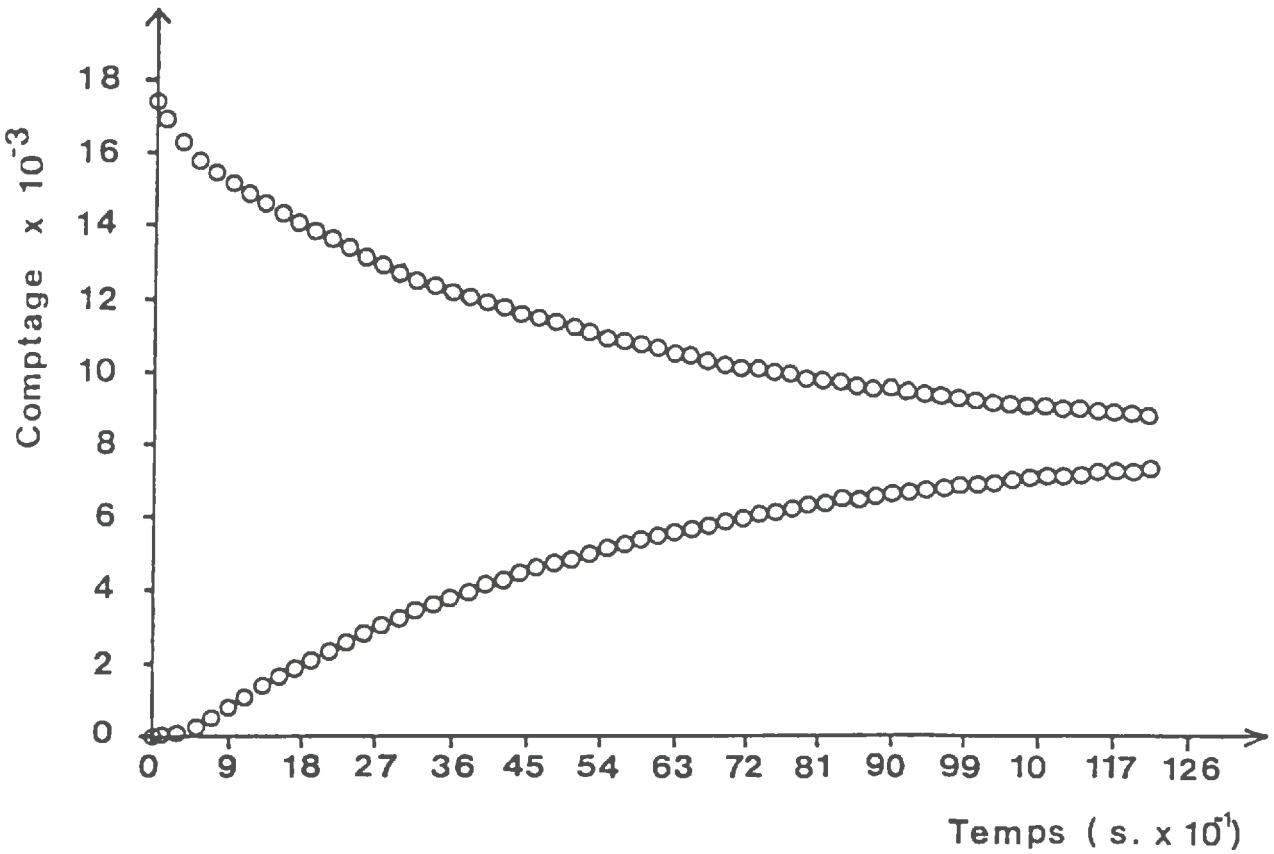


Figure 8 : Exemple de suivi expérimental des taux de comptage en fonction du temps dans les compartiments d'injection et de réception pour un sol dont les valeurs ajustées sont de 0.103 10^{-5} $m^{+2}.s^{-1}$ pour le coefficient de diffusion et de 0.245 pour la porosité équivalente.

Aux interfaces sols–compartiments gazeux, on a égalité des flux entrant et sortant :

$$D_0 \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right]_{gaz} = D_a \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right]_{sol} \qquad (27.d)$$

Pour des valeurs fixées de concentration initiale, de D_a et de ϵ_{aa}, il est possible de résoudre numériquement ces équations et, ainsi, de prévoir l'espérance des comptages perçus par les scintillateurs. Pratiquement, ces trois valeurs sont ajustées par minimisation de la somme des carrés des écarts entre comptages simulés et comptages expérimentaux.

Pour l'échantillon de sol présenté au paragraphe (B.3.a), nous présentons la somme des carrés des écarts entre les comptages expérimentaux d'une part, et les comptages simulés pour différents couples (D_a, ϵ_{aa}) d'autre part pour une concentration initiale fixée (fig. 9). Ce graphique nous montre l'aspect peu important de la corrélation entre les valeurs estimées de D_a et de ϵ_{aa} : la valeur optimale d'un paramètre est peu dépendante du choix de valeur pour l'autre paramètre. En réalité, l'analyse des corrélations entre estimations est compliquée par la présence d'un troisième paramètre : la concentration initiale. Ainsi, on arrive à une corrélation finale entre les estimations de D_a et ϵ_{aa} de l'ordre de 0.7.

B.3.c) Analyse des erreurs sur les paramètres estimés :

Les erreurs peuvent être de plusieurs origines :

- erreur liée à l'aspect aléatoire du processus d'émission radioactive;
- erreur liée aux possibilités de fluctuations des caractéristiques de l'appareillage électronique (influence de la température,...);
- erreur liée au biais sur les conditions initiales.

Une étude approfondie sur un exemple correspondant à notre dispositif expérimental a été réalisée (**BRUCKLER** *et al.*, à paraître). Ainsi, pour un échantillon fictif de sol ayant un coefficient de diffusion équivalent de 0.103 10–5 $m^{+2}.s^{+1}$et une porosité équivalente de 0.245, 30 expériences ont été simulées par bruitage des espérances des comptages correspondant à ces deux paramètres pour deux taux de comptages moyens très contrastés. Les résultats (fig. 10.a, 10.b, 10.c et 10.d) montrent que, pour cet exemple, l'estimation du coefficient de diffusion est peu sensible au taux de comptage moyen contrairement à la

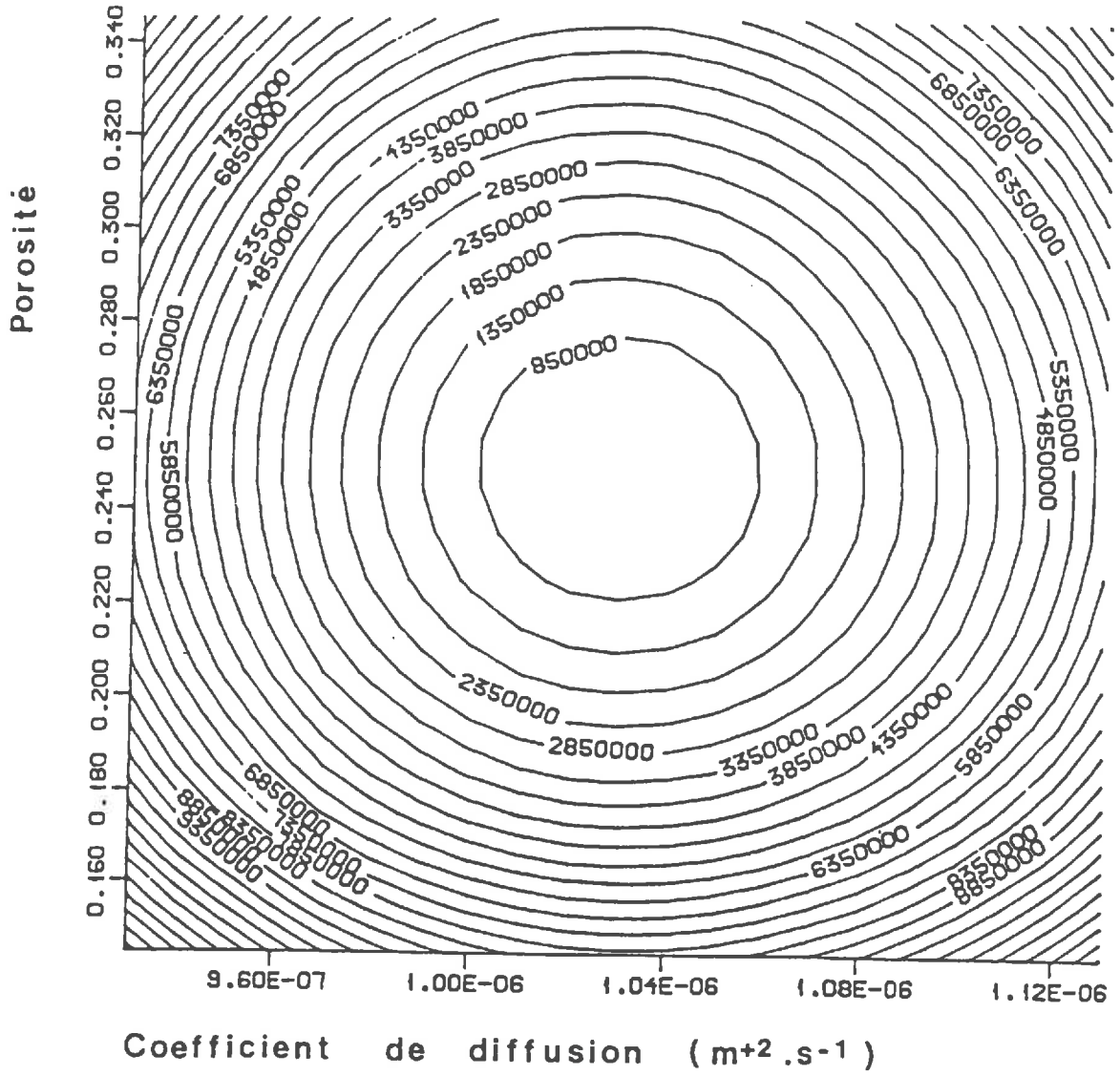
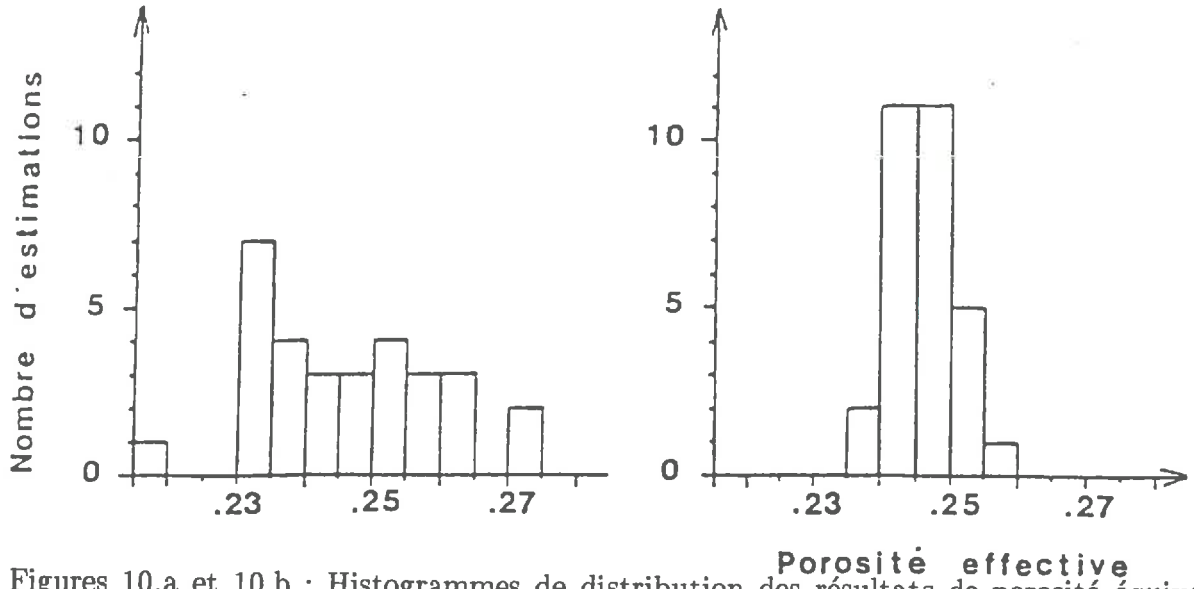
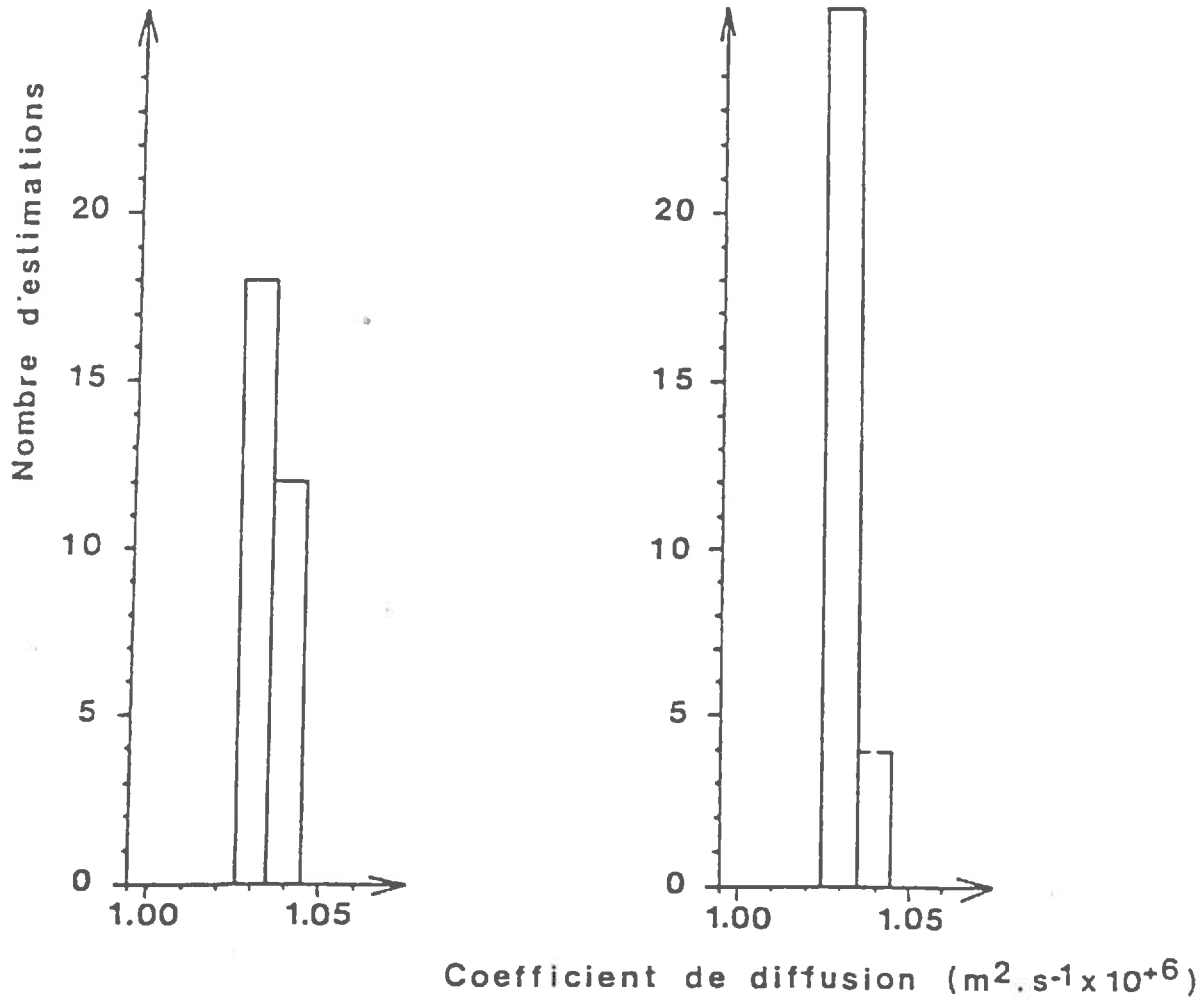


Figure 9 : Somme des carrés des écarts entre comptages simulés et comptages expérimentaux pour différents couples (D_a,ϵ_{aa}).



Figures 10.a et 10.b : Histogrammes de distribution des résultats de porosité équivalente pour des taux de comptages faibles ou élevés.



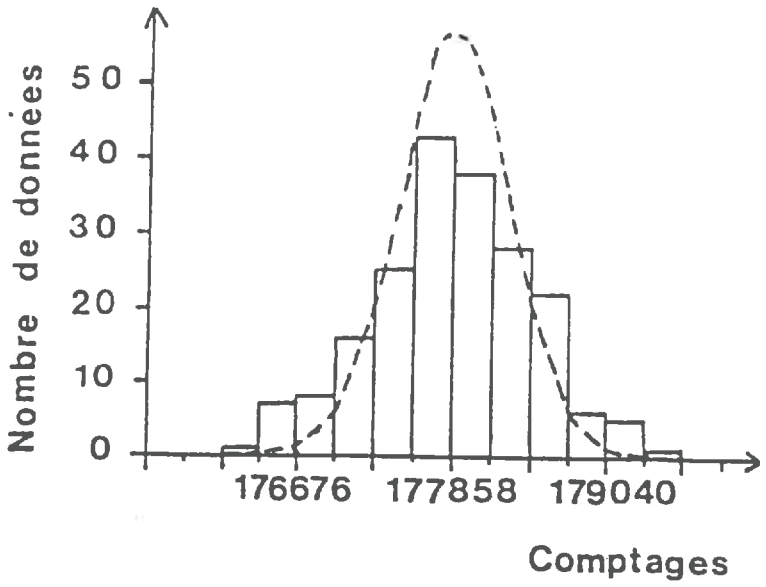
Figures 10.c et 10.d : Histogrammes de distribution des résultats de coefficients de diffusion équivalents pour des taux de comptages faibles ou élevés.

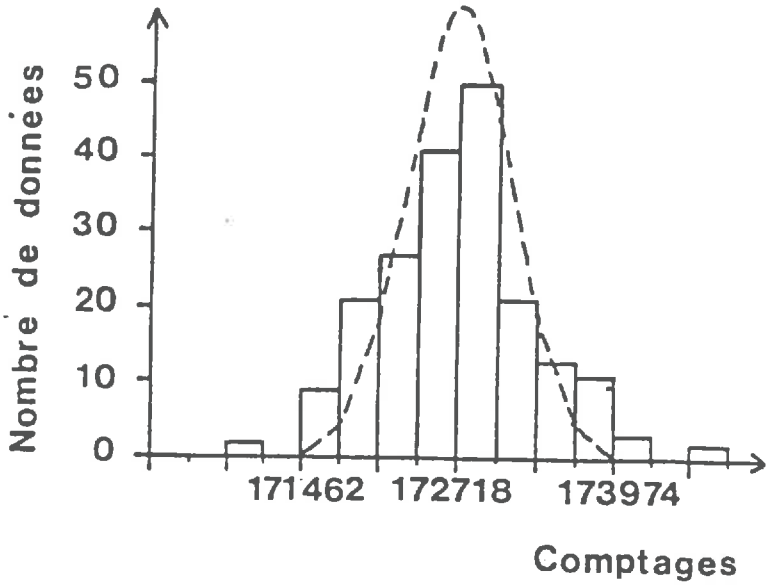
porosité équivalente dont l'estimation n'est correcte que pour des taux de comptage élevés (correspondant à une faible incertitude sur les concentrations de Krypton présentes dans chacune des chambres).
Par ailleurs, l'étude précédemment citée correspond à l'erreur minimale à laquelle il faut s'attendre pour des mesures effectuées avec un échantillon possédant des caractéristiques du même genre : à cette erreur "s'ajoute" le fait que les variations aléatoires des taux de comptage dépassent les variations des lois statistiques classiques de la radioactivité (probablement pour des raisons d'appareillage) (fig. 11.a et 11.b).
Enfin, les conditions initiales sont mal définies et peuvent varier d'une répétition à l'autre provoquant des possibilités supplémentaires d'erreurs, essentiellement quant à l'estimation de la porosité équivalente.

Conclusion :

Cette annexe nous montre combien il est délicat d'aborder de manière rigoureuse le problème de la diffusion car les lois qu'elle met en jeu peuvent avoir pour conséquence la simultanéité de transferts ayant d'autres origines (convection). En toute rigueur, ces deux processus ne peuvent être considérés comme additifs dans un milieu poreux, augmentant la complexité d'approche des transferts de gaz dans les sols. Devant cet état de fait et devant notre incapacité à faire un tour complet de ce type de problèmes méthodologiques, nous avons opté pour l'étude du processus de diffusion lorsque celui–ci est peu sujet aux réserves émises tout au long de cette annexe : nous admettons que notre approche nous permet de déterminer des valeurs de α ($=D_a/D_0$) et nous faisons l'hypothèse que l'utilisation de ces valeurs n'induira pas d'erreur majeure dans une modélisation ultérieure des transferts gazeux dans les sols, soit par décomposition d'un flux global en des flux (supposés additifs) diffusif et convectif, soit sans décomposition grâce au mode de raisonnement proposé au paragraphe (A.3).

Ces remarques nous amènent à nous placer dans des conditions optimales de mesures. Ces conditions concernent le choix des gaz diffusants (inerte vis–à–vis du sol : dissolution, adsorption, réactions chimiques ou microbiologiques), leurs "relations" (gaz de poids molaires similaires ou présence d'un gaz à l'état de trace) et le choix d'un dispositf expérimental (diffusion en milieu clos). Pour d'autres raisons liées à l'ajustement simultané des deux paramètres D_a et ϵ_{aa}, nous avons opté pour un dispositif où l'échantillon se trouve en contact avec deux compartiments gazeux.





Figures 11.a et 11.b : Comparaisons entre les distributions réelles des taux de comptage des ensembles associés aux deux compartiments gazeux et les distributions théoriques ayant une espérance égale aux moyennes expérimentales.

ANNEXE II

CALCULS DE COEFFICIENTS DE FORME AVEC HYPOTHESE SUR LES SURFACES D'ISOCONCENTRATIONS

Introduction :

Dans cette annexe, nous présentons les calculs analytiques de coefficients de forme pour deux types de pores :

- des pores à symétrie axiale et à variations sinusoïdales de section;
- des pores ménagés entre un arrangement cubique de sphères isodiamétriques.

Dans tous les cas, nous supposons que les surfaces d'isoconcentration sont des plans perpendiculaires à la direction moyenne du flux du gaz diffusant.

A) Calcul du coefficient de forme associé à un pore à variation sinusoïdale de section :

Dans ce paragraphe, nous démontrons un résultat présenté par **CURRIE** (1960).

Soit un pore à variation sinusoïdale de section et à symétrie axiale :

$$S = S_0 + \frac{\Delta S}{2} \sin\left[2\pi\,(1/L) + (\pi/2)\right] \qquad (1)$$

S_0 correspond à la section moyenne du pore, ΔS à l'écart maximal de section, L à sa longueur et S à la valeur de la section au point d'abscisse l.

Soit λ la conductance du pore et I son impédance. On a la relation suivante entre ces deux grandeurs :

$$I = 1/\lambda \qquad (2)$$

Nous faisons l'hypothèse que les surfaces d'isoconcentrations sont des plans perpendiculaires à l'axe de symétrie de la liaison. Aussi, l'impédance d'un élément de volume délimité par deux plans perpendiculaires à l'axe de symétrie de la liaison dont la section est S et "l'épaisseur" dl peut être écrite sous la forme :

$$dI = \frac{1}{D_0}\,\frac{dl}{S} \qquad (3)$$

Dans la suite nous éliminons le terme D_0 pour simplifier les écrirures. Aussi, l'impédance de la liaison peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = \int_0^L \frac{dl}{S_0 + (\Delta S/2)\ \sin\left[2\pi\ (l/L) + (\pi/2)\right]} \tag{4}$$

soit :

$$I = \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{dl}{S_0 + (\Delta S/2)\ \sin\left[2\pi\ (l/L)\right]} \tag{5}$$

Nous effectuons le changement suivant de variable :

$$l = \frac{\theta}{2\pi} L \tag{6}$$

On a alors :

$$dl = \frac{L}{2\pi} d\theta \tag{7}$$

On a donc :

$$I = \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\theta}{S_0 + (\Delta S/2)\ \sin(\theta)} \tag{8}$$

Nous réalisons alors un deuxième changement de variable :

$$U = tg(\theta/2) \tag{9}$$

On a alors :

$$dU = \frac{1}{2} \frac{d\,\theta}{\cos^2(\theta/2)} \tag{10}$$

Par ailleurs. nous pouvons écrire les égalités suivantes :

$$\sin(\theta) = 2\cos^2(\theta/2)\,U \tag{11}$$

$$1 = \cos^2(\theta/2)\,(1 + U^2) \tag{12}$$

Par substitution, on obtient :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\,dU}{S_0 + \Delta S\,U + S_0\,U^2} \tag{13}$$

Le calcul nous permet d'aboutir après quelques transformations à :

$$I = \frac{2}{S_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\Delta S^2}{4S_0^2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(1 - \Delta S^2/4S_0^2)^{-1/2}\,dU}{1 + (1 - \Delta S^2/4S_0^2)^{-1}\,(\Delta S/2S_0 + U)^2} \tag{14}$$

$$I = \frac{2}{\sqrt{(S_0 - \Delta S/2)(S_0 + \Delta S/2)}} \left[\operatorname{arctg}\left[\left(1 - \frac{\Delta S^2}{4S_0^2}\right)^{-1/2} U\right]\right]_{-\infty}^{+\infty} \tag{15}$$

On obtient finalement l'expression suivante de l'impédance :

$$I = \frac{L}{\sqrt{(S_0 - \Delta S/2)(S_0 + \Delta S/2)}} \tag{16}$$

Nous faisons l'hypothèse que les surfaces d'isoconcentrations sont des plans perpendiculaires à l'axe de la liaison. Aussi. l'impédance d'un élément de volume délimité par deux plans perpendiculaires à l'axe de symétrie de la liaison dont la section est S et "l'épaisseur" dl peut être écrite sous la forme :

$$dl = \frac{1}{D_0} \frac{dl}{S} \tag{22}$$

Dans la suite nous éliminons le terme D_0 pour simplifier les écritures. Aussi, l'impédance de la liaison peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = \int_{-R}^{+R} \frac{dl}{R^2(4 - \pi) + l^2\pi} \tag{23}$$

On a alors :

$$I = \int_{-R}^{+R} \frac{1}{R^2(4 - \pi)} \frac{dl}{1 + \left[\frac{1}{R}\left[\frac{\pi}{4 - \pi}\right]^{1/2}\right]^2 l^2} \tag{24}$$

Soit :

$$I = \frac{1}{R\left[\pi\ (4 - \pi)\right]^{1/2}} \int_{-R}^{+R} K \frac{dl}{1 + K^2 l^2} \tag{25}$$

avec :

$$K = \frac{1}{R} \frac{\pi}{4 - \pi}$$

On en déduit :

$$I = \frac{1}{R\left[\pi\ (4-\pi)\right]^{1/2}}\left[\mathrm{arctg}(1\ K)\right]_{-R}^{+R} \tag{26}$$

Soit :

$$I = \frac{2}{R\left[\pi\ (4-\pi)\right]^{1/2}}\ \mathrm{arctg}\left[\frac{\pi}{4-\pi}\right] \tag{27}$$

On en déduit :

$$I = 1.3264/R \tag{28}$$

Le volume du pore ayant servi au calcul de l'impédance à une longueur égale à (2 R). Son volume est par ailleurs égal à :

$$V = R^3\ [8-(4/3)\pi] \tag{29}$$

La conductance d'un pore cylindrique de même longueur et de même section moyenne est donc égale à :

$$\lambda = D_0\ R\ [2-(1/3)\pi] \tag{30}$$

Le coefficient de forme estimé est donc égal à :

$$f = \frac{1}{1.3264\ \left[2-(1/3)\pi\right]} = 0.7913 \tag{31}$$

Conclusion :

Dans cette annexe. deux calculs de coefficients de forme ont été effectués. Le premier nous a permis de définir une relation entre le coefficient de forme d'un pore et le rapport de la section maximale à la section minimale de ce même pore. Le second nous donne un coefficient de forme, avec la même hypothèse sur les surfaces d'isoconcentration, dans le cas d'un pore de géométrie contrastée.
L'important de ce second calcul est que le coefficient de forme calculé (0.791) est peu différent de la valeur que l'on peut obtenir en utilisant la relation définie au paragraphe (A) (0.763). Ainsi, on est amené à s'interroger sur l'existence d'une relation unique, en première approche, entre le coefficient de forme et le rapport "Section maximale/Section minimale" d'un pore.

ANNEXE III

UTILISATION DE LA POROSIMETRIE AU MERCURE

Introduction :

Dans cette annexe, nous présentons quelques travaux ayant trait à la caractérisation de l'espace poral textural par la méthode **PURCELL** d'injection de mercure. Dans un premier temps, nous donnons quelques résultats théoriques concernant l'intrusion de mercure dans un espace poral modélisé par un réseau. Dans un deuxième temps, nous analysons des données expérimentales obtenues sur des mélanges artificiels à squelettes sableux ou limoneux. Ce travail nous amène à proposer, en conclusion, plusieurs hypothèses sur les caractéristiques de l'espace poral lacunaire.

A)Renseignements accessibles :

A.1)Problèmes de la mesure :

La porosimétrie au mercure peut être utilisée dans de nombreux domaines touchant à l'étude des milieux poreux. Pour les physiciens du sol, deux types d'utilisations sont possibles :

- mesures de volumes;
- caractérisation dimensionnelle de l'espace poral.

Cette méthode de mesure nécessite l'utilisation de faibles volumes de sol (< 2 cm3 environ) et permet l'application de pressions correspondant à des diamètres d'intrusion compris entre 400 µm et 6 nm approximativement. Aussi, cette méthode peut–elle être utilisée pour des études au niveau textural en présence de matériaux secs (**FIES**,1984).

La porosimétrie au mercure ne nous donne que des informations indirectes sur l'espace poral textural des échantillons de sol. Aussi, cette technique doit elle être souvent utilisée en lien avec d'autres mesures et, éventuellement, avec un ensemble d'hypothèses de travail.
Associée à des mesures de densités apparentes, cette méthode peut nous permettre de distinguer l'espace poral spécifique à la phase argileuse de l'espace poral de type lacunaire ou de tester la continuité de ce dernier.
La caractérisation dimensionnelle de l'espace poral est délicate pour deux raisons :

- la forme :

- Les sections des pores ne sont pas circulaires (voire planes ou éllipsoïdales);
- il existe des variations continues ou discontinues de ces sections (élargissements et rétrécissements);

– l'arrangement des pores : celui–ci ne permet pas, à priori, l'utilisation d'un modèle de pores en parallèles.

Aussi, l'utilisation de la porosimétrie au mercure à cette fin doit être associée à un corps d'hypothèses important. Dans le passé. des auteurs ont tenté d'obtenir des distributions de tailles avec des hypothèses non prouvées sur les caractéristiques des milieux poreux grâce à cette méthode (**CHATZIS** *et al.*,1977,1985; **NEIMARK**,1984).

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de rappeler les résultats d'une étude préalable à l'interprétation des données expérimentales (**RENAULT**,à paraître). Dans cette étude. nous tentions de déterminer les limites possibles à l'interprétation des données issues de la porosimétrie au mercure.

A.2)<u>Encadrement de la mesure – Choix des réseaux – Exemple :</u>

Nous partons de la description qualitative de l'espace poral proposée au chapitre II. Dans cette description, nous admettions que les zones d'élargissement se trouvaient aux noeuds du réseau lacunaire et que les zones de rétrécissement se trouvaient entre ces noeuds.

Le mercure peut alors traverser une liaison si la pression d'intrusion lui permet de passer la zone de rétrécissement de la liaison. Aussi, admettant la description précédente de l'espace poral lacunaire, il est possible de montrer que celui–ci peut être considéré comme un réseau complexe, occupant une position intermédiaire entre deux types de réseaux identiques sur le plan topologique (**RENAULT**.à paraître) :

- un réseau capillaire, dont les sections des liaisons sont constantes et identiques aux sections de rétrécissement des liaisons correspondantes dans le réseau lacunaire et dont les longueurs sont proportionnelles au volume des ces mêmes liaisons et inversement proportionnelles à leur section de rétrécissement;
- un réseau "bulle", dont les liaisons n'ont pas de volume mais des sections identiques aux sections de rétrécissement des liaisons correspondantes dans le

réseau lacunaire et dont les noeuds ont un volume égal à la somme des volumes compris entre le noeud et les sections de rétrécissement des liaisons en contact direct avec ce noeud dans le réseau lacunaire (les noeuds sont supposés être des facteurs non limitants à l'intrusion de mercure).

En raison des investigations faites ci–dessus, deux types de réseaux ont été choisis :

- un réseau de capillaires de longueurs identiques et de sections variables (fig. 1.a) : les noeuds du réseau sont supposés sans volume;
- un réseau bulle dont les noeuds ont des volumes identiques et dont les liaisons ont des sections variables (fig. 1.b) : pour ce type de réseau, il n'est pas possible de parler de distribution en volume des tailles de pores.

Dans tous les cas, nous supposons que les sections des liaisons sont circulaires.

Arbitrairement. nous avons choisi une distribution normale des valeurs de sections dont l'espérance est égale à 1.0 et l'écart–type à 0.2. Ces deux valeurs n'ont pas d'importance dans les conclusions de cette étude car ces dernières ne concernent qu'un seuil lié à la distribution en nombre des sections de rétrécissement du réseau lacunaire et au nombre moyen de liaisons par noeud du réseau.

A titre d'exemple, nous présentons les résultats de l'intrusion de mercure dans un réseau plan (2–D) à maillage carré et possédant une grille 50 X 50 (2500 noeuds et 4802 liaisons) (fig. 2). Pour cet exemple et pour tous les traitements qui suivent, les valeurs de sections ont été affectées grâce au processus de génération de nombres pseudo–aléatoires décrit dans le chapitre III au paragraphe (A.1.b).
De toute évidence, cet exemple montre de grandes différences entre la distribution porosimétrique des tailles de pores et la distribution porométrique de celles–ci – ou distribution réelle de celle–ci. Ce fait a été bien établi dans les études antérieures (**KIRKPATRICK**,1973; **CHATZIS** *et al.*,1977; **ANDROUTSOPOULOS** *et al.*,1979). C'est la raison première qui a justifié l'étude préliminaire résumée dans ce paragraphe.

A.3)<u>Représentativité des réseaux utilisés :</u>

Pour des raisons liées au matériel informatique, la taille des réseaux était limitée à 2500 noeuds et 5000 liaisons environ. Aussi, nous avons étudié l'influence des différents aspects d'échelle :

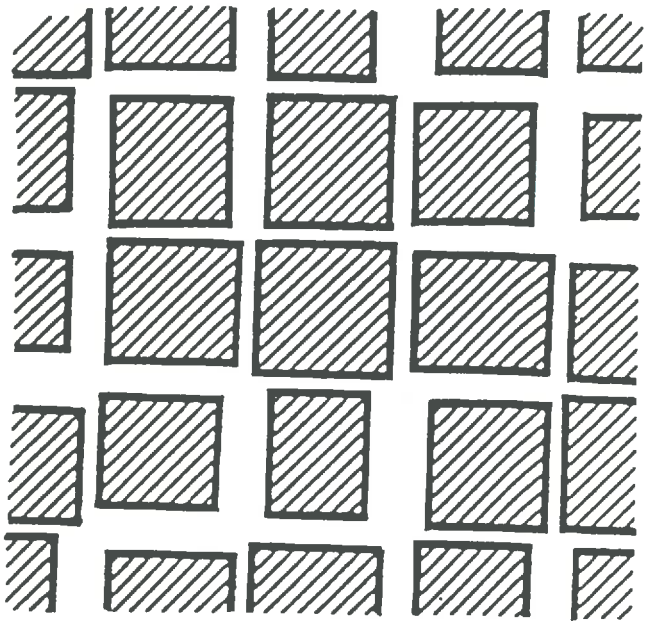


Figure 1.a : Réseau de type capillaire.

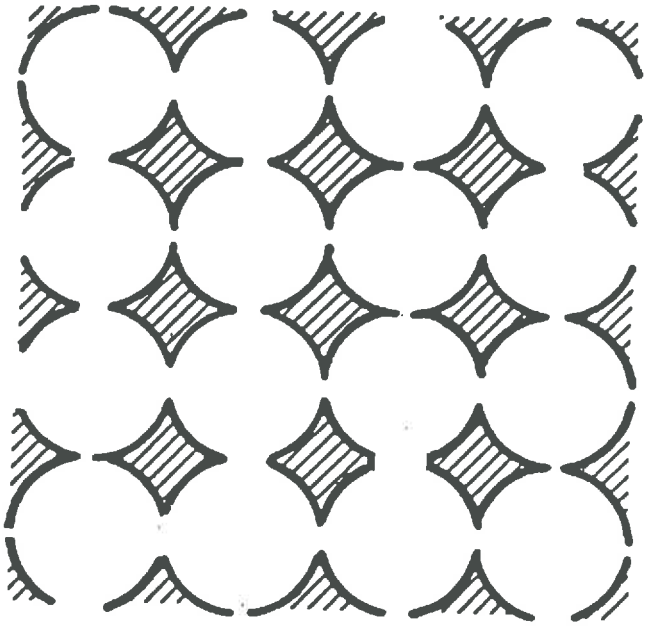


Figure 1.b : Réseau de type bulle.

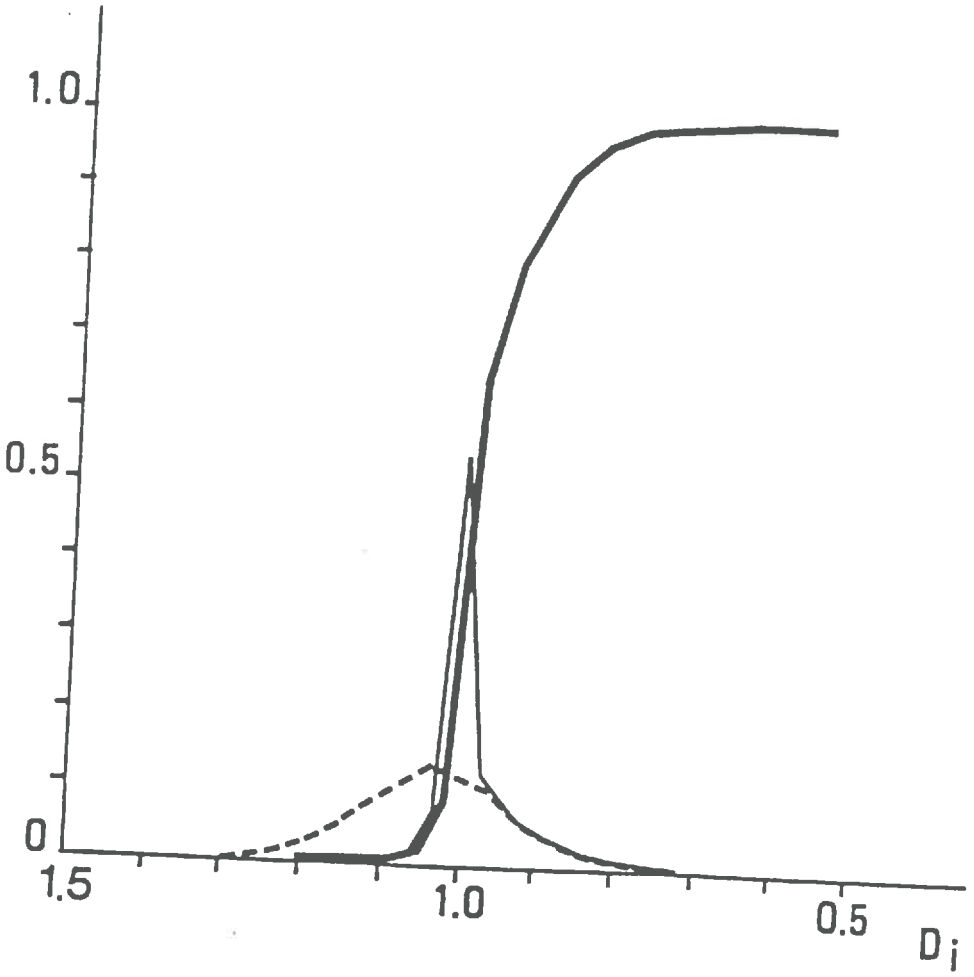


Figure 2 : Exemple de simulation d'intrusion de mercure dans un réseau capillaire 2–D à maillage carré :

- - - - - : courbe porométrique réelle;
▬▬▬ : courbe porosimétrique;
——— : fonction de densité volumique de la courbe porosimétrique.

- influence de la profondeur du réseau : la part de volume du réseau occupé par du mercure dépend, à priori, de la distance au front de pénétration;
- influence de la largeur du réseau : un élément de volume déterminé a d'autant plus de chances d'être occupé par du mercure que la surface d'intrusion est importante.

Cette étude a été menée sur des réseaux capillaires à maillage carré (**RENAULT**,à paraître). Dans le passé des études similaires ont été réalisées (**CHATZIS** *et al.*,1977; **ANDROUTSOPOULOS** *et al.*,1979). Cependant, il y avait corrélation entre la largeur du réseau et sa profondeur dans ces dernières.

Cette étude nous montre que la profondeur du réseau a une influence marquée sur les résultats pour des diamètres d'intrusion légèrement supérieurs à un seuil de "pénétration significative" du mercure – que nous appellerons désormais seuil de percolation – comme nous le montre la figure 3. Pour des valeurs légèrement inférieures à ce seuil, le taux d'encombrement du réseau par le mercure est indépendant de la taille du réseau (tab. 1). Ces résultats ont été obtenus avec des réseaux d'une largeur de 20 et d'une profondeur allant de 10 à 120.
De plus, elle nous montre que, pour des réseaux d'une profondeur de 40 noeuds et d'une largeur de 20 à 60 noeuds, la largeur du réseau a peu d'importance sur la pénétration du mercure. Ainsi, le taux d'occupation par du mercure est similaire pour des diamètres d'intrusion très légèrement supérieurs au seuil de percolation (tab. 2). Pour des valeurs inférieures, nous nous attendons à des résultats peu différents en raison de la stabilité de ces mêmes résultats liée à la profondeur du réseau.

A.4)<u>Résultats sur réseaux à maillages réguliers :</u>

Nous avons simulé l'intrusion de mercure sur trois types de réseaux plans (réseaux à maillages hexagonal, carré et triangulaire) et sur deux types de réseaux 3–D (réseaux à maillages tétraédrique et cubique).

Pour chacun de ces réseaux topologiques, nous avons simulé l'intrusion de mercure pour les types capillaire et bulle. Sur chaque type de réseau, nous avons réalisé 10 simulations de telle sorte qu'il y ait correspondance entre une simulation sur un réseau de type capillaire et une simulation sur son homologue de type bulle : le processus aléatoire d'affectation de valeurs de sections aux liaisons est utilisé simultanément pour les deux

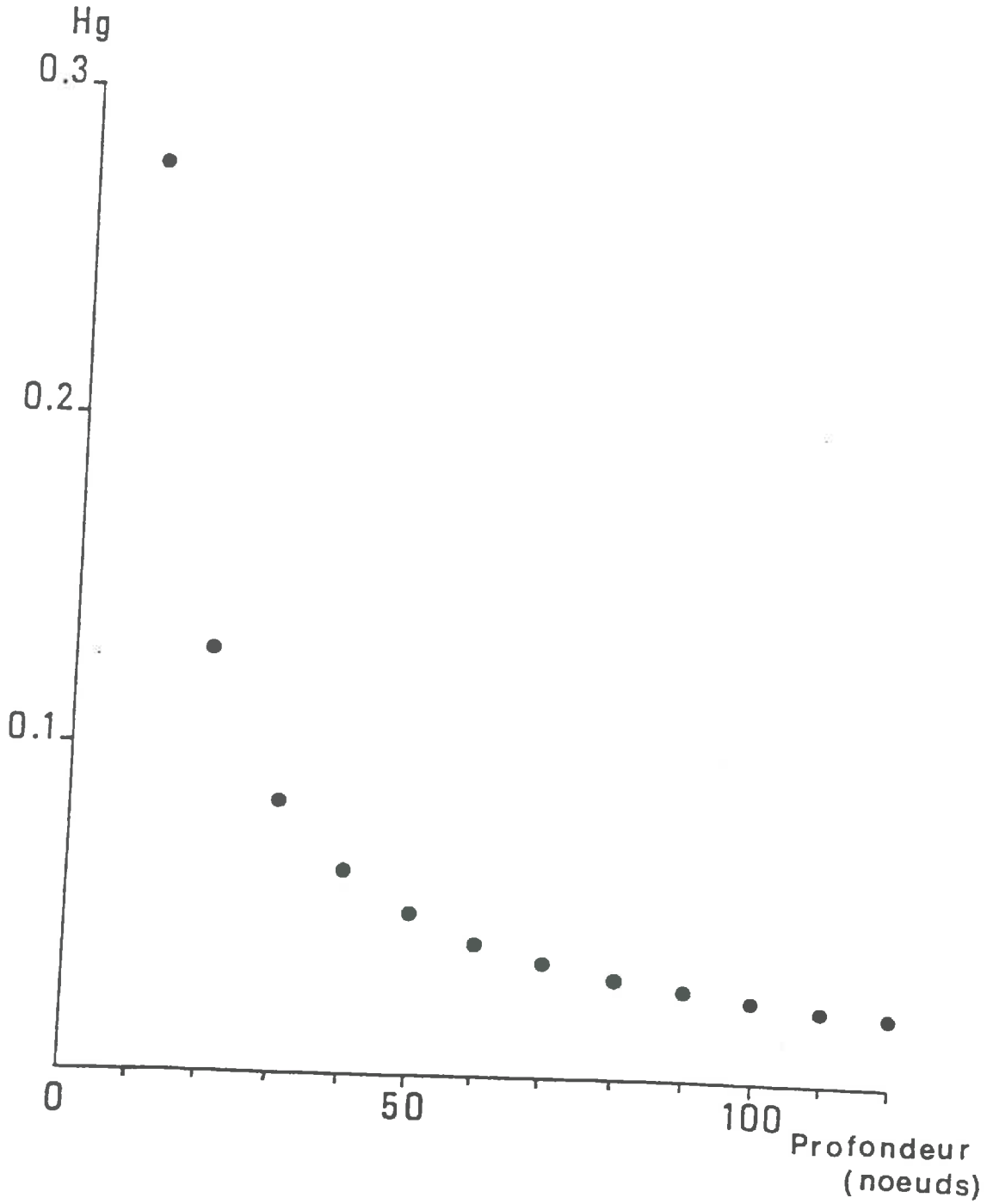


Figure 3 : Influence de la profondeur (en noeuds) d'un réseau capillaire 2–D à maillage carré sur le taux d'occupation volumique du réseau par du mercure pour un diamètre d'intrusion de 1.014.
(La largeur du réseau est de 20 noeuds).

Profondeur (Noeuds)	Valeur cumulée d'intrusion de mercure pour Di=.9839
10	0.6219
20	0.6000
30	0.6395
40	0.6351
50	0.6219
60	0.6081
70	0.6215
80	0.6097
90	0.5845
100	0.6127
110	0.6177
120	0.6201

Tableau 1 : Influence de la profondeur (en noeuds) d'un réseau capillaire à maillage carré et ayant une largeur de 20 noeuds sur la valeur cumulée de mercure intrudé pour un diamètre d'intrusion légèrement inférieur à 1.0.

Largeur (Noeuds)	Valeur cumulée d'intrusion de mercure pour Di=1.014	
	Moyenne	Ecart-type
20	0.061	0.047
40	0.071	0.040
60	0.077	0.029

Tableau 2 : Influence de la largeur (en noeuds) d'un réseau capillaire à maillage carré et ayant une profondeur de 40 noeuds sur la valeur cumulée de mercure intrudé pour un diamètre d'intrusion légèrement supérieur à 1.0.

types de réseaux.
Un exemple de simulation est présenté pour chaque type de réseau (fig. 4.a, 4.b et 4.c, fig. 5.a et 5.b).

A titre d'exemple, sur réseau plan à maillage carré, on peut distinguer 3 phases dans l'intrusion de mercure :

- une phase correspondant à des diamètres d'intrusion élevés où le mercure ne pénètre pas dans le réseau (ou pénètre en profondeur sur une distance finie de celui–ci);
- une phase correspondant à des diamètres d'intrusion peu inférieurs au seuil de percolation où le mercure pénètre de façon importante dans le réseau;
- une phase de pénétration correspondant à des petits diamètres d'intrusions et où la pénétration du mercure dépend du type de réseau :
    - pour le réseau de type capillaire, une pénétration de mercure proche du volume des pores de diamètres correspondants aux diamètres d'intrusion;
    - pour le réseau de type bulle, une pénétration de mercure résiduelle très faible.

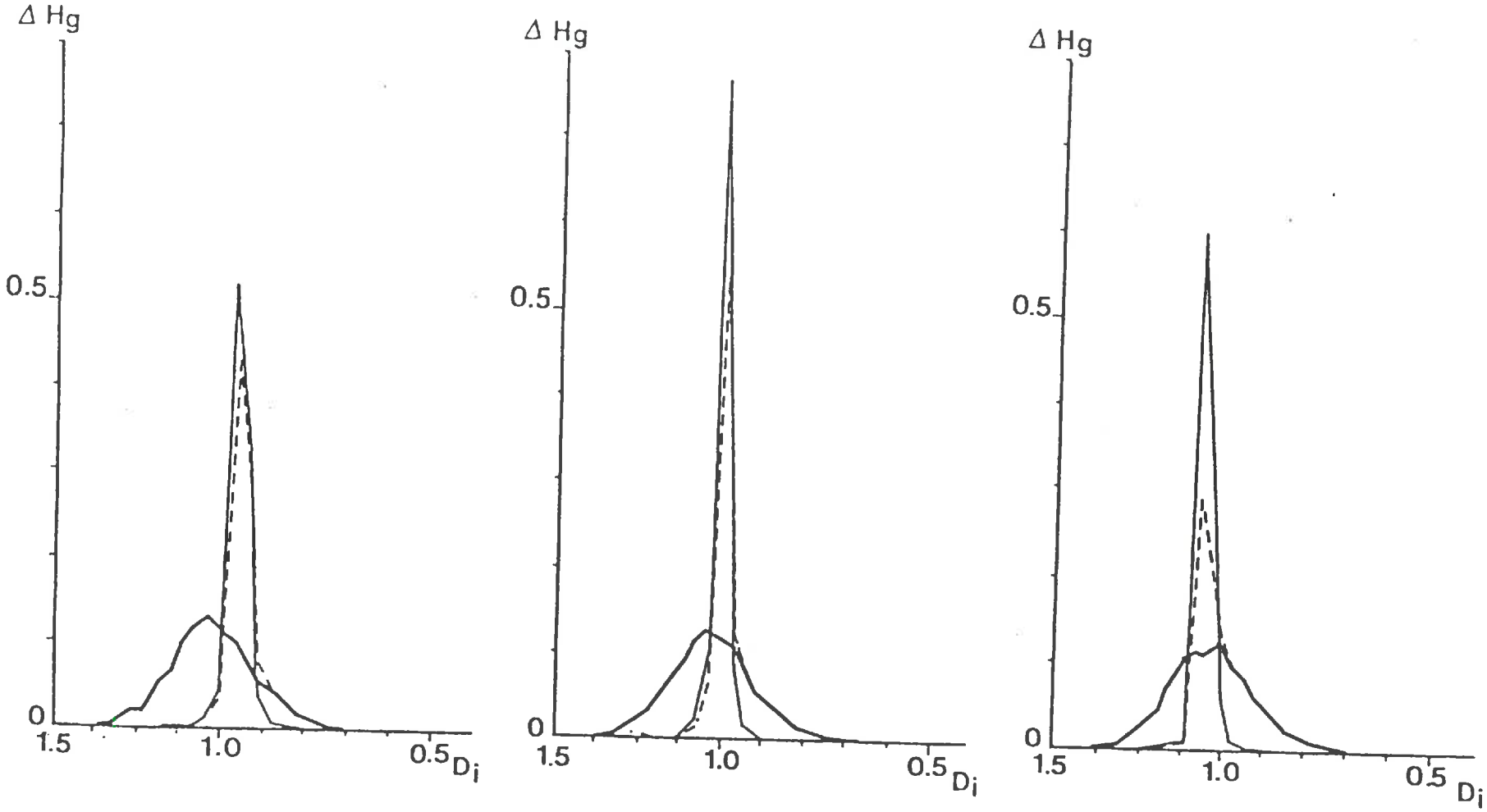
Deux faits peuvent être établis :

- les seuils de percolation sont identiques pour les deux types de réseaux;
- la valeur en deçà de laquelle l'intrusion est presque totale pour les réseaux bulles est proche de la valeur pour laquelle il y a y similitude entre le volume de mercure entrant entre deux seuils d'intrusion et le volume des pores correspondant à cet intervalle de diamètres pour les réseaux capillaires.

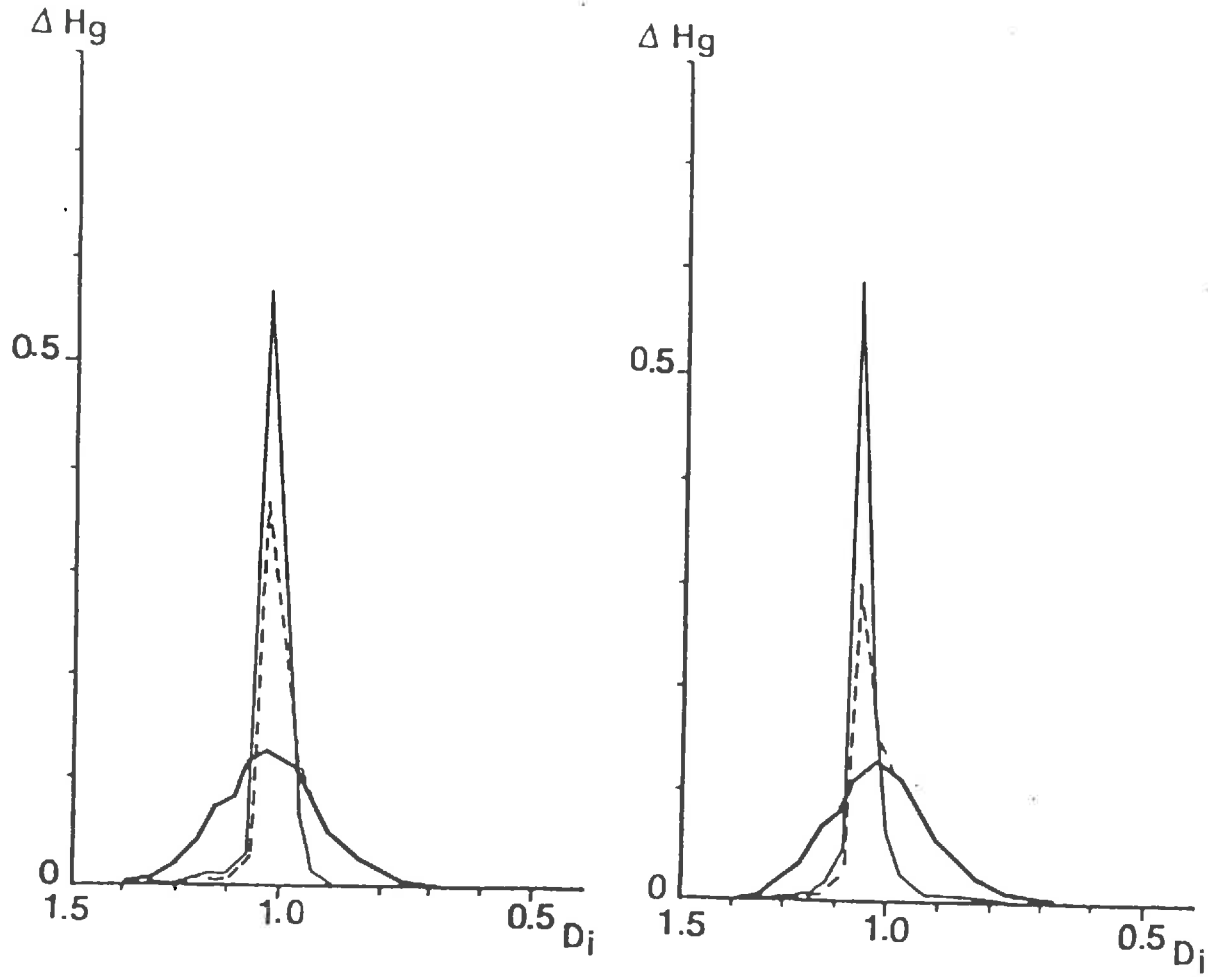
Premièrement, nous faisons remarquer les différences existant entre les deux types de réseaux. Pour nous, ces différences sont un des facteurs qui interdit le passage d'une courbe porosimétrique à une courbe porométrique réelle (à supposer que l'on puisse en définir une pour l'espace poral de type lacunaire d'un sol donné).
Deuxièmement, nous faisons remarquer des différences entre les valeurs de seuil pour les trois types de réseaux plans :

- 0.96 pour le réseau à maillage hexagonal;
- 1.00 pour le réseau à maillage carré;
- 1.04 pour le réseau à maillage triangulaire.

Ces différences ont déjà été observées (**CHATZIS** *et al.*,1977) et elles correspondent au seuil



Figures 4.a, 4.b et 4.c : Exemples de simulation d'intrusion de mercure pour différents réseaux 2–D :
a/ réseau à maillage hexagonal;
b/ réseau à maillage carré;
c/ réseau à maillage triangulaire.
▬▬▬ : courbe porométrique associée au réseau de type capillaire;
– – – – : fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique pour les réseaux de type capillaire;
——— : fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique pour les réseaux de type bulle.



Figures 4.a, 4.b et 4.c : Exemples de simulation d'intrusion de mercure pour différents réseaux 2–D :
a/ réseau à maillage tétraédrique;
b/ réseau à maillage cubique;
▬▬▬ : courbe porométrique associée au réseau de type capillaire;
– – – – : fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique pour les réseaux de type capillaire;
——— : fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique pour les réseaux de type bulle.

d'environ 1/3, 1/2 et 2/3 des distributions en nombre des sections des liaisons d'un réseau. Un autre type de distribution (ou une distribution normale avec un écart–type plus important) aurait eu comme conséquence un écart plus important entre les valeurs des seuils de percolation des différents types de maillages. Pour nous, ces différences constituent un second argument interdisant le passage d'une courbe porosimétrique à une courbe porométrique.

Les résultats obtenus pour les réseaux 3–D sont à interpréter en fonction de la taille peu importante de ces réseaux. Ils peuvent être interprétés de deux façons :

- d'un côté, nous pouvons les considérer comme similaires aux résultats obtenus avec les réseaux plans pour un nombre équivalent de liaisons par noeud, les différences observées étant alors dues à la très faible taille du réseau;
- d'un autre côté, nous pouvons les considérer comme différents : le seuil de percolation correspondrait à des diamètres plus élevés pour un réseau 3–D que pour un réseau plan ayant le même nombre de liaisons par noeud. C'est ce qui est généralement admis dans les travaux antérieurs. (**KIRKPATRICK**,1973; **CHATZIS** *et al.*,1977; **NEIMARK**,1984). Cette seconde hypothèse semble réaliste au vu d'une étude complémentaire réalisée sur un ordinateur plus puissant.

A.5)Essai de mise en équation du processus d'intrusion de mercure – Application au calcu' du seuil de percolation et approche complémentaire :

THIRRIOT (1982) a proposé une méthode itérative permettant de simuler l'intrusion de mercure dans des milieux poreux 2–D ou 3–D. Pour ceci, il faisait plusieurs hypothèses :

- des hypothèses sur le milieu poreux :
  - l'espace poral est assimilé à une succession de couches de capillaires reliés au niveau de lits (correspondant aux limites entre deux couches) à d'autres capillaires;
  - le nombre de noeuds n des différents lits est constant et subdivisé en n_i noeuds où convergent i capillaires de la couche précédente, avec i compris entre 1 et m; on définit alors t comme le nombre de liaisons par couche :

$$t = \Sigma\, i\, n_i \qquad (1)$$

— les diamètres suivent une loi de distribution aléatoire sans corrélations spatiales exprimée grâce à une fonction de densité en nombre f :

$$F(D_i) = \int_{D_i}^{+\infty} f(D)\, dD = \text{probabilité}(D \geq D_i) \qquad (2)$$

— des hypothèses sur le processus de pénétration de mercure : le mercure pénètre à partir du lit n° 0 dans le réseau poral et ne peut se déplacer que dans le sens positif (quel–que soit k un entier positif, le mercure ne peut pas passer du lit n° k+1 au lit n° k).

Dans ce cas là, il est possible de généraliser les résultats présentés antérieurement (**RENAULT**.à paraître). Soit W_k le pourcentage de noeuds du lit n° k atteint par le mercure et α_i le rapport n_i/n, on a l'expression :

$$W_{k+1} = \Sigma\, \alpha_i \left[1 - (1 - W_k F)^i\right] \qquad (3)$$

Naturellement W_0 prend la valeur 1.
La limite de W_k tend vers une valeur non nulle lorsque k tend vers l'infini si F est supérieur au rapport suivant (**RENAULT**,à paraître) :

$$F_{seuil} = \frac{2}{\text{Nombre moyen de laisons par noeud}} \qquad (4)$$

Il faut remarquer que ce seuil calculé avec plusieurs hypothèses contestables correspond au seuil de zéro de conductance calculé dans le cas d'un processus d'élimination aléatoire de liaisons (**KIRKPATRICK**.1973) pour des réseaux à maillages réguliers (2–D ou 3–D).

Le processus itératif rappelé brièvement auparavant et l'approche de **KIRKPATRICK** (1973) donnent des seuils de percolation en accord avec les résultats obtenus sur les réseaux plans présentés précédemment.
Par ailleurs, ce processus itératif est en accord avec les réponses liées à la profondeur du

réseau et observées au paragraphe (A.3) : en effet, W_k converge rapidement vers sa limite lorsque k tend vers l'infini. excepté pour des valeurs de F légèrement inférieures au rapport proposé ci–dessus, soit pour des diamètres d'intrusion légèrement supérieurs au seuil de percolation (**RENAULT**.à paraître).

A.6)Généralisation à des réseaux de nature quelconque :

Les simulations précédentes ont été obtenues sur des réseaux à maillages réguliers. Pratiquement, le nombre de liaisons par noeud du réseau lacunaire d'un échantillon de sol correspond à la moyenne de différentes valeurs. Ce fait peut être justifié par deux constatations : l'arrangement des particules du squelette ne correspond jamais à un arrangement régulier et l'argile peut obstruer plusieurs liaisons. Aussi, il est intéressant de tester la validité des résultats trouvés ci–dessus sur des réseaux plans à maillages irréguliers.

Sur des réseaux plans à maillages irréguliers issus de maillages réguliers par élimination aléatoire de liaisons, il est aisé de démontrer que le seuil de percolation suit la règle énoncée précédemment (A.5) si le réseau d'origine vérifie cette même loi (**RENAULT**,à paraître). A titre d'exemple, nous montrons les seuils de percolation trouvés sur différentes simulations en fonction des seuils de percolation calculés au vu du nombre moyen de liaisons par noeud et de la distribution en nombre des diamètres des liaisons pour des réseaux issus, par élimination aléatoire de liaisons, d'un réseau plan régulier à maillage triangulaire (fig. 6). La diminution du nombre moyen de liaisons par noeud entraîne une diminution de la valeur du seuil de percolation pour une même distribution en nombre des diamètres des liaisons.

Par ailleurs, il est possible de montrer que différents réseaux plans à maillages irréguliers, non déductibles de réseaux à maillages réguliers par élimination aléatoire de liaisons, suivent cette même loi. Ainsi, nous avons généré 5 réseaux plans aléatoires ayant 2500 noeuds et 5000 liaisons de la manière suivante :

- dans un premier temps, nous avons distribué de manière aléatoire 2500 noeuds dans un carré d'une unité de côté avec 50 noeuds placés aux extrémités supérieure et inférieure de ce carré;
- dans un deuxième temps, nous recensons toutes les liaisons possibles entre noeuds dont la longueur n'excède pas 0.04 unité de longueur pour conserver

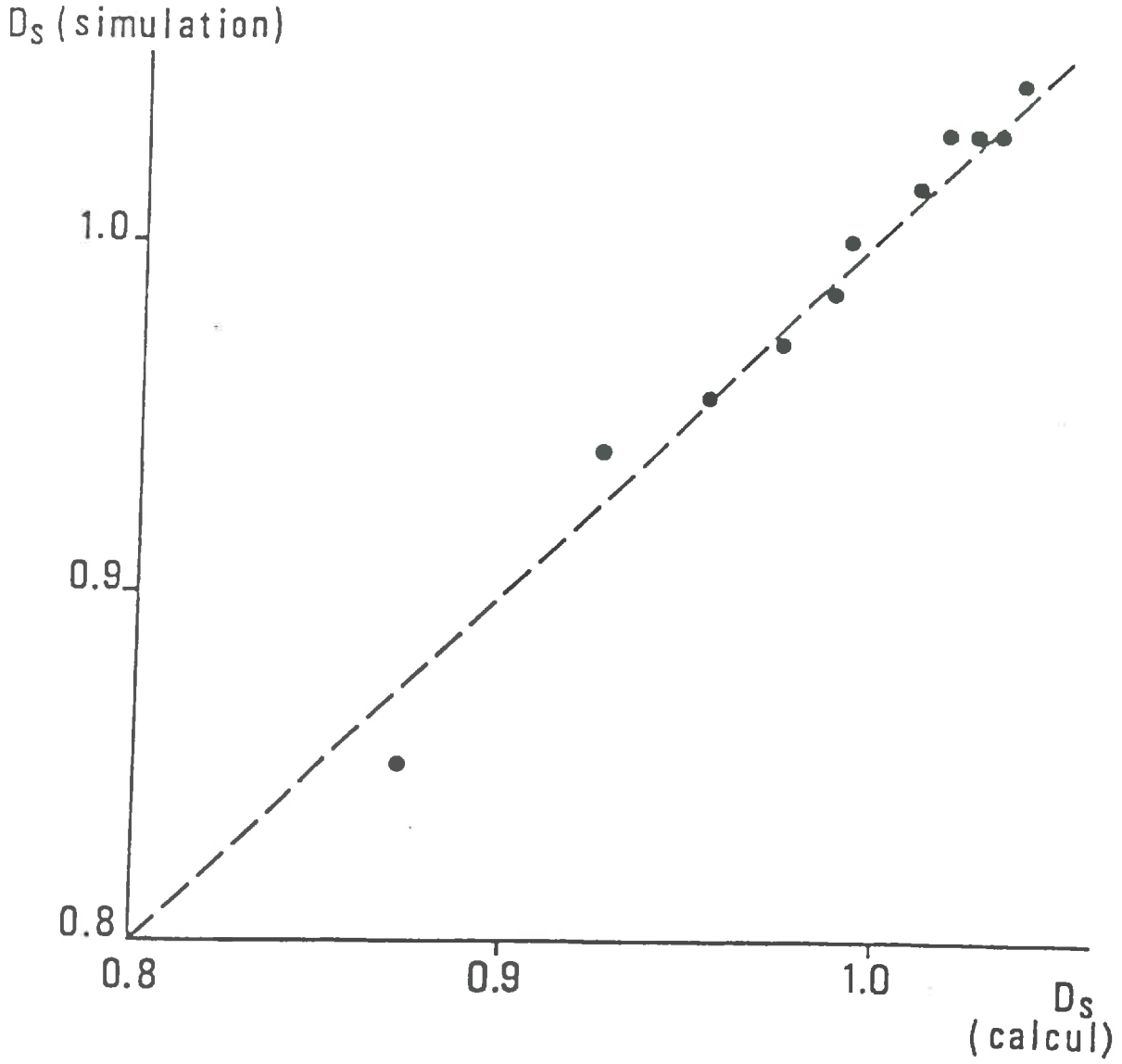


Figure 6 : Comparaison des seuils de percolation obtenus par calcul et par simulation sur des réseaux dérivés d'un réseau capillaire 2–D à maillage triangulaire par élimination aléatoire de liaisons.

une organisation spatiale réaliste;

- dans un dernier temps, nous implantons progressivement des liaisons par tirage aléatoire parmi les liaisons recensées à l'étape précédente, après s'être assurés qu'une liaison à établir ne coupe pas de liaisons préexistantes en dehors des 2500 noeuds.

A titre d'exemple, nous présentons un réseau correspondant à ces simulations (fig. 7). Des 5 réseaux ainsi générés, nous ne conservons que les caractéristiques de connectivité et nous supposons les liaisons de longueurs identiques. Ce fait ne change ni l'existence d'un seuil, ni la valeur du diamètre qui lui est associée.

Pour les 5 réseaux topologiques ainsi générés, nous avons réalisé 10 simulations d'intrusion de mercure. Les résultats sont présentés au tableau 3 et ils confirment l'aspect prédictif du rapport présenté à l'équation (8) qui donne un seuil de percolation correspondant à un diamètre d'intrusion de 1.00.

A.7)Conclusion :

Cette étude nous montre que la porosimétrie au mercure ne nous donne que des informations limitées quant à la caractérisation dimensionnelle de l'espace poral de type lacunaire. Cette technique ne nous permet pas d'accéder à la courbe porométrique réelle. Elle ne nous donne qu'un seuil de percolation qui ne correspond ni à une moyenne, ni à une médiane d'une quelconque distribution.

Ce seuil est lié à deux facteurs :

- les sections de rétrécissement des liaisons du réseau lacunaire;
- le nombre moyen de liaisons par noeud de ce même réseau.

Il dépend de l'espérance et de l'écart–type de la distribution en nombre des sections de rétrécissement :

- pour une espérance donnée, une variation de l'écart–type peut modifier le seuil de percolation;
- pour une espérance et un écart–type donnés, une variation du nombre moyen de liaisons par noeud peut modifier ce seuil.

Aussi, toute utilisation de la porosimétrie au mercure à des fins de caractérisation dimensionnelle de l'espace poral doit respecter deux principes :

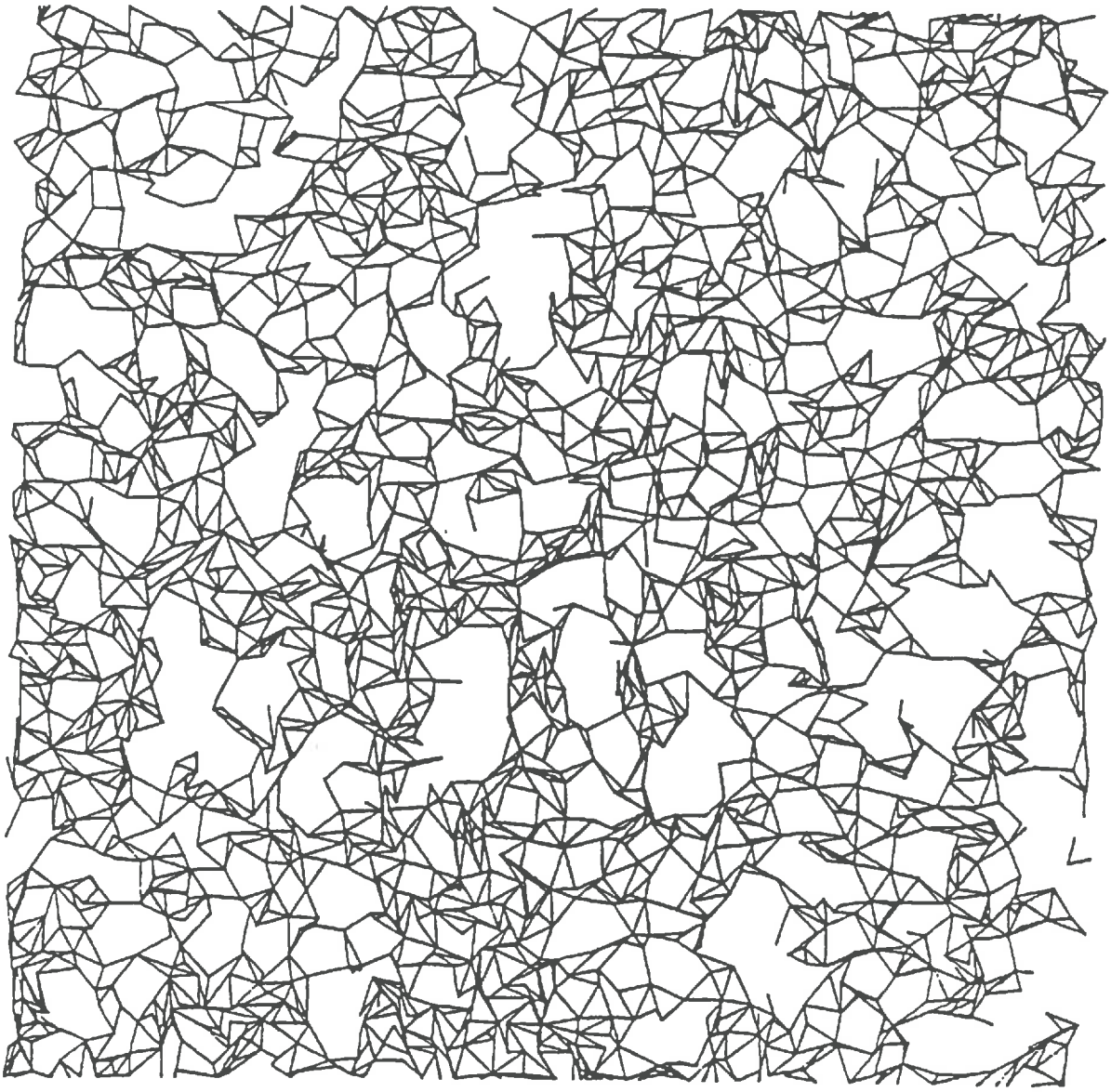


Figure 7 : Exemple de réseau à maillage aléatoire non déductible d'un réseau à maillage régulier par élimination aléatoire de liaisons.

Numéro du réseau	Seuil d'intrusion de mercure	
	Moyenne	Ecart-type
1	1.008	0.008
2	0.996	0.012
3	0.999	0.007
4	1.009	0.007
5	1.000	0.005

Tableau 3 : Seuil d'intrusion de mercure (seuil de percolation) pour 5 réseaux plans à maillages aléatoires ayant un nombre moyen de liaison par noeud égal à 4. (10 répétitions sont effectuées pour chaque maillage).

- réalisation de travaux de type comparatif uniquement, car seules des variations relatives peuvent nous aider à mieux comprendre les caractères morphologiques de l'espace poral (une valeur absolue n'a pas d'intérêt, excepté pour une caractérisation grossière de l'espace poral);
- travail basé sur un ensemble d'hypothèses, car de nombreux choix permettent d'expliquer les mêmes variations de seuil de percolation entre échantillons de sol.

Vis–à–vis des travaux antérieurs, notre étude montre la difficulté d'assimilation de l'espace poral de type lacunaire à un réseau simple : celui–ci ne correspond ni à un réseau de capillaires, ni à un réseau bulle. Ce fait nous amène à rejeter les interprétations classiques des courbes de distribution porosimétrique et à nous limiter à la prise en compte du seuil de percolation. Dans le passé, cette valeur avait été reliée à un seuil de distribution en nombre des diamètres des liaisons pour 3 réseaux plans à maillage régulier (**CHATZIS** *et al.*,1977) (en réalité, pour d'autres réseaux plans, mais avec une autre définition du nombre moyen de liaisons par noeud). Nous généralisons cette relation aux réseaux plans irréguliers.

Néanmoins, nous nous heurtons actuellement à deux types de problèmes :

- nos résultats ne sont pas forcément généralisables aux réseaux 3–D : le coefficient intervenant dans l'équation (4) est probablement égal à 1.5 comme beaucoup d'auteurs le proposent;
- des corrélations spatiales dans les dimensions des pores sont peut–être en mesure de remettre en cause la valeur de ces seuils de percolation (voire leur existence).

Par ailleurs, il faut signaler que ce travail est lié à des hypothèses sur les positions respectives des zones d'élargissement et de rétrécissement dans le réseau de type lacunaire. Néanmoins, au vu des conclusions qui sont issues de celui–ci, nous pouvons dire qu'il est adapté à un quelconque type de réseau en parlant de distribution en nombre des sections de passage le plus limitant de chaque liaison. Les objections alors possibles sont liées au deux remarques faites ci–dessus.

B)Etude expérimentale sur les mélanges squelette–argile :

B.1)Données expérimentales :

Nous avons réalisé des mesures porosimétriques sur les différents mélanges artificiels squelette–argile déjà présentés dans le chapitre II dans le paragraphe (E.3), ainsi que pour les trois sols remaniés utilisés pour les mesures de coefficients de diffusion.

Quelques résultats sont présentés aux figures 8.a et 8.b. Ils montrent très nettement que l'intrusion se fait en deux étapes successives. Une première étape correspond à l'intrusion du mercure dans le milieu lacunaire. La deuxième étape correspond à l'intrusion de mercure dans la phase argileuse ou éventuellement dans la fraction de l'espace poral de type lacunaire qui ne serait pas en continuité directe avec le front de pénétration du mercure (**FIES**,1984) : le passage dans cet espace implique un passage préalable par l'espace poral spécifique à la phase argileuse.
Si la distinction entre les deux milieux est très nette dans le cas des mélanges sable–argile, elle l'est moins dans le cas des mélanges limon–argile où il n'y a pas de discontinuité absolue entre les deux phases du processus d'intrusion : ce dernier fait s'explique par les tailles des squelettes entrainant une possibilité de recouvrement partiel entre les distributions porométriques des milieux lacunaires et argileux dans le cas de mélanges artificiels limon–argile.

B.2)Test de continuité du milieu lacunaire à sec :

FIES (1984) fixe à 50 nm le diamètre d'intrusion à partir duquel le mercure commence à envahir l'espace poral spécifique à la phase argileuse en se basant, d'une part sur la courbe porosimétrique d'une argile pure, d'autre part sur l'intrusion de mercure dans différents mélanges argile–squelette. Nous admettons que ce seuil est acceptable dans le cas de l'argile que nous avons utilisée (fig 8.c).

Il est alors possible de tester la continuité du milieu lacunaire en comparant les estimations de porosités obtenues, d'une part grâce aux densités de solide des différents milieux et aux densités apparentes des mélanges artificiels et de la phase argileuse, d'autre part grâce au volume de mercure pénétré à l'intérieur de l'échantillon entre le début du

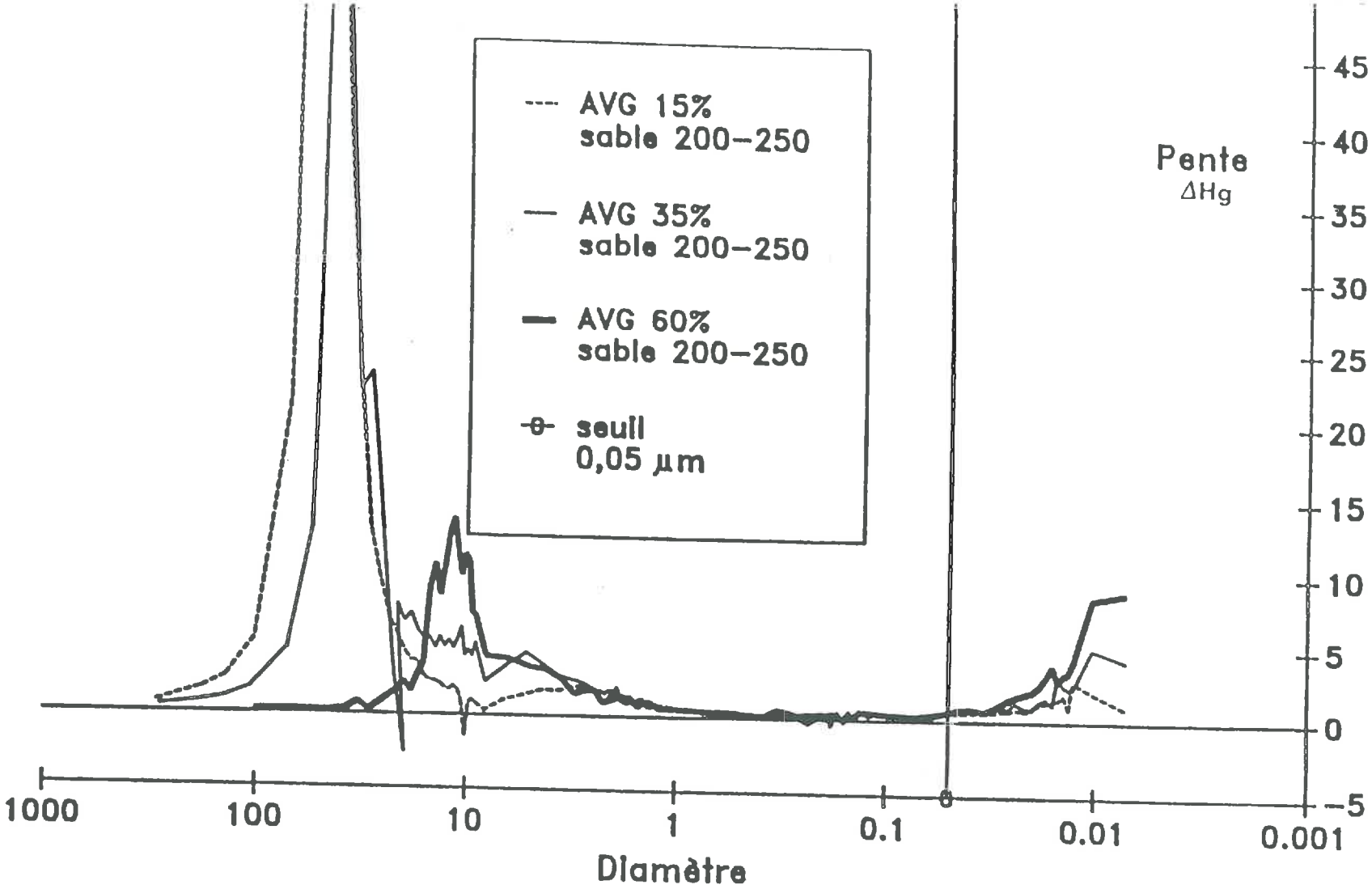


Figure 8.a : Exemples de courbes expérimentales d'intrusion de mercure (fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique) pour différents mélanges artificiels à squelettes sableux (200–250 μm). Les taux d'argile sont de 15%, 35% et 65%.

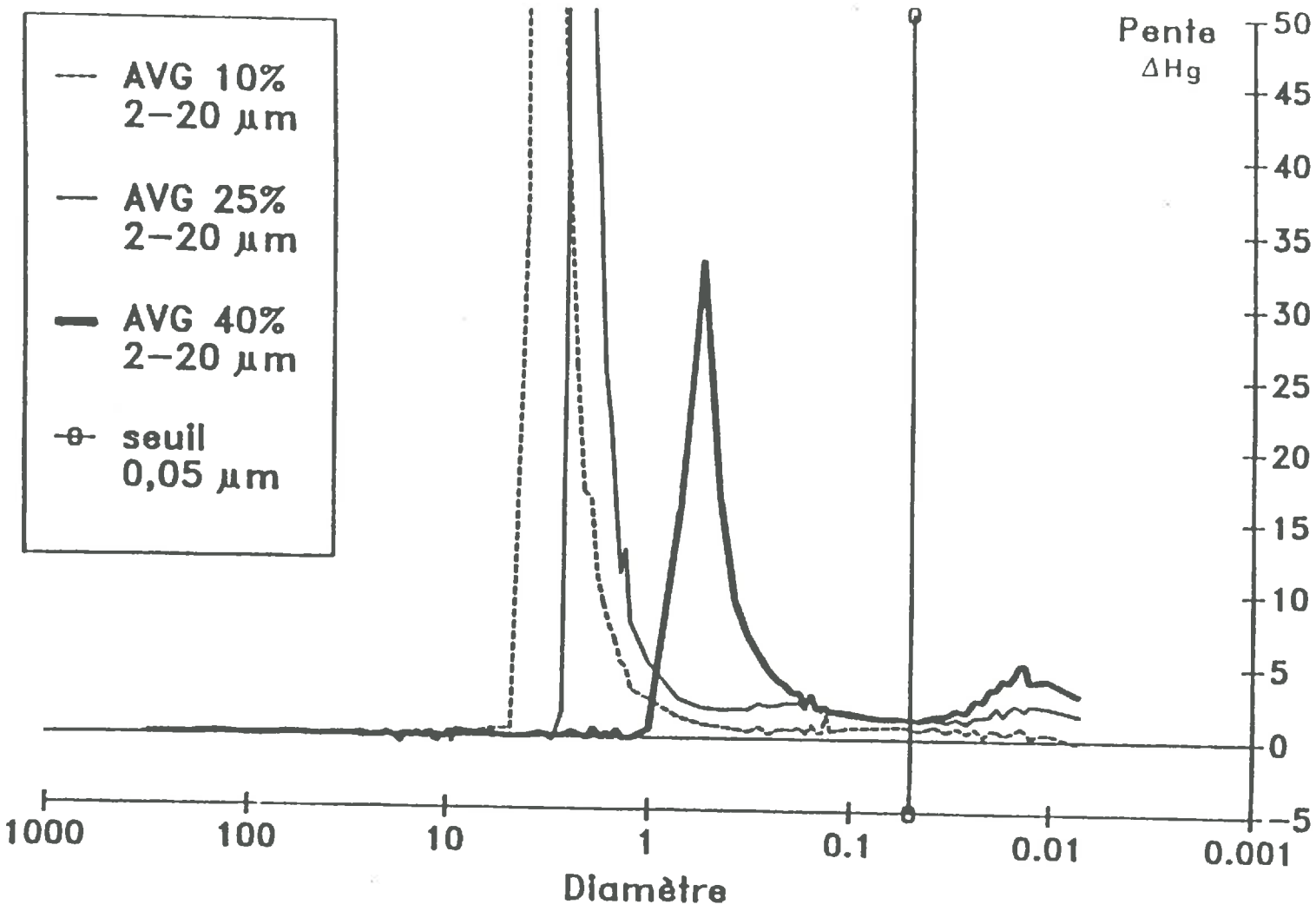


Figure 8.b : Exemples de courbes expérimentales d'intrusion de mercure (fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique) pour différents mélanges artificiels à squelettes limoneux (2–20 μm). Les taux d'argile sont de 10%, 25% et 40%.

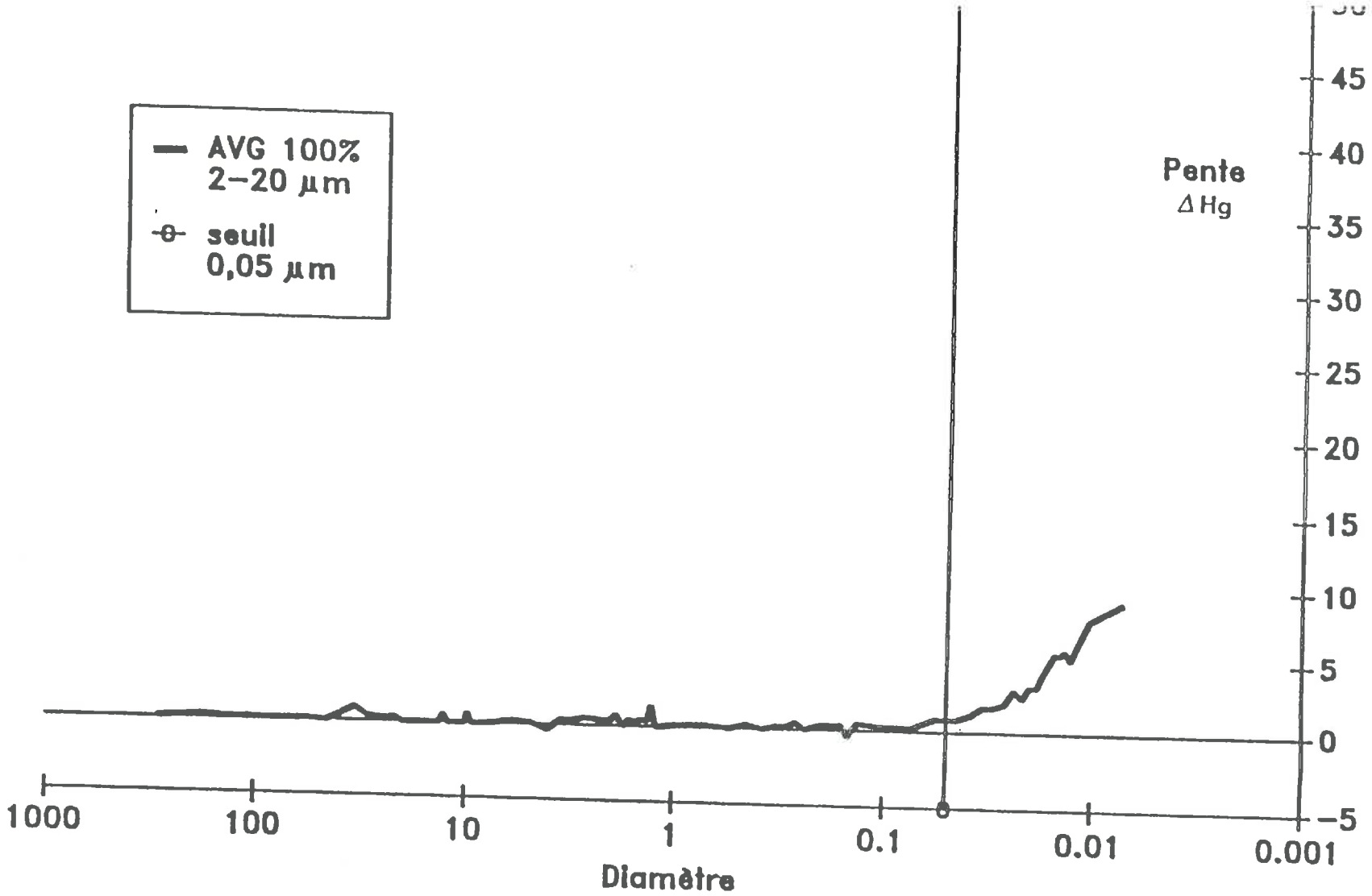


Figure 8.c : Courbe expérimentale d'intrusion de mercure (fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique) pour de l'argile pure (argile utilisée dans les différents mélanges artificiels étudiés).

processus d'intrusion et un diamètre d'intrusion de 50 nm. Ces comparaisons montrent que le milieu lacunaire peut être considéré comme continu pour les mélanges étudiés (tab. 4.a et 4.b). Ces résultats sont en accord avec les résultats de **FIES** (1984).

Néanmoins, ces renseignements sont d'une portée très limitée. En effet, la continuité du milieu lacunaire peut se réduire à quelques passages : le blocage éventuel de pores par des "films" argileux, s'il existe, peut avoir des conséquences très importantes quant à la valeur du coefficient de diffusion des échantillons étudiés et ne pas être détecté par la porosimétrie au mercure (voir le paragraphe (A) du chapitre III).

B.3)Estimations des diamètres d'intrusion de mercure sur modèle :

Pour ces estimations, nous partons du modèle de pore issu du modèle de retrait d'un mélange en première dessiccation (chapitre II. paragraphe E). Dans ce modèle, nous sommes en présence d'une section de rétrécissement bien définie sur le plan morphologique. Implicitement, nous supposons que le type d'arrangement entre particules du squelette ne joue pas un rôle prépondérant sur les variations relatives de ces estimations.

Pour que du mercure puisse passer cette section de rétrécissement, il est possible de donner deux estimations des pressions d'intrusion :

- une valeur correspondant à la pression qu'il faudrait exercer pour que du mercure pénètre dans un capillaire (cylindrique) ayant une même valeur de section:
- une valeur correspondant à la pression qu'il faudrait exercer pour que du mercure pénètre dans un capillaire (cylindrique) ayant une même valeur de section que le plus grand disque inscrit dans la section de rétrécissement.

Pour chaque mélange artificiel, ces deux estimations ont été réalisées (fig. 9.a et 9.b).
L'écart relatif peu important entre ces deux modes d'estimation nous conduit à accepter leur aspect prédictif vis–à–vis du modèle de retrait proposé.

taux d'argile	Estimation de la porosité lacunaire	
	Densités apparentes	Porosimétrie au mercure
.15	.396	.391
.20	.382	.375
.25	.364	.366
.30	.329	.332
.35	.276	.316
.40	.248	.245
.45	.197	.199
.50	.163	.153
.60	.097	.115
.70	.053	.067

Tableau 4.a : Comparaison de deux méthodes d'estimations de la porosité lacunaire pour des mélanges à squelette sableux (200–250 µm) :

- estimation grâce à la connaissance de la densité de solide du mélange, de la densité apparente du mélange et de la densité apparente de la phase argileuse à sec;
- estimation grâce à la porosimétrie au mercure et à la densité apparente du mélange.

taux d'argile	Estimation de la porosité lacunaire	
	Densités apparentes	Porosimétrie au mercure
.10	.430	.429
.15	.420	.416
.20	.391	.369
.25	.344	.333
.30	.300	.282
.35	.246	.222
.40	.200	.180
.45	.144	.140

Tableau 4.b : Comparaison de deux méthodes d'estimations de la porosité lacunaire pour des mélanges à squelette limoneux (2–20 µm) :

- estimation grâce à la connaissance de la densité de solide du mélange, de la densité apparente du mélange et de la densité apparente de la phase argileuse à sec;
- estimation grâce à la porosimétrie au mercure et à la densité apparente du mélange.

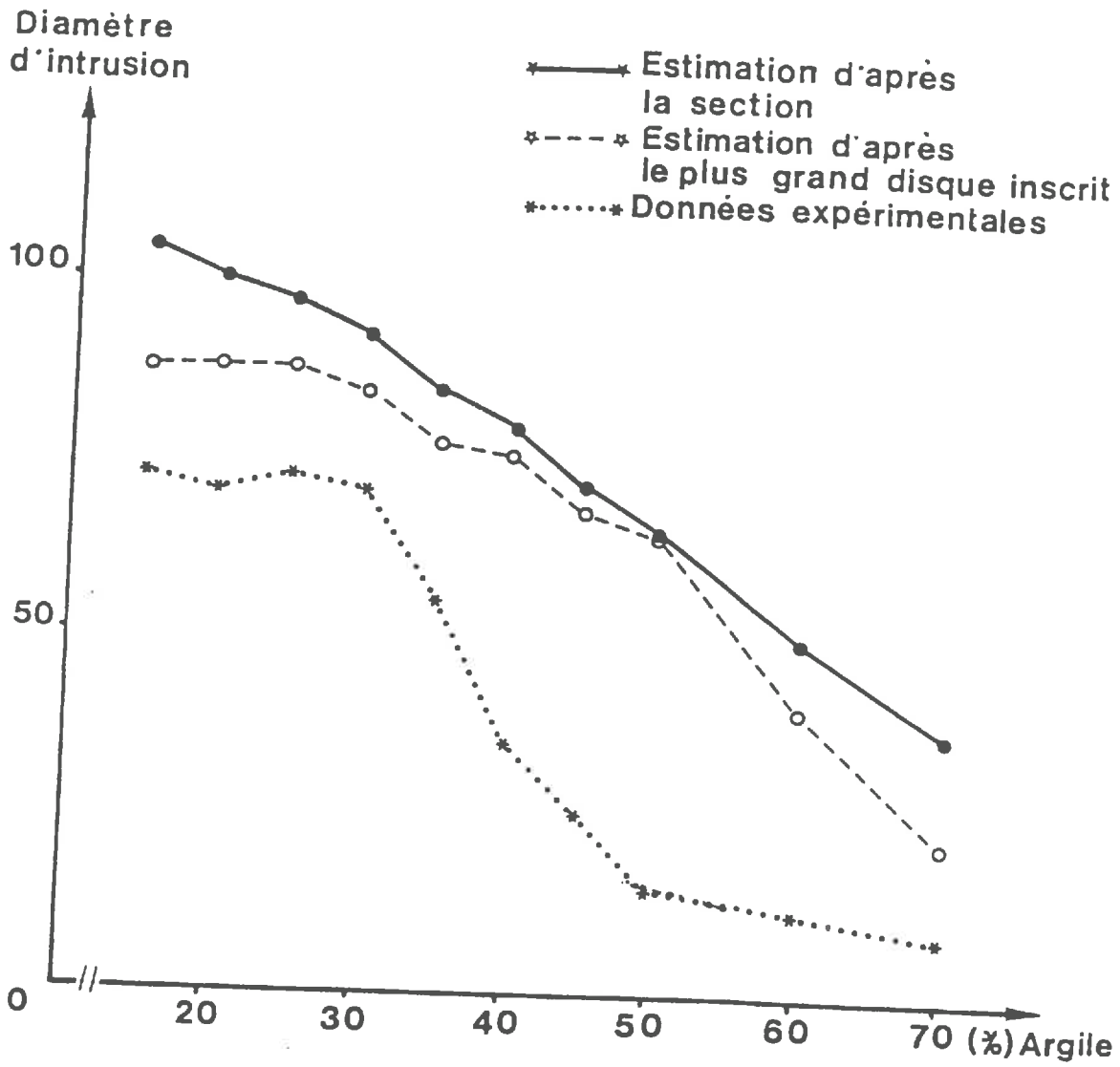


Figure 9.a : Comparaison entre les estimations de diamètre des sections de passage limitant d'après le modèle de première dessiccation proposé au chapitre II (paragraphe (E.2)) et les seuils d'intrusion de mercure pour les mélanges à squelette sableux.

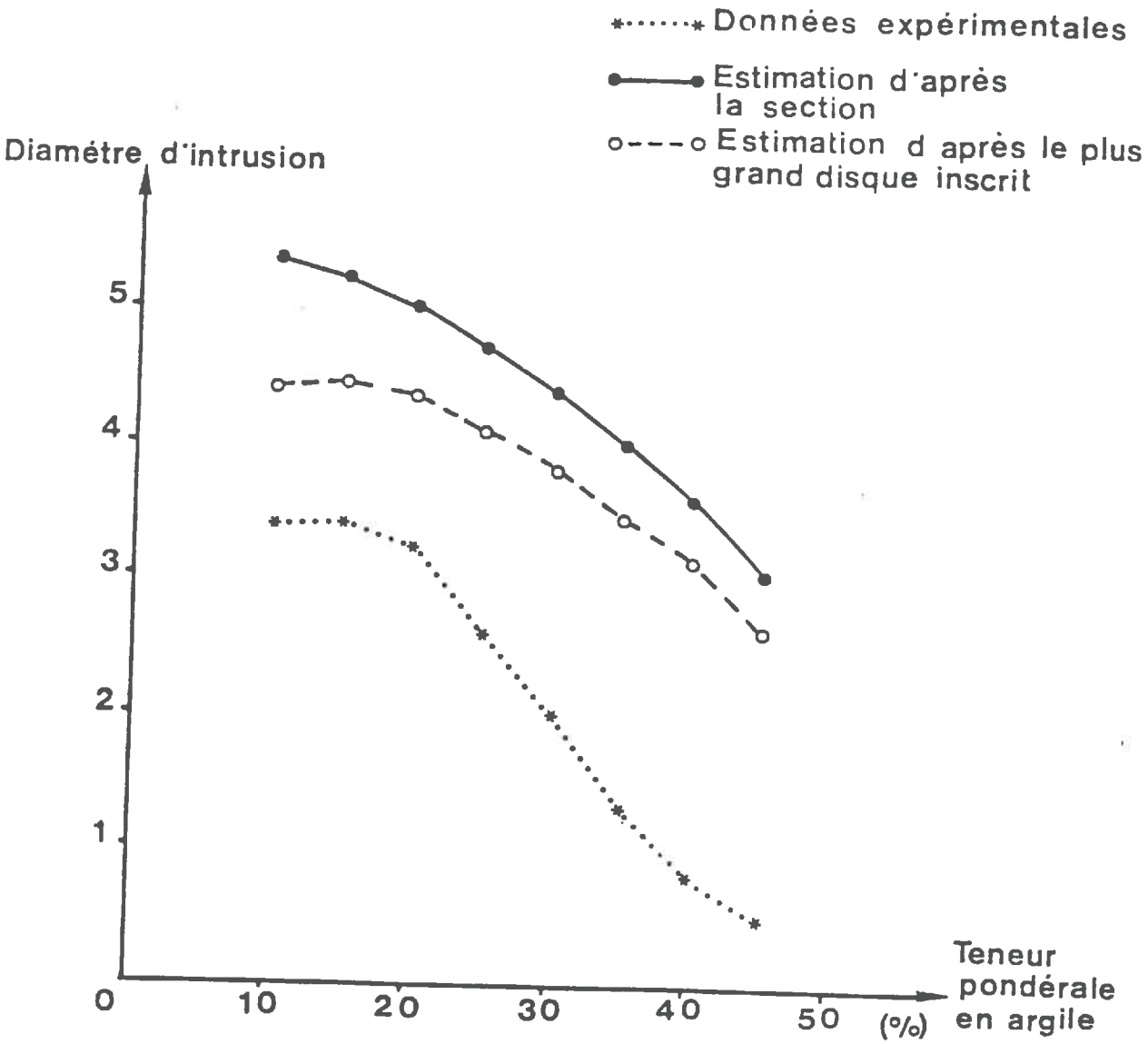


Figure 9.b : Comparaison entre les estimations de diamètre des sections de passage limitant d'après le modèle de première dessiccation proposé au chapitre II (paragraphe (E.2)) et les seuils d'intrusion de mercure pour les mélanges à squelette limoneux.

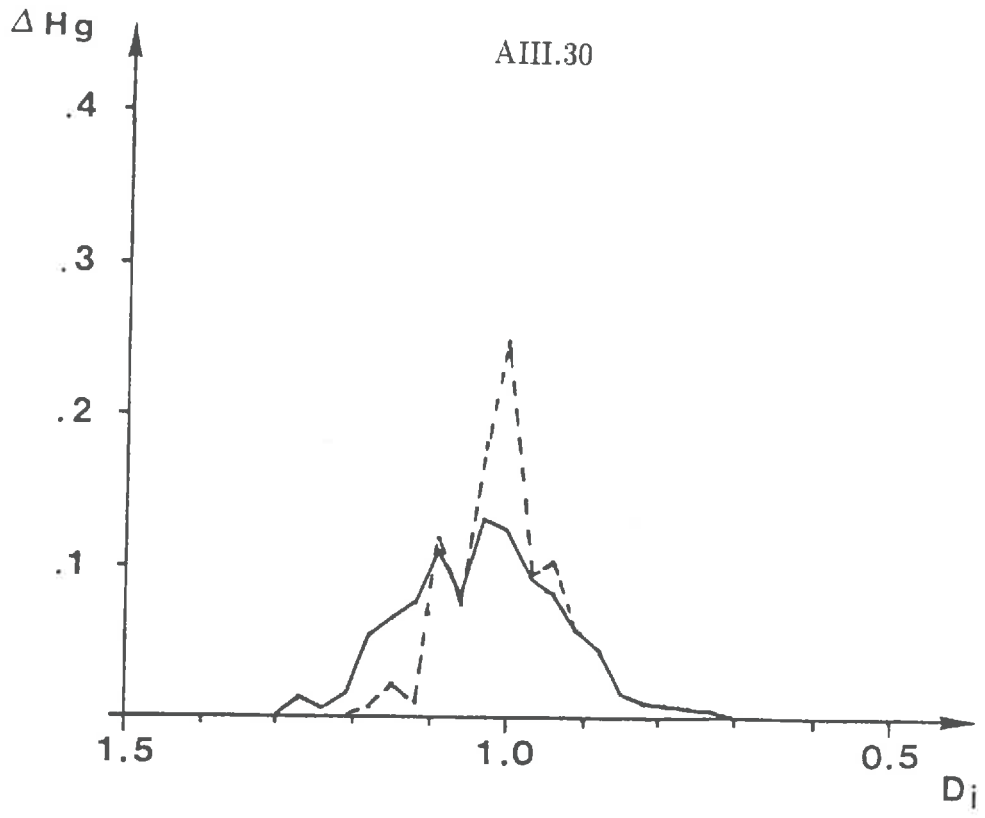
B.4)Comparaison des seuils d'intrusions en variations relatives :

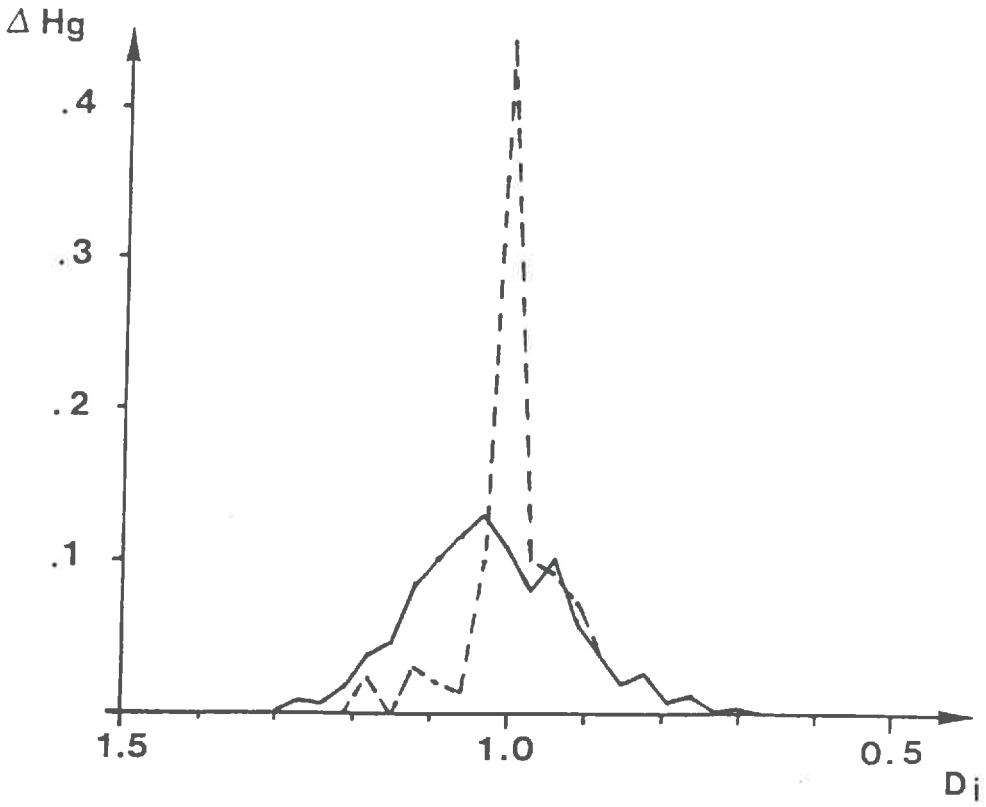
Les figures 8.a et 8.b nous montrent qu'il existe expérimentalement un seuil de percolation pour l'intrusion du mercure dans le milieu lacunaire. Néanmoins, la valeur de ce seuil n'est plus nette pour les mélanges de sable et d'argile avec une teneur pondérale en argile supérieure ou égale à 50%. *A priori*, nous pouvons rapprocher ces observations des résultats de simulations d'intrusion de mercure que l'on obtiendrait pour des réseaux de profondeur inférieure à 10 noeuds, bien que ces résultats soient très variables d'une simulation à l'autre (fig. 10.a et 10.b).
Dans tous les cas, nous avons tenté de définir ce seuil de percolation, puisqu'il s'agit de la seule donnée utilisable, d'après l'étude précédente (paragraphe (A)). Aux fortes teneurs en argile, nous nous sommes inspirés des résultats de nos simulations pour fixer, avec une part d'arbitraire, la valeur du seuil.

Ces seuils d'intrusions sont comparés aux estimations de diamètres d'intrusion (fig. 9.a et 9.b). Cette comparaison à un sens si :

- les calculs de diamètres issus des différentes méthodes présentées ci–dessus ont un sens;
- la comparaison entre seuils d'intrusion est possible : ceci suppose que nous puissions émettre des hypothèses (i) sur l'identité des réseaux d'un point de vue topologique, (ii) sur la variabilité du nombre moyen de liaisons par noeud et (iii) sur l'étalement des distributions des valeurs de sections de rétrécissement. Dans un premier temps, nous admettrons l'identité des réseaux topologiques et du nombre moyen de liaisons par noeud ainsi que la constance de l'écart–type sur les sections de rétrécissement pour des arrangements à squelette identique.

Les résultats montrent que s'il peut y avoir accord entre les deux modes d'appréhension des diamètres des sections d'étranglement aux faibles teneurs en argile, les variations relatives deviennent très différentes pour des teneurs pondérales en argile supérieures à 25% dans le cas des mélanges à squelette limoneux et à 35% dans le cas des mélanges à squelette sableux. Par ailleurs, nous remarquons l'identité des phénomènes observés pour les deux types de mélanges artificiels. Ces constatations s'expliquent soit par la dépendance entre les estimations sur modèle et le choix du modèle de première dessiccation (arrangement des particules du squelette, modalités du retrait,*etc.* ...), soit par une mauvaise description des paramètres ou des variations de l'espace poral de type lacunaire pour un squelette identique et différentes teneurs pondérales en argile. La





Figures 10.a et 10.b : Exemples de simulations d'intrusion de mercure pour différents réseaux plans à maillage carré et à grille 5 X 20 (liaisons de type capillaire).
——— : courbe porométrique associée au réseau de type capillaire;
– – – – : fonction de densité volumique de la distribution porosimétrique.

discussion menée à la fin du chapitre II nous amène à ne pas accorder trop d'importance aux modalités du retrait (uni– ou tridirectionnel). au vu des faibles différences entre les deux estimations de diamètres : dans le chapitre II, nous montrions la faible dépendance entre la nature du retrait et les valeurs de porosité et de coefficient de forme.
Les seuils de 25 et 35% sont identiques aux paliers obtenus pour les variations de la distance entre particules du squelette μ au point d'entrée d'air du cycle de première dessiccation (fig. 6.b, chapitre II). Cette identité suggère des variations dans le processus de première dessiccation difficile à comprendre tant qu'un travail de modélisation mécaniste de ce dernier n'aura pas été réalisé. Les différences de seuil entre les deux squelettes sont peut–être dues à l'association des limons les plus fins à l'argile pour former une phase à comportement argileux en présence d'un squelette limoneux "plus grossier".

B.5)Pénétration résiduelle de mercure – Transition bulle–capillaire :

Dans le paragraphe (A), les résultats des simulations pour les différents réseaux plans ou 3–D nous montraient un comportement très différent des réseaux capillaires et bulles pour la pénétration de mercure aux faibles diamètres d'intrusion. Par ailleurs, nous avons vu qu'il y avait égalité des valeurs de diamètres limitant cette dernière phase du processus d'intrusion pour les deux types de réseaux.

Nous avons comparé les taux d'entrée du mercure en deçà de ce seuil pour les deux types de réseaux sur chacun des maillages utilisés au paragraphe (A). Ces résultats nous montrent que le taux de pénétration résiduelle est très différent d'un type de réseau à l'autre (tab. 5). Nous pensons qu'il s'agit là du seul critère qui puisse nous permettre de parler de la transition capillaire–bulle pour les données issues de la porosimétrie au mercure.

Aussi, nous avons tenté de définir pour les différents mélanges artificiels les valeurs de diamètres délimitant cette dernière phase du processus d'intrusion en fonction de la variation importante de pente qui doit lui être liée dans les courbes semblables à celles présentées aux figures 8.a et 8.b. Pratiquement, cette détermination a été possible sur tous les mélanges à squelette limoneux et sur les mélanges à squelette sableux dont le taux d'argile ne dépasse pas 40 %, en raison de l'allure non conforme des données obtenues par rapport aux simulations présentées au paragraphe (A). A partir de ces seuils, il nous a été possible de définir le taux de pénétration résiduelle expérimentale dans le milieux lacunaire

	Maillage hexagonal	Maillage carré	Maillage triangulaire
Réseau capillaire	.188	.260	.357
Réseau bulle	.048	.031	.017

Tableau 5 : Taux de pénétration résiduelle du mercure dans différents types de réseaux plans.

en tenant compte du volume de mercure ayant pénétré à l'intérieur de l'échantillon, d'une part entre le début du processus d'intrusion et ce seuil, d'autre part entre ce seuil et le diamètre d'intrusion de 50 nm. La figure 11 nous montre qu'il y a une transition progressive de réseaux de type bulle vers des réseaux de type capillaire. Cette transition semble indépendante du squelette. Elle peut se justifier soit par une augmentation des coefficients de forme d'après les calculs effectués au chapitre II (donc par une diminution des rapports entre section maximale et minimale d'un pore), soit par un changement progressif des liens entre le réseau lacunaire et la position des particules du squelette permettant la mise en place d'un réseau de pores de longueurs plusieurs fois supérieures à la dimension des particules du squelette.

Conclusion à l'annexe :

L'étude expérimentale d'intrusion de mercure nous montre qu'il n'y a pas conformité entre les hypothèses de base et les observations : les seuils d'intrusion de mercure diminuent de façon brutale avec l'accroissement du taux d'argile pour des taux supérieurs à 25% et 35% dans le cas des mélanges artificiels à squelettes limoneux et sableux. Dans cette conclusion, nous nous proposons de passer en revue les hypothèses permettant d'expliquer ce comportement.

Dès maintenant nous écartons deux hypothèses qui ne peuvent suffire à expliquer les données expérimentales :

- les variations de la forme des pores : l'intrusion résiduelle de mercure nous montre que le coefficient de forme doit s'accroitre et non diminuer avec l'accroissement du taux d'argile, s'il y a identité des réseaux topologiques;
- les variations de l'écart–type sur les distributions des sections de rétrécissement : il faudrait des variations très importantes de l'écart–type et un nombre de liaisons par noeud très différent de 3 (si le coefficient 2 intervenant dans l'équation (4) doit être remplacé par la valeur 1.5 pour les réseaux 3–D).

Pratiquement, nous pouvons penser que l'augmentation de la teneur en argile au delà de 25% et 35% entraine une diminution du nombre moyen de liaisons par noeud grâce au blocage de liaisons par des films argileux. (Néanmoins, si les pores bloqués ne le sont pas de façon aléatoire mais débutent là où les sections de rétrécissement entre particules du

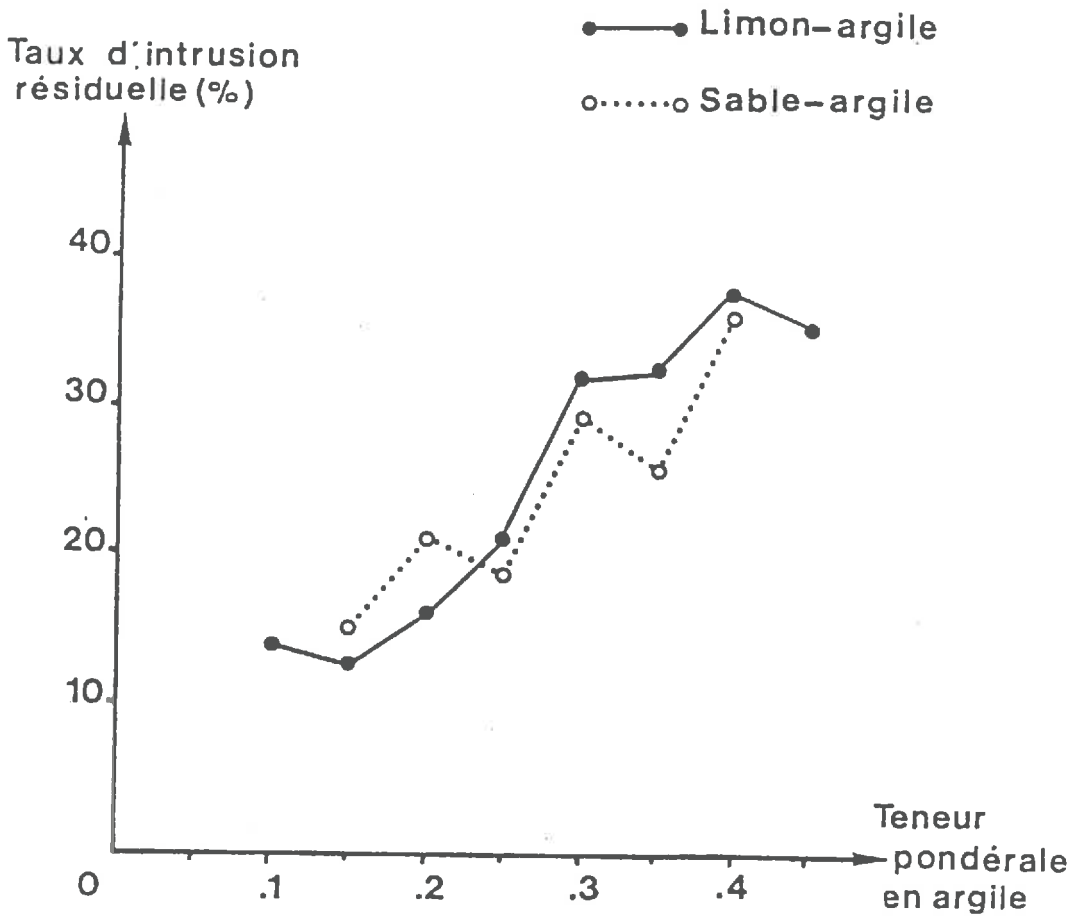


Figure 11 : Taux d'intrusion résiduelle de mercure pour les mélanges artificiels à squelette sableux et à squelette limoneux.

squelette sont les plus petites, il ne doit pas y avoir de diminution des seuils de percolation donnés par la porosimétrie au mercure par rapport au cas où il y aurait absence de blocage des pores par de l'argile).
Dans ce qui précède, nous avons supposé que les réseaux topologiques étaient identiques pour des mélanges à squelette identique et à teneur variable en argile. Cette identité n'est pas démontrée en raison des variations de teneur en eau de la phase argileuse et de distance entre particules du squelette au point d'entrée d'air (chapitre II, paragraphe (E)). Il peut y avoir une simple variation du réseau topologique avec une longueur de pore très supérieure au diamètre "moyen" d'une particule du squelette. Dans ce cas, un pore correspondrait à une succession d'élargissements et de rétrécissements et un facteur de tortuosité doit éventuellement être ajouté. Il peut aussi y avoir variation du réseau topologique avec anisotropie d'organisation. Ces hypothèses ont des conséquences difficilement quantifiables, *a priori*, mais elles peuvent tout à fait expliquer les coefficients de diffusion observés. De plus, le chapitre II nous a déjà introduit aux variations de réseaux topologiques avec des variations du taux d'argile. Enfin, les mesures de coefficients de diffusion nous montrent (chapitre IV) que des blocages de pores par de l'argile peuvent exister bien avant le seuil de 25% pour les mélanges à squelette limoneux.

En conséquence, il s'avère que la porosimétrie à mercure est inadaptée, à l'heure actuelle à une caractérisation dimensionnelle précise de l'espace poral. Cette inadaptation est liée à la complexité du milieu étudié. Eventuellement, elle pourra s'avérer utile ultérieurement, lorsque nos connaissances progresseront dans la caractérisation topologique de l'espace poral. Ce nouveau domaine d'étude peut éventuellement bénéficier de tout l'asenal développé en morphologie mathématique pour l'analyse de lames minces ou de sections polies.