

# Vérification expérimentale de la relation de réciprocité d'Onsager pour l'électro-osmose et l'électro-filtration dans une argile naturelle

Karim Beddiar<sup>a,c</sup>, Yves Berthaud<sup>a</sup>, André Dupas<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> LMT, ENSC/CNRS/UPMC, 61, av. Président Wilson, 94235 Cachan, France

<sup>b</sup> LAMI, ENPC, 77420 Champs-sur-Marne, France

<sup>c</sup> LMSGC, LCPC/ENPC/CNRS, 2, allée Kepler, 77420 Champs sur Marne, France

Reçu le 11 septembre 2002 ; accepté après révision le 22 octobre 2002

Note présentée par Évariste Sanchez-Palencia.

## Résumé

Nous présentons dans cette Note une vérification expérimentale de la relation de réciprocité d'Onsager pour les phénomènes électro-cinétiques d'électro-osmose et d'électro-filtration pour une argile saturée (kaolinite). Cette vérification expérimentale complète des résultats obtenus par d'autres auteurs pour des matériaux poreux modèles à la différence de celui utilisé dans cette étude qui est un matériau naturel. *Pour citer cet article : K. Beddiar et al., C. R. Mécanique 330 (2002) 893–898.*

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

sols / argile / Onsager / électro-osmose / électro-filtration

## Experimental verification of the Onsager's reciprocal relations for electro-osmosis and electro-filtration phenomena on a saturated clay

## Abstract

This Note is devoted to the experimental verification of the Onsager's reciprocal relations in the particular case of electro-osmosis and electro-filtration. A special set up has been designed to carry out the measurements of both the electro-osmotic permeability and the streaming potential. This has been performed by using a natural material i.e., saturated kaolinite. *To cite this article: K. Beddiar et al., C. R. Mécanique 330 (2002) 893–898.*

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

soils / clay / Onsager / electro-osmosis / electro-filtration

## Abridged English version

The thermodynamics of irreversible processes is a convenient tool to systematically describe couplings between fluxes and forces. The reciprocal relations derived by Onsager [1] reduce the number of material parameters to be identified. In the absence of Coriolis forces and of magnetic field, Eqs. (1) are symmetric ( $K_{ij} = K_{ji}$ ).

Applied to porous media made of controlled materials (e.g., glass spheres) these relations have been checked by several authors. Their applicability to electro-osmosis and electro-filtration is shown in Refs. [2,3]. Various theoretical results exist that point out a deviation from the Onsager relation [4] or prove the validity of the latter [5]. The aim of the present Note is to investigate (from the experimental point of view) this relation for a natural clay (i.e., saturated kaolinite).

Adresses e-mail : beddiar@lmt.ens-cachan.fr (K. Beddiar); berthaud@lmt.ens-cachan.fr (Y. Berthaud); dupas@lami.enpc.fr (A. Dupas).

Electro-osmosis (EO) and electro-filtration (EF) exist due to physical phenomena that occur at the nanometric scale (i.e., at the particle-interstitial liquid interface). When an electric difference of potential is applied to the material, the liquid moves due to both the non-uniform ion distribution around the particle and the viscosity of the liquid. It defines electro-osmosis. Conversely an electric potential due to the ion motion induced by a gradient of hydric potential corresponds to electro-filtration.

The general expressions of Eq. (1) have been derived and can be found in [7]. Dealing with EF and EO only and for isothermal processes Eqs. (2) and (3) can be written, where  $Q_e$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) is the electro-osmotic flow,  $\Delta l$  (m) the length of the specimen,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) its area,  $I$  (A) the electric intensity,  $\sigma_0$  ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{A}^2 \cdot \text{s}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) the electric conductivity,  $K_{12}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) the EO permeability and  $K_{21}$  ( $\text{A} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) the EF permeability.  $\Delta\mu$  and  $\Delta V$  denote the head loss (m) and the difference in electric potential. The terms 1, 2, 3 and 4 correspond to Darcy's law, Casagrande's law (electro-osmosis) [9], the electro-filtration and Ohm's law respectively. *The problem to investigate is the following: to measure on the same specimen (natural clay)  $K_{21}$  and  $K_{12}$  in order to check Onsager's relations.*

The principle of determination of the coefficients is simple. If the head loss is kept equal to zero during an electro-osmosis test the  $K_{12}$  coefficient is simply obtained by Eq. (4). Eq. (5) gives the  $K_{21}$  coefficient in the case of an open electrical system ( $I = 0$ ). A special set-up has been designed (see Fig. 1) to be able to carry out both electro-osmosis and electro-filtration tests. One can see the electrodes made of platinum (either for the EO test to prescribe the electrical potential or the EF test to measure the electrical current) and the water pressure transducer that measures the head loss.

The specimen has been made of natural kaolinite (water content of  $100\% \pm 1\%$ ) with a low ionic concentration ( $10^{-2}$  mol/l) of NaCl). The initial value of  $\sigma_0$  is equal to  $0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \pm 0.02$  (pH is 6).

*Measurement of  $K_{12}$ .* – This coefficient has been determined early during the test to avoid coupling between pH variation (due to the migration in the sample of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  produced by electrolysis [7]). It can be proven that pore pressure may be induced by this coupling.

From Fig. 3 the  $K_{12}$  coefficient is found to be equal to  $K_{12} = 1.78 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

*Measurement of  $K_{21}$ .* – Low head loss have been applied to satisfy the linear flow conditions. It imposes to measure low potentials (mV). It explains the set-up used in this study (see Fig. 2). The voltage measured by the voltmeter ( $\Delta V_{\text{mes}}$ ) is given by Eq. (6). The intensity  $i$  must be as low as possible to remain in the linear regime of the electric battery. The electric resistance of the sample  $R_{\text{esol}} = 755 \Omega \pm 1$  has been obtained at a 1000 Hz frequency.

Fig. 4 shows the change of ( $\Delta V$ ) with applied head loss. A ratio:  $K_{21}/K_{22} = K_{21}/\sigma_0 = 2.01 \times 10^{-8} \text{ V} \cdot \text{Pa}^{-1} = \text{m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  is obtained. The coefficient  $K_{21}$  is therefore equal to  $2.01 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

*Conclusion.* – Combining these results gives  $K_{12}/K_{21} = 0.9 \pm 0.13$  that proves the reciprocal relations for a natural saturated clay. One has to point out the number of encountered difficulties: (i) the specimen must be carefully saturated with a known solution, (ii) no pH variation should occur in the specimen during EO otherwise pore water pressure appears, (iii) the voltage difference to be measured during EF is extremely low, the applied head loss must be inverted to eliminate the polarization of the electrodes.

## 1. Introduction

La Thermodynamique des Processus Irréversibles Linéarisée (TPIL) permet de décrire de façon systématique les couplages entre flux et forces thermodynamiques. Les relations de réciprocité d'Onsager [1], constituent un élément important puisqu'elles permettent, en l'absence de champ magnétique et d'accélération de Coriolis et pour un choix approprié de flux  $\underline{J}$  et de forces thermodynamiques  $\text{grad}X$ , de réduire la matrice des coefficients de couplage par utilisation de la symétrie  $K_{ij} = K_{ji}$  dans l'équation (1) :

$$J_i = K_{ij} \text{grad} X_j \quad (1)$$

La première grande étude expérimentale pour les milieux poreux est due à Miller [2] ; il a montré sur des milieux modèles – à base de billes de verre entre autres – que les relations de réciprocité sont vérifiées pour pratiquement tous les phénomènes physiques couplés (en incluant l'effet du champ électrique). Hidalgo-Alvarez et al. [3] ont abouti aux mêmes conclusions toujours pour des matériaux modèles et des phénomènes électro-cinétiques. Auriault et Strzelecki [4] ont démontré dans des cas très particuliers la validité de ces relations et très récemment Lemaire et al. [5] viennent également de prouver leur pertinence par une analyse théorique. L'objet principal de cette Note est de vérifier les relations d'Onsager pour l'électro-osmose et l'électro-filtration dans un *matériau naturel* : une kaolinite saturée.

## 2. Présentation du problème

Les phénomènes d'électro-osmose et d'électro-filtration trouvent leur origine physique à l'échelle nanométrique aux interfaces particule d'argile – solution interstitielle où se forme ce que l'on appelle une double couche ionique. Lorsqu'une différence de potentiel électrique ( $\Delta V$ ) est imposée, le liquide interstitiel se déplace (hydratation des ions et effets de viscosité) généralement de l'anode vers la cathode en raison de la non uniformité de la distribution des cations et des anions au voisinage de la particule chargée [6] : c'est l'électro-osmose (EO). Réciproquement, l'application d'un gradient de potentiel hydrique ( $\Delta\mu$ ) fait que l'eau entraîne dans sa circulation des particules chargées (ions) ce qui donne naissance à un courant électrique. Il s'agit là de l'électro-filtration (EF).

Dans le cas général (existence de forces thermodynamiques : gradients de potentiel hydrique, de potentiel électrique, de potentiel chimique), des flux (de solution, d'électrons, d'ions) prennent naissance. On peut établir (voir [7]) les équations complètes issues de la TPIL en reprenant la démarche proposée dans [8]. Dans le cas présent d'étude du couplage entre le mouvement de l'eau et des charges électriques ces équations peuvent être réduites (pour un problème unidimensionnel et en conditions isothermes) aux deux équations classiques suivantes :

$$Q_e \left( \frac{\Delta l}{A} \right) = \underbrace{k_h \Delta\mu}_1 + \underbrace{K_{12} \Delta V}_2 \quad (2)$$

$$I \left( \frac{\Delta l}{A} \right) = \underbrace{K_{21} \Delta\mu}_3 + \underbrace{\sigma_0 \Delta V}_4 \quad (3)$$

où  $Q_e$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit électro-osmotique,  $\Delta l$  (m) la longueur de l'échantillon,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) l'aire considérée de l'échantillon,  $I$  (A) l'intensité du courant électrique,  $\sigma_0$  ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) la conductivité électrique de l'échantillon,  $K_{12}$  ( $\text{A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) est le coefficient de perméabilité électro-osmotique et  $K_{21}$  ( $\text{A} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) le coefficient d'électro-filtration. Les termes  $\Delta\mu$  et  $\Delta V$  représentent les différences de potentiel hydrique (exprimé en hauteur d'eau (m)) et électrique. Les termes 1, 2, 3 et 4 traduisent respectivement les écoulements hydrique (loi de Darcy), électro-osmotique (loi dite de Casagrande [9]), d'électro-filtration et électrique (loi d'Ohm). *Le problème est donc le suivant : mesurer sur un même échantillon d'argile naturelle  $K_{21}$  et  $K_{12}$  pour vérifier la relation de réciprocité.*

### 2.1. Détermination du coefficient de couplage $K_{12}$

Cette mesure n'est possible qu'en annulant la contribution darcéenne dans l'écoulement ce qui est réalisé – en première approximation [7] – par un essai d'électro-osmose avec contrôle du gradient hydrique. Dans la pratique on maintient des niveaux de liquide identiques pendant l'essai dans les compartiments anodique et cathodique et on mesure le débit électro-osmotique pour plusieurs gradients de tension électrique imposés. L'équation (2) donne simplement (avec  $\Delta l$  la base de mesure de la tension électrique) :

$$K_{12} = \frac{Q_e}{(\Delta V / \Delta l) A} \quad (4)$$

## 2.2. Détermination du coefficient de couplage $K_{21}$

On procède à un essai d'électro-filtration en régime permanent : une différence de potentiel hydrique est appliquée (quelques mètres d'eau) et un potentiel électrique est mesuré au bout de quelques minutes. Le système (cellule et échantillon) est en circuit électrique ouvert donc le courant  $I$  qui le traverse est nul. L'équation (3) donne alors :

$$K_{21} = -\sigma_0 \frac{\Delta V}{\Delta \mu} \quad (5)$$

## 3. Matériau et dispositif expérimental

La différence de tension électrique ( $\Delta V$ ) à mesurer dans l'expérience d'électro-filtration est généralement très faible (millivolts). Pour avoir une différence de potentiel mesurable, il est nécessaire d'avoir un échantillon électriquement très résistif et possédant un potentiel zêta important [7]. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour un échantillon avec une teneur en eau massique (masse eau/masse produit sec) de  $100\% \pm 1\%$  et de faible concentration ionique ( $10^{-2}$  mol/l de NaCl). La conductivité électrique  $\sigma_0$  (ou  $K_{22}$ ) initiale de l'échantillon est de  $0,1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \pm 0,02$  et son pH est de 6.

La vérification de la réciprocité impose l'utilisation d'un même échantillon dans les mêmes conditions expérimentales et ceci bien que les deux essais soient de nature très différente. Pour ce faire, nous avons développé une cellule en U en Plexiglas (matériau isolant, Fig. 1) et pouvant contenir, dans son compartiment central, un échantillon cylindrique de 0,04 m de diamètre et 0,10 m de longueur.

Les électrodes d'injection et de mesure du courant pour les essais EO et EF sont en platine pour (i) (essai EO) éviter les problèmes de dissociation ionique qui surviennent avec d'autres métaux et perturbent l'essai par migration dans l'échantillon des ions produits, (ii) (essai EF) minimiser les problèmes inhérents à la polarisation des électrodes (de l'ordre du V) alors que la mesure à effectuer est elle de l'ordre du mV.

### 3.1. Mesure du coefficient $K_{12}$

Afin d'avoir des mesures représentatives de l'état initial de l'échantillon, le coefficient  $K_{12}$  a été mesuré dans les premières minutes de l'essai d'électro-osmose. On sait en effet qu'il varie localement car les ions

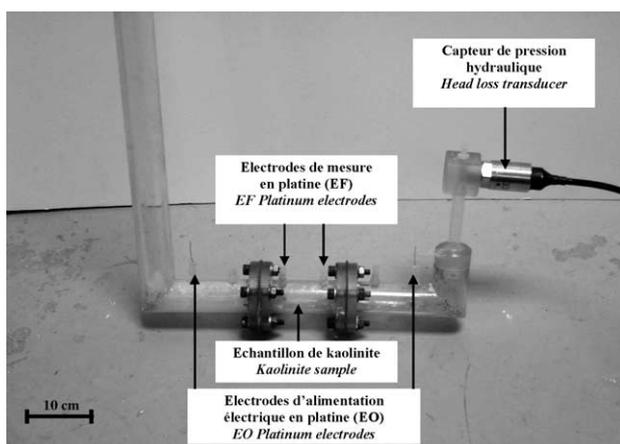


Figure 1. Cellule et électrodes.  
Figure 1. Set-up and electrodes.

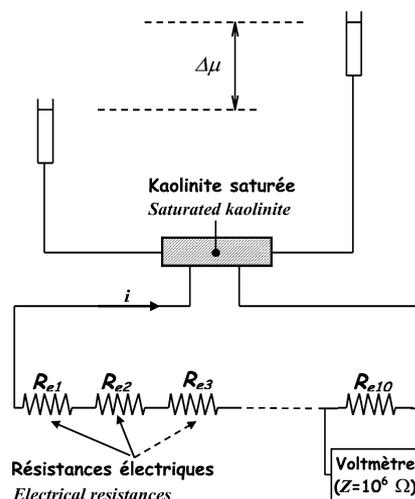


Figure 2. Mesure de potentiel d'EF.  
Figure 2. Set-up for the measurement of EF potential.

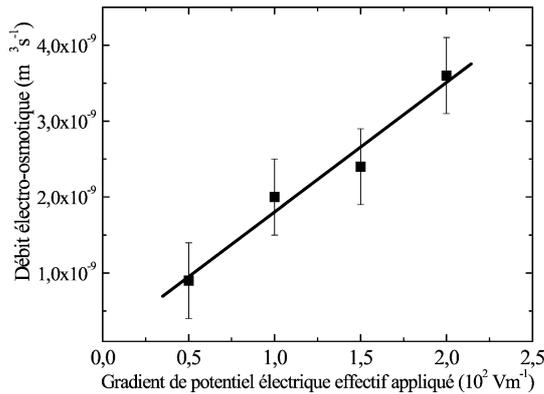


Figure 3. Débit EO – tension appliquée.

Figure 3. EO flow vs. applied voltage.

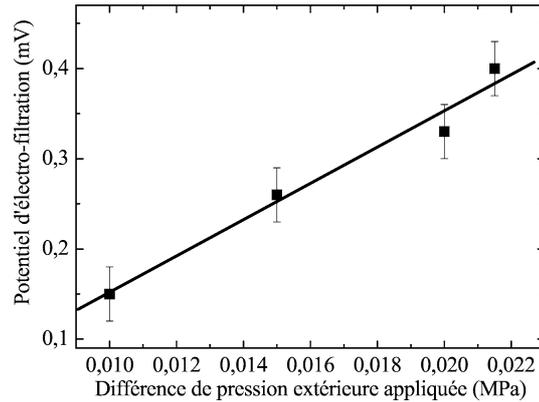


Figure 4. Potentiel d'EF – diff. de potentiel hydrique.

Figure 4. EF potential vs. head loss.

hydronium ( $H^+$ ) et hydroxyles ( $OH^-$ ) produits par l'électrolyse de l'eau aux électrodes migrent notamment sous l'effet du champ électrique dans l'échantillon [7]. Une modification locale du pH du sol (il diminue jusqu'à pH 3 à l'anode et augmente jusqu'à pH 12 à la cathode) modifie le potentiel zêta du milieu ce qui influe sur la perméabilité électro-osmotique locale de l'échantillon. Comme il a été précisé dans [7] cette modification locale du pH peut être responsable de l'apparition de pressions interstitielles locales qui mettraient en cause la procédure de dépouillement adoptée (voir équation (2)).

La Fig. 3 montre l'évolution du débit électro-osmotique en fonction de la différence de potentiel électrique imposée. Le coefficient  $K_{12}$  est déterminé à partir de la pente de la droite. On trouve  $K_{12} = 1,78 \times 10^{-9} \text{ A}\cdot\text{s}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 3.2. Mesure du coefficient $K_{21}$

Afin de déterminer le coefficient  $K_{21}$ , nous avons pris soin d'appliquer des gradients hydriques modérés pour demeurer dans le domaine linéaire [3]. Ceci présente malheureusement le désavantage d'induire des potentiels d'électro-filtration très faibles et donc difficilement mesurables par les voltmètres classiques ce qui explique le montage électrique développé pour cette étude (Fig. 2). La tension électrique mesurée par le voltmètre ( $\Delta V_{\text{mesurée}}$ ) est reliée au potentiel d'électro-filtration ( $\Delta V$ ) par la relation :

$$\Delta V_{\text{mesurée}} = \Delta V - R_{\text{esol}}i \quad (6)$$

Dans cette relation le courant électrique  $i$  (qui doit être très faible) est celui qui traverse l'échantillon lors de la mesure. La résistance électrique de l'échantillon a été mesurée par courant alternatif basse fréquence (1000 Hz par pont RLC) pour éviter les phénomènes de polarisation. On a obtenu  $R_{\text{esol}} = 755 \Omega \pm 1$ .

On présente sur la Fig. 4 l'évolution de la valeur (à l'équilibre)  $\Delta V$  du potentiel d'électro-filtration en fonction du gradient de potentiel hydrique appliqué. La pente de la droite de cette figure vaut :

$$K_{21}/K_{22} = K_{21}/\sigma_0 = 2,01 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$$

Pour comparer les valeurs de  $K_{21}$  et de  $K_{12}$ , il suffit de diviser la valeur de  $K_{12}$  par  $\sigma_0$  ce qui donne :

$$K_{12}/\sigma_0 = 1,79 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$$

Le rapport de  $K_{12}/\sigma_0$  sur  $K_{21}/\sigma_0$  donne :

$$K_{12}/K_{21} = 0,9 \pm 0,13$$

Ce résultat nous permet de penser que la réciprocité de Onsager est vérifiée pour ces phénomènes électrocinétiques et l'argile considérée. Ce résultat permet de réduire les paramètres du matériau à identifier dans les lois d'évolution (Eq. (1)) qui décrivent ces couplages. L'incertitude associée à la mesure du rapport  $K_{12}/K_{21}$  a été calculée de façon classique en estimant au mieux les erreurs expérimentales.

#### 4. Conclusion

Nous avons pu montrer que moyennant les précautions expérimentales mentionnées ci-dessus, la relation de réciprocité d'Onsager est valable pour la kaolinite saturée. Il est assez probable que combinée aux données issues de la littérature ces relations s'appliquent à d'autres matériaux poreux naturels. Cette étude ne porte que sur un matériau particulier car nombreuses sont les difficultés :

*Préparation de l'échantillon.* – La saturation de l'échantillon a été obtenue par mise sous vide de la solution. Le liquide utilisé dans les compartiments anodique et cathodique doit être identique au liquide interstitiel pour éviter les effets osmotiques.

*Essai d'électro-osmose.* – L'eau de part et d'autre de l'échantillon est agitée en permanence afin de l'homogénéiser. L'idéal serait de la mettre en relation avec un réservoir pour éviter les effets osmotiques en raison de la migration des ions de la solution. On doit s'assurer qu'aucune variation locale de pH survient dans l'échantillon. Ces deux problèmes se trouvent éliminés dès lors que la mesure du débit s'effectue dans les premiers instants de l'essai.

*Essai d'électro-filtration.* – La force électro motrice à mesurer pour l'essai EF est très faible (Éq. (6)) ce qui justifie les précautions expérimentales. Afin d'éviter l'accumulation de charges sur les électrodes de platine (tension électrique de pile), il est nécessaire de changer le sens d'application du gradient hydrique entre deux mesures successives.

**Remerciements.** Les auteurs tiennent à signaler que ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie civil (LMSGC) à Champs sur Marne dans le cadre de la thèse de K. Beddiar.

#### Références bibliographiques

- [1] L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible process, I and II, Phys. Rev. 37 (4, 12) (1931) 405–426 and 2265–2279.
- [2] D.G. Miller, Thermodynamics of irreversible processes, The experimental verification of Onsager reciprocal relations, Chem. Rev. 60 (1) (1960) 15–37.
- [3] R. Hidalgo-Alvarez, F. Gonzales-Caballero, J. Morales-Bruque, G. Pardo-Sanchez, Non-equilibrium thermodynamics of streaming potential and electro-osmotic flows in weakly charged membranes with different structural conformations, J. Non-Equilibrium Thermodynamics 6 (1981) 295–310.
- [4] J.L. Auriault, T. Strzelecki, On the electro-osmotic flow in saturated porous media, Int. J. Engrg. Sci. 19 (1981) 915–928.
- [5] T. Lemaire, C. Moyne, D. Stemmelen, M.A. Murad, Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived by homogenization: electrovisous effects and Onsager's relations, in: J.L. Auriault, et al. (Eds.), Proceedings of the Second Biot Conference on Poromechanics, Balkema, 2002, pp. 489–494.
- [6] O. Storeman, B. Jonsson, Electro-osmosis: velocity profiles in different geometries with both temporal and spatial resolution, J. Phys. Chem. 105 (23) (1996).
- [7] K. Beddiar, Sur certains aspects des couplages dans les milieux poreux électrisés. Application à l'électro-osmose dans les argiles, Thèse de Doctorat de l'École nationale des Ponts et Chaussées, 2001.
- [8] J.C. Bénet, Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase, Thèse de doctorat d'état de l'université de Sciences et techniques du Languedoc, Académie de Montpellier, 1981.
- [9] L. Casagrande, Electro-osmosis stabilization of soils, J. Boston Soc. Civ. Engrg. 39 (1) (1949) 51–83.