



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Mécanique

www.sciencedirect.com



Une méthode mécanique pour mesurer la pression de vapeur d'équilibre de l'eau dans un milieu complexe

A mechanical method to measure the equilibrium vapour pressure of water in a complex medium

Samuel Ouoba, Bruno Cousin*, Fabien Cherblanc, Jean-Claude Bénéte

Université Montpellier 2, Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, CC048, Place Eugène-Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 2 décembre 2008

Accepté après révision le 11 février 2010

Disponible sur Internet le 1^{er} mars 2010

Mots-clés :

Milieux poreux

Activité de l'eau

Isotherme de sorption/désorption

Pression de vapeur d'équilibre

Keywords:

Porous media

Water activity

Sorption/desorption isotherm

Equilibrium vapour pressure

RÉSUMÉ

Cette Note présente une nouvelle méthode pour déterminer la pression de vapeur d'équilibre de l'eau dans un milieu complexe. On entend par « milieu complexe » un milieu où des interactions physico-chimiques modifient les propriétés thermodynamiques de l'eau notamment son activité et sa pression de vapeur d'équilibre. La méthode présentée consiste à placer un échantillon d'un milieu complexe dans une cellule régulée en température dont on peut faire varier le volume par paliers grâce à un piston. La pression de vapeur d'équilibre se déduit de la variation de la pression totale lors des incréments de volume. La méthode a été validée expérimentalement sur différentes solutions salines saturées et sur un sol de référence.

© 2010 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

ABSTRACT

This Note presents a new method to measure the equilibrium vapour pressure of water in a complex medium. In this article a “complex medium” refers to a medium in which physico-chemical interactions alter the thermodynamical properties of the water, especially its activity and its equilibrium vapour pressure. This new method consists in placing a sample of the complex medium in a temperature-controlled chamber which volume can be incrementally increased by means of a piston. The equilibrium vapour pressure can be deduced from the variation of the equilibrium total pressure measured for each volume increment. The method has been validated on various saturated salt solutions and on a reference soil.

© 2010 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abridged English version

This article presents a new method to measure the equilibrium vapour pressure of water in a complex medium. In this article, a “complex medium” refers to a medium in which the thermodynamical properties of the water are altered by physico-chemical interactions such as capillary and adsorption phenomena, presence of solutes, etc. Complex media include

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : ouoba@imgc.univ-montp2.fr (S. Ouoba), Bruno.Cousin@univ-montp2.fr (B. Cousin), Fabien.Cherblanc@univ-montp2.fr (F. Cherblanc), Jean-Claude.Benet@univ-montp2.fr (J.-C. Bénéte).

porous media, gels, biological products, etc. The activity of the water can be deduced from the equilibrium vapour pressure. The variation of the water activity as a function of the water content at constant temperature is the sorption/desorption isotherm. The classical method to determine a point of the sorption/desorption isotherm consists in placing a sample of the medium in controlled temperature and humidity conditions until the water content reaches equilibrium. Humidity is generally controlled by saturated salt solutions. Commercial equipment is also available using accurate humidity control or measurement systems.

The new method presented in this article does not require chemicals like salts and does not need relative humidity measurement nor regulation. Only the temperature must be controlled and the total pressure must be monitored. The method consists in placing a moist complex medium sample in a temperature-controlled chamber which volume can be incrementally increased by means of a piston. The gaseous phase of the chamber consists of dry air and water vapour in equilibrium with the liquid water of the medium. From the initial equilibrium state, volume increments Δv_j are applied. Assuming that air behaves like a perfect gas, the total pressure in the chamber p_{gi} after the i th increment is given by formula (1). In this equation, v_0 stands for the initial volume of the gaseous phase and n_a is the mole number of dry air in the chamber assumed to be constant. p_{veq} is the equilibrium vapour pressure corresponding to the water content w . It has been experimentally verified that the water content does not vary significantly during the experiment allowing p_{veq} to be assumed constant. The total pressure p_{gi} is measured by a pressure sensor connected to an acquisition system. From a set of 6 to 8 experimental data $\{p_{gi}, \Delta v_j\}$, the values of p_{veq} , n_a and v_0 are determined by non-linear regression based on Eq. (1).

The experimental device is depicted in Fig. 1 and Table 1 gives its main characteristics. The first test of the method consisted in measuring the activity of the water of various saturated salt solutions. A very good agreement has been found between the measured activities and data from literature (Table 2 and Fig. 2). Then, the equilibrium isotherm of a reference soil has been determined using the mechanical method. It has been found very close to the desorption isotherm obtained using the saturated salt solution method (Fig. 3). The difference between both curves can be explained by the hysteresis existing between sorption and desorption isotherms.

The advantages of the method presented in this Note are the absence of salts, short equilibrium times even for high activities, technical simplicity allowing easy automation and, last but not least, the possibility to measure the equilibrium vapour pressure of non-aqueous liquids.

1. Introduction

Cet article présente une nouvelle méthode permettant de mesurer la pression de vapeur d'équilibre de l'eau dans un milieu complexe. On entend par milieu complexe un milieu dans lequel les propriétés thermodynamiques de l'eau sont modifiées par des interactions physico-chimiques : phénomènes de capillarité et d'adsorption, présence de solutés, etc. Les milieux poreux, les gels, les produits d'origine biologique sont des exemples de milieux complexes. La mesure de la pression de vapeur d'équilibre donne accès à des grandeurs telles que l'humidité relative d'équilibre, l'activité de l'eau et divers potentiels thermodynamiques. La représentation graphique de l'activité de l'eau en fonction de la teneur en eau du milieu, à température constante, constitue une isotherme de désorption ou de sorption suivant le sens de variation de la teneur en eau. La méthode la plus utilisée pour établir un point de l'isotherme de sorption ou de désorption consiste à placer un échantillon du milieu complexe dans des conditions contrôlées de température et d'humidité relative jusqu'à stabilisation de la teneur en eau. L'humidité relative est généralement régulée par des solutions salines saturées. Cette méthode donne des résultats très précis. Cependant pour des humidités relatives élevées, les temps d'établissement de l'équilibre sont très longs. Des méthodes exploitées commercialement sont aussi utilisées. Des appareils (Decagon Aqualab, GBX FAsT, etc.) permettent de mesurer l'activité de l'eau d'un milieu humide : un échantillon de quelques centimètres cubes est placé dans une enceinte étanche ventilée de faible volume. L'humidité de l'enceinte est mesurée, généralement par un humidimètre à point de rosée, ainsi que la température de surface de l'échantillon. Certains appareils (Hiden Isochema IGAsorp, Decagon Aquasorp, etc.) permettent d'établir directement les isothermes de sorption/désorption. Dans ce cas l'échantillon est pesé à l'intérieur de l'enceinte dans laquelle on fait varier l'humidité relative par paliers. Certains appareils permettent d'utiliser des vapeurs différentes de la vapeur d'eau (Surface Measurement System DVS). La pression de vapeur de l'atmosphère de l'enceinte est contrôlée par le mélange d'un flux d'air sec et d'un flux d'air saturé en vapeur. Ces appareils donnent des résultats d'une bonne précision, de l'ordre de $\pm 0,005$ d'activité, mais utilisent des systèmes de régulation et de mesure relativement délicats. Une méthode pour la détermination des isothermes de désorption a récemment été proposée par Scarpa et Tagliafico [1]. Le milieu humide est placé dans une enceinte fermée dont on augmente la température par paliers maintenus jusqu'à l'équilibre. La loi de Kelvin permet de calculer l'humidité relative d'équilibre à une température de référence. Le domaine de validité de la méthode est celui de la loi de Kelvin. Notons que la méthode proposée par ces auteurs n'a jusqu'à présent fait l'objet d'aucune validation expérimentale. La plupart des méthodes évoquées précédemment ne s'appliquent qu'à l'eau ou à des solutions aqueuses. La méthode mécanique décrite ci-après évite l'utilisation de produits consommables que sont les sels et ne nécessite pas de mesure ni de régulation d'humidité. Seule la pression totale de l'air doit être mesurée et la température doit être régulée. En outre, cette méthode est applicable pour mesurer l'activité de liquides différents de l'eau.

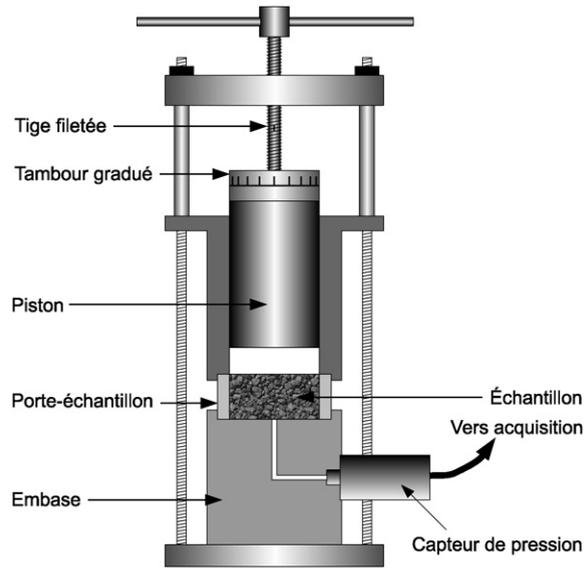


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental.

Tableau 1

Caractéristiques du dispositif expérimental.

Diamètre du piston	44,5 mm	Variation de volume pour un tour de vis	2,722 cm ³
Course maxi du piston	120 mm	Volume du porte échantillon	12,07 cm ³
Course du piston pour un tour de vis	1,75 mm	Précision du capteur de pression	40 Pa

2. Principe de la méthode et dispositif expérimental

Un échantillon de milieu complexe est placé dans une enceinte fermée dont on peut faire varier le volume grâce à un piston. Le dispositif expérimental est représenté Fig. 1. L'échantillon de sol est placé dans un porte-échantillon cylindrique d'un volume de 12 cm³ lui-même posé sur une embase comportant un capteur de pression (Druck, PMP 4030). L'acquisition des mesures est réalisée grâce au logiciel LabVIEW (National Instrument). Au dessus du porte-échantillon, est placé un cylindre à l'intérieur duquel un piston peut être déplacé grâce à un système vis-écrou. Un tambour gradué permet de repérer le déplacement du piston. L'ensemble : embase, porte-échantillon, cylindre est solidarisé par des tiges filetées. Des joints toriques assurent l'étanchéité. Les principales caractéristiques de l'appareil sont données dans le Tableau 1.

La phase gazeuse dans la cellule est constituée par de l'air sec et de la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide du milieu. On note :

- v_0 , le volume initial occupé par la phase gazeuse. Ce volume se compose du volume extérieur à l'échantillon et du volume des pores non occupé par l'eau liquide.
- n_a , le nombre de moles d'air sec dans l'enceinte supposé constant tout au long de l'expérience.

A partir de l'état initial, des incréments de volume notés Δv_j sont appliqués. En appliquant la loi des gaz parfaits à l'air et la loi de Dalton au mélange, la pression totale de la phase gazeuse notée p_{gi} pour l'incrément i s'écrit :

$$p_{gi} = p_{veq} + n_a \frac{RT}{v_0 + \sum_{j=1}^i \Delta v_j} \quad (1)$$

Dans cette relation, p_{veq} est la pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau. A température fixée, elle ne dépend que de la teneur en eau du milieu w . R est la constante des gaz parfaits et T la température. Dans la gamme de pression et de température employée, la loi de Dalton est notoirement admise. Il en est de même pour la loi des gaz parfaits, appliquée ici au seul constituant air qui se situe loin de son point de liquéfaction. La précision des résultats présentés par la suite, notamment sur les sels, justifie l'utilisation de ces lois. L'expression (1) suppose que p_{veq} est constante au cours de l'expérience. Dans la mesure où les variations de volume Δv_j sont faibles la teneur en eau varie peu et p_{veq} peut être considérée constante. Cette hypothèse fera l'objet d'une vérification pour le dispositif réel. La pression totale p_{gi} étant mesurée par un capteur de pression, trois incréments Δv_j sont en principe nécessaires et suffisants pour déterminer les trois inconnues p_{veq} , v_0 et n_a . Pour accroître la précision de la méthode, nous réalisons 6 à 8 incréments de volume. La

Tableau 2

Valeurs des humidités relatives d'équilibre à 30 °C pour les différents sels utilisés.

Sel utilisé	HR d'équilibre selon la norme NF X 15-119 (%)	HR d'équilibre mesurée (%)
KOH	7	7,25
CH ₃ COOK	22	22,45
MgCl ₂	33	33,44
Cr ₂ Na ₂ O ₇ ·2H ₂ O	52	51,75
NaCl	75	74,75 et 75,36
K ₂ SO ₄	96	96,03

solution est obtenue par une méthode des moindres carrés portant sur les Éqs. (1). Outre p_{veq} , on obtient également n_a et surtout v_0 qui donne accès à la fraction volumique de la phase gazeuse de l'échantillon.

Connaissant p_{veq} , on calcule l'activité de l'eau a_w qui est égale à l'humidité relative d'équilibre de l'atmosphère HR_{eq} :

$$a_w = HR_{eq} = \frac{p_{veq}}{p_{vs}(T)} \quad (2)$$

$p_{vs}(T)$ étant la pression de vapeur saturante à la température T .

Rappelons que l'humidité relative d'équilibre permet de quantifier l'état thermodynamique de l'eau dans le milieu complexe par l'intermédiaire de son potentiel chimique massique [2]. D'après la propriété fondamentale de cette grandeur, le potentiel chimique de l'eau dans le milieu μ_e est égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau en équilibre qui peut être exprimé par l'intermédiaire de l'humidité relative :

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{RT}{M_e} \ln(HR_{eq}) \quad (3)$$

En notant μ_e^0 le potentiel chimique massique de l'eau normale ($HR = 1$) et M_e sa masse molaire.

3. Programme des essais et mode opératoire

Une première vérification a consisté à mesurer la pression de vapeur d'équilibre de solutions salines saturées afin de les comparer aux valeurs données par la norme NF X 15-119 [3]. Les sels ont été choisis pour couvrir une large plage d'humidité comme l'indique le Tableau 2. Puis on a établi l'isotherme d'équilibre d'un sol limoneux argileux (SLA) que l'on a comparé à l'isotherme de désorption établie par la méthode des solutions salines saturées (SSS). Le mode opératoire pour les essais sur le SLA est exposé ci-après :

1. L'échantillon de sol est préparé à une teneur en eau fixée w . Une partie est prélevée pour vérification de la teneur en eau par pesage avant et après dessiccation à l'étuve.
2. Le sol restant est compacté à la presse dans le porte-échantillon pour obtenir une masse volumique apparente sèche de 1500 kg/m³.
3. L'embase, le porte échantillon et le cylindre contenant le piston sont mis en place et solidarisés par les tiges filetées.
4. Le dispositif est immergé dans un bain thermostaté jusqu'à obtention d'un état d'équilibre initial.
5. Un incrément de volume est appliqué et maintenu jusqu'au rétablissement de l'équilibre. La pression mesurée par le capteur est enregistrée.
6. On applique le nombre d'incrément de volume souhaité.
7. A la fin de l'expérience, une mesure de teneur en eau de l'échantillon de sol est effectuée à titre de vérification.

Pour les essais sur les solutions salines saturées, celles-ci ont été réalisées suivant la norme NF X 15-119 dans des récipients placés dans le porte échantillon. Le mode opératoire comporte les points 3, 4, 5 et 6 ci-dessus.

4. Résultats des essais

4.1. Essais sur solutions salines saturées

Les essais ont été réalisés à une température de 30 °C. La pression de vapeur saturante de l'eau à cette température est de 4200 Pa. Le Tableau 2 donne les humidités relatives d'équilibre pour les différents sels utilisés selon la norme NF X 15-119 et les valeurs mesurées par la méthode présentée dans cette communication. La Fig. 2 représente la relation entre l'humidité relative imposée par les sels et l'humidité relative mesurée. On constate Fig. 2 que la relation est représentée par la première bissectrice ce qui montre une excellente précision de la méthode sur la large plage d'humidité relative explorée.

4.2. Essais sur un sol (SLA)

Pour toutes nos expériences l'accroissement de volume n'a pas excédé 100 cm³. La quantité d'eau vaporisée dans le cas où la pression de vapeur serait égale à la pression de vapeur saturante (4200 Pa à 30 °C) entraîne une diminution théorique

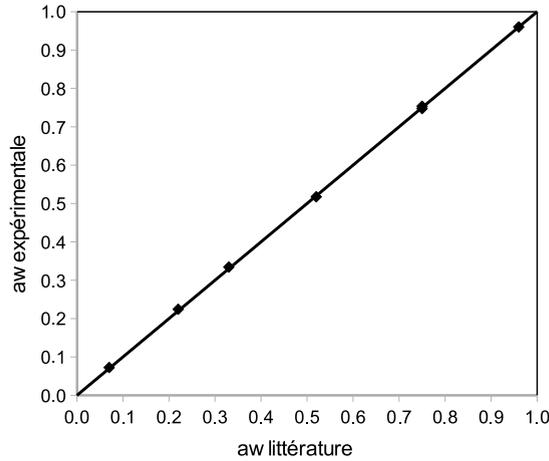


Fig. 2. Représentation graphique de la relation entre l'activité de l'eau des solutions salines saturées et l'activité mesurée.

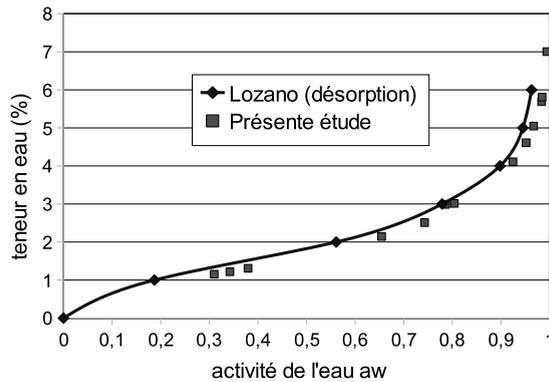


Fig. 3. Comparaison des isothermes d'équilibre obtenues par la méthode des solutions salines saturées et par la méthode mécanique pour le SLA.

de la teneur en eau de l'échantillon de 0,017%. En pratique, la diminution de teneur en eau due à la vaporisation et aux diverses manipulations n'a pas excédé 0,02%. Cette variation s'avère négligeable et l'on peut considérer que la pression de vapeur reste constante validant ainsi l'hypothèse émise dans la méthode d'identification.

L'observation de l'échantillon en fin d'essai montre que la dépression imposée n'entraîne pas de remaniement de l'échantillon qui reste dans le même état de compaction. Dans le cas du sol étudié, il n'y a donc pas d'effet lié à la compressibilité du squelette.

Le SLA est un sol de référence du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil de l'Université Montpellier 2. La détermination de l'isotherme de désorption par la méthode des solutions salines saturées (SSS) a été réalisée par plusieurs chercheurs. Nos résultats sont confrontés ici aux plus récents [4] qui confirment les résultats antérieurs [5]. La Fig. 3 représente les résultats des deux méthodes à 30 °C. Comme on peut le constater sur cette figure les deux méthodes donnent des résultats très voisins. On note que l'isotherme obtenue par la méthode des SSS se trouve au dessus de celle obtenue par la méthode mécanique. Cet écart ne doit pas être interprété comme une erreur de mesure. En effet, l'isotherme obtenue par la méthode des SSS est une isotherme de désorption. Or, on sait qu'il existe une hystérésis entre l'isotherme de désorption et l'isotherme de sorption, la seconde se trouvant en dessous de la première dans la représentation adoptée Fig. 3. Dans notre cas, les échantillons de sol ont été préparés à la teneur en eau désirée et ne subissent ni sorption ni désorption. Il est logique que la courbe obtenue se situe entre l'isotherme de désorption et l'isotherme de sorption. Contrairement à la méthode des SSS, la procédure proposée ici permet de mesurer l'activité de l'eau dans un état donné, indépendamment du cheminement suivi pour atteindre la teneur en eau. En analysant par la méthode présentée ici des échantillons prélevés le long d'un processus d'imbibition ou de séchage, on obtiendrait respectivement des isothermes de sorption ou de désorption.

4.3. Incertitude

Pour estimer l'incertitude sur la pression de vapeur d'équilibre, on a fait varier aléatoirement les paramètres d'entrée dans leurs intervalles d'incertitude respectifs estimés comme suit :

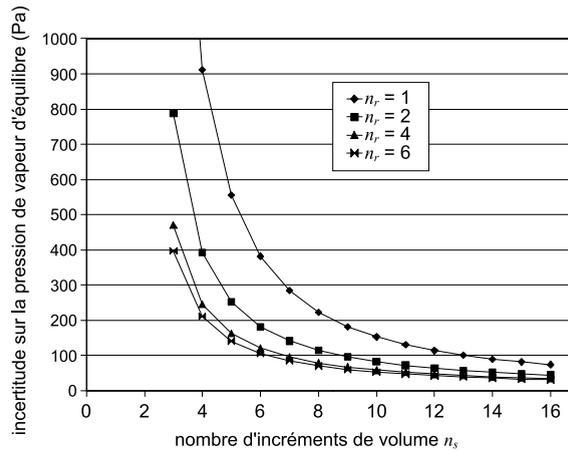


Fig. 4. Incertitude sur p_{veq} en fonction du nombre d'incrments de volume et de la valeur de l'incrment de volume exprimé en nombre de tours de tige filetée.

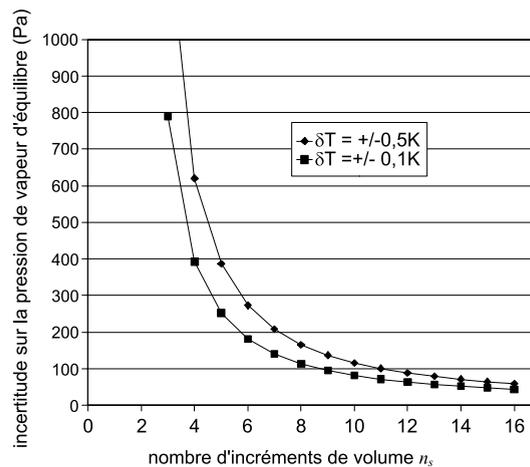


Fig. 5. Incertitude sur p_{veq} en fonction du nombre d'incrments de volume pour $\delta T = \pm 0,1$ K et $\delta T = \pm 0,5$ K dans le cas où $n_r = 2$.

- Température : $\delta T = \pm 0,1$ K,
- Pression totale : $\delta p_g = \pm 40$ Pa,
- Incrment de volume : $\delta v = \pm 0,01$ cm³.

10^6 réalisations ont été simulées numériquement. On obtient alors une distribution gaussienne de la pression de vapeur d'équilibre calculée. L'incertitude globale sur la pression de vapeur d'équilibre est prise égale à 2σ , σ étant l'écart type de la distribution. Ce choix conduit à 95% de résultats dans l'intervalle de confiance. La Fig. 4 représente la variation de l'incertitude sur p_{veq} en fonction du nombre d'incrments de volume n_s et de la valeur de l'incrment de volume exprimé en nombre de tours de la tige filetée n_r . Ces courbes montrent que l'incertitude sur p_{veq} est d'autant plus faible que n_s et n_r sont grands. Moyennant un choix approprié de n_s et n_r , l'incertitude globale sur p_{veq} est aisément inférieure à ± 100 Pa, ce qui constitue une très bonne précision. A 30°C , cela correspond à une précision de $\pm 2,4 \times 10^{-2}$ sur l'activité de l'eau. La Fig. 5 montre la variation de l'incertitude sur p_{veq} pour $n_r = 2$ quand l'incertitude sur la température passe de $\pm 0,1$ K à $\pm 0,5$ K. Il est clair que l'incertitude sur p_{veq} est d'autant meilleure que la régulation de température est précise. Toutefois, on peut noter qu'un défaut de régulation peut, dans une certaine limite, être compensé par un accroissement du nombre d'incrments de volume.

5. Conclusion

Par rapport aux méthodes existantes, la méthode mécanique objet de cette note présente plusieurs avantages. Le premier est d'éviter une consommation de sels et donc outre la réduction du prix, elle permet de s'affranchir des problèmes de

stockage, de manipulation et de sécurité. Le second avantage réside dans la rapidité des expériences. L'équilibre est atteint au bout de quelques heures quelle que soit la valeur de l'activité de l'eau alors que plusieurs semaines sont parfois nécessaires avec la méthode des SSS. Ceci est particulièrement appréciable pour les milieux d'origine biologique qui peuvent se dégrader rapidement. Le troisième avantage réside dans la simplicité du dispositif qui ne nécessite pas de contrôle ni même de mesure de l'humidité de l'air. En outre, le procédé est facilement automatisable ce qui permet d'envisager de multiplier les paliers d'équilibre et donc d'améliorer la précision du résultat. Enfin, l'argument qui plaide le plus en faveur de la méthode mécanique est la possibilité de mesurer la pression de vapeur d'équilibre d'autres liquides que l'eau. La possibilité de construire les isothermes de désorption de composés organiques volatils présente un grand intérêt notamment pour la modélisation et l'optimisation des techniques de dépollution des sols par extraction de vapeur.

L'appareil présenté dans cette note ainsi que la méthode d'identification associée font actuellement l'objet d'une demande de brevet [6].

Références

- [1] F. Scarpa, L.A. Tagliafico, A new procedure to measure water adsorption isotherms of porous fibrous materials, *J. Porous Mater.* 15 (2008) 451–456.
- [2] E.A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965.
- [3] NF X 15-119, Mesure de l'humidité de l'air – Générateur d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres, Juillet 1999.
- [4] A.L. Lozano, F. Cherblanc, B. Cousin, J.-C. Bénet, Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils, *European Journal of Soil Science* (2008), doi:10.1111/j.1365-2389.2008.01050.x.
- [5] A. Chammari, B. Naon, F. Cherblanc, B. Cousin, J.-C. Bénet, Interpreting the drying kinetics of a soil using a macroscopic thermodynamic non-equilibrium of water between the liquid and vapor phase, *Drying Technology* (2008), doi:10.1080/07373930802135998.
- [6] J.-C. Bénet, B. Cousin, F. Cherblanc, S. Ouoba, Dispositif de mesure de l'activité d'un liquide dans un milieu complexe et procédé associé, dossier 0905293 soumis à l'INPI le 4 novembre 2009, 2009.