

## Lois de comportement d'un polymère électro-actif

Mireille Tixier, Joël Pouget

► **To cite this version:**

Mireille Tixier, Joël Pouget. Lois de comportement d'un polymère électro-actif. AFM (Association Française de Mécanique). XXème Congrès Français de Mécanique (CFM 2011), Aug 2011, Besançon, France. Presses universitaires de Franche Comté, pp.3078 - 3083, 2011, Actes du colloque XXème congrès Français de Mécanique (ISBN 978-2-84867-416-2). <<http://hdl.handle.net/2042/46651>>. <hal-01545581>

**HAL Id: hal-01545581**

**<https://hal-uvsq.archives-ouvertes.fr/hal-01545581>**

Submitted on 22 Jun 2017

**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.



# Lois de comportement d'un polymère électro-actif

M. TIXIER<sup>a</sup>, J. POUGET<sup>b</sup>

a. Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles (LISV), Université de Versailles Saint Quentin, 45, avenue des Etats-Unis, 78 035 VERSAILLES

b. Institut Jean le Rond d'Alembert (CNRS-UMR 7190), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75 252 PARIS Cedex 05

## Résumé :

*Le système étudié est un polymère électro-actif ionique saturé d'un solvant et placé dans un champ électrique. Le polymère est totalement dissocié, libérant des cations de petite taille. Une approche "milieu continu" est utilisée : l'ensemble est modélisé par un milieu poreux déformable dans lequel s'écoule une solution ionique formée du solvant et des cations. La thermodynamique linéaire des processus irréversibles nous a permis d'établir les lois de comportement régissant ce système. Nous avons en particulier retrouvé l'équation de Nernst-Planck généralisée et une équation s'apparentant à la loi de Darcy.*

## Abstract :

*The studied system is an electroactive, ionic, water-saturated polymer put in an electric field. The polymer is fully dissociated, releasing cations of small size. We used a continuous medium approach : the system consists of a deformable porous medium in which flows an ionic solution composed by water and cations. Using the linear thermodynamics of the irreversible processes we establish the phenomenological equations governing the system. Especially we obtain generalized Nernst-Planck's and Darcy's equations.*

**Mots clés : Polymère électro-actif; lois de comportement; couplages multi-physiques; milieu poreux déformable**

## 1 Introduction

Nous nous proposons la modélisation d'un polymère électro-actif sur la base de la thermodynamique des processus irréversibles. Le polymère étudié possède une structure formée d'une lame de polyélectrolyte de Nafion (ou encore de Flemion ou de Auplex). Cette lame est recouverte sur ses deux faces d'une très fine couche de métal, en général du platine, faisant office d'électrode. Lorsqu'il est saturé d'eau, le Nafion libère, dans cette dernière, des cations, les anions restant attachés au squelette du polymère. Sous l'action d'un champ électrique appliqué perpendiculairement aux électrodes, les charges mobiles (cations) se déplacent. Ce déplacement d'ions entraîne le déplacement du solvant (eau) par osmose vers l'électrode négative. Il y a donc un gradient de concentration qui se crée provoquant ainsi le gonflement du polymère au voisinage de l'électrode négative et une diminution du volume du côté opposé. Il en résulte une déformation globale de flexion de la lame de polymère. Pour une lame de quelques centimètres de long et de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur soumise à une différence de potentiel de quelques volts, on observe une déflexion de l'ordre du centimètre. Le phénomène inverse existe ; en effet, si la lame est brusquement fléchie, alors apparaît une différence de potentiel électrique entre les électrodes. Les fonctions capteur et actionneur que possède ce matériau lui confèrent des applications en technologie avancée d'un grand intérêt, d'autant plus que les déflexions mesurées sont de grande amplitude. Ces propriétés particulièrement intéressantes offrent des opportunités d'applications dans les domaines de la biomécanique (muscles artificiels) et de la bio-inspiration (conception d'ailes battantes pour les micro-drones inspirées du vol des insectes) [1,2].

La modélisation d'un tel matériau se fait dans le cadre de couplages multi-physiques, ici couplages électro-mécano-chimique. Afin de rendre compte de la structure complexe du Nafion, des effets de transport des ions et du couplage entre champ électrique et déformation élastique du polymère, nous nous plaçons dans le cadre de la thermomécanique en prenant en compte le mélange de tous les constituants. Les équations constitutives de notre matériau sont déduites d'un potentiel thermodynamique de dissipation. La démarche

proposée diffère des modélisations où les lois de transport ionique restent heuristiques ou empiriques [2,3].

## 2 Modélisation

Le Nafion est un polymère ionique composé d'un squelette hydrophobe de polytétrafluoroéthylène, sur lequel sont greffées des chaînes pendantes terminées par des groupes sulfoniques hydrophiles. Le polymère est saturé d'eau. La présence d'eau provoque la dissociation totale des groupes sulfoniques et la libération dans l'eau des cations, les anions restant attachés au polymère. Les chaînes hydrophobes se regroupent en rubans tapissés extérieurement de groupes sulfonates baignant dans l'eau. A l'échelle macroscopique, la direction des rubans peut être considérée comme isotrope. La distance entre rubans est d'environ 20 nm à saturation complète [4].

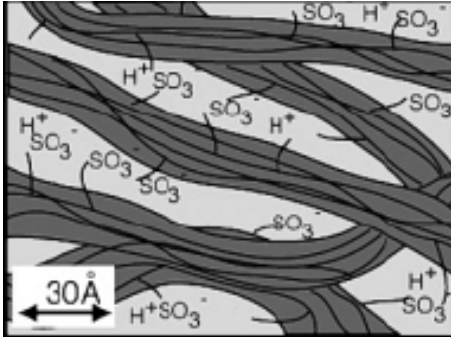


FIG. 1 - Représentation schématique du Nafion hydraté [3]

Pour modéliser ce système, nous avons assimilé les chaînes polymères ionisées à un milieu poreux solide homogène et isotrope. Ce milieu poreux est saturé par une solution ionique (l'eau et les cations). L'ensemble est assimilé à un milieu continu, qui est donc la superposition de trois systèmes mobiles les uns par rapport aux autres : un solide poreux constitué des chaînes polymères chargées

négativement, un liquide (l'eau) situé dans la porosité connectée, et des cations.

Nous supposons dans ce qui suit que le polymère se comporte comme un solide élastique linéaire et que ses déformations restent petites. Les anions sont solidaires de la phase solide. La phase fluide se comporte comme un fluide newtonien incompressible. La seule force extérieure prise en compte est la force électrique (on néglige la pesanteur et le champ magnétique); on suppose en outre que le polymère saturé se comporte comme un diélectrique linéaire isotrope. On admettra enfin que la réaction de dissociation est totale et on s'intéressera aux évolutions isothermes du système.

## 3 Equations de conservation

Soit  $\rho_s$  et  $\rho_f$  les masses volumiques du solide et du solvant purs,  $C$  la concentration molaire en cations du solvant et  $\phi$  la porosité du solide. On note respectivement  $\vec{V}$ ,  $\vec{v}$  et  $\vec{w}$  les vitesses du solide, du solvant et des cations dans le référentiel du laboratoire. La masse volumique  $\rho$  et la vitesse barycentrique  $\vec{W}$  du milieu global (solide + solvant + cations) sont données par :

$$\rho = \rho_s(1 - \phi) + \phi\rho_f + \phi CM_+ \quad \vec{W} = \frac{1}{\rho} [\rho_s(1 - \phi)\vec{V} + \phi\rho_f\vec{v} + \phi CM_+\vec{w}] \quad (1)$$

où  $M_+$  désigne la masse molaire des cations. L'équation de conservation de la masse s'écrit alors pour le milieu complet :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{W}) = 0 \quad (2)$$

Soient  $z_+$  et  $z_-$  les charges respectives des cations et des anions,  $F$  la constante de Faraday et  $C_-$  la concentration molaire du solide en anions. La charge totale massique  $Z$  et la densité de courant totale  $\vec{I}$  s'écrivent :

$$Z = \frac{F}{\rho} [(1 - \phi)C_- z_- + \phi C z_+] \quad \vec{I} = [(1 - \phi)C_- z_- \vec{V} + \phi C z_+ \vec{w}] F \quad (3)$$

et la conservation de la charge électrique :

$$\frac{\partial \rho Z}{\partial t} + \text{div}(\vec{I}) = 0 \quad (4)$$

La gravité étant négligeable, la seule force volumique exercée sur le milieu est la force électrique. En notant  $\vec{\sigma}$  le tenseur des contraintes du milieu complet,  $\vec{E}$  le champ électrique local et  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique

du milieu complet, la conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho \frac{\partial \vec{W}}{\partial t} + \rho \overrightarrow{\text{grad}} \vec{W} \cdot \vec{W} = \text{div} \vec{\sigma} + \rho Z \vec{E} = \text{div} \left[ \vec{\sigma} + \varepsilon \left( \vec{E} \otimes \vec{E} - \frac{E^2}{2} \vec{I} \right) \right] \quad (5)$$

cette seconde formulation permettant de faire apparaître le tenseur de Maxwell dans l'argument de la divergence. On en déduit l'équation de conservation de l'énergie cinétique :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho W^2 \right) + \text{div} \left( \frac{1}{2} \rho W^2 \vec{W} \right) = \rho Z \vec{W} \cdot \vec{E} - \vec{\sigma} : \overrightarrow{\text{grad}} \vec{W} + \text{div} \left( \vec{\sigma} \cdot \vec{W} \right) \quad (6)$$

Dans cette expression, le premier terme du membre de droite représente la production d'énergie cinétique par les forces électriques, le second la perte d'énergie cinétique par dissipation visqueuse et le troisième le flux d'énergie cinétique lié aux forces de contact.

L'équation de bilan de l'énergie potentielle ou théorème de Poynting s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \right) = -\vec{E} \cdot \vec{I} = -\vec{E} \cdot \dot{i} - \rho Z \vec{E} \cdot \vec{W} \quad (7)$$

Le travail  $-\vec{E} \cdot \vec{I}$  accompli par le champ électrique est converti pour partie en énergie cinétique ( $-\rho Z \vec{E} \cdot \vec{W}$ ) et pour partie en chaleur par effet Joule ( $-\vec{E} \cdot \dot{i}$ );  $\dot{i}$  est la densité de courant de diffusion :

$$\dot{i} = \left[ (1 - \phi) C_{-z-} (\vec{V} - \vec{W}) + \phi C_{z+} (\vec{w} - \vec{W}) \right] F \quad (8)$$

D'après [5], l'équation de bilan de l'énergie interne  $e_{int}$  s'écrit pour le système considéré :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e_{int}) + \text{div} (\rho e_{int} \vec{W}) = -\text{div} (\vec{J}_q) + \vec{\sigma} : \overrightarrow{\text{grad}} \vec{W} + \vec{E} \cdot \dot{i} \quad (9)$$

En effet, le flux d'énergie interne hors convection est le flux de chaleur par conduction  $\vec{J}_q$  et la production d'énergie interne est due à la dissipation visqueuse  $\left( \vec{\sigma} : \overrightarrow{\text{grad}} \vec{W} \right)$  et à l'effet Joule  $\left( \vec{E} \cdot \dot{i} \right)$ .

L'équation de bilan de l'énergie totale est obtenue en sommant (6), (7) et (9) membre à membre :

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} W^2 + e_{int} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \right) = \text{div} \left( \vec{\sigma} \cdot \vec{W} \right) - \text{div} \vec{J}_q \quad (10)$$

En effet, le flux d'énergie totale est la somme du travail des forces de contact et du flux de chaleur par conduction  $\vec{J}_q$ .

## 4 Fonction de dissipation

Le tenseur des contraintes du milieu global peut être décomposé en une partie quasistatique  $\vec{\sigma}_e$  regroupant la pression du fluide et la contrainte élastique du solide, et une partie dynamique  $\vec{\sigma}_v$  correspondant au tenseur des contraintes visqueuses du fluide :

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_e + \vec{\sigma}_v \quad (11)$$

Soit  $s$ , l'entropie massique du milieu global,  $T$  sa température et  $\mu_k$  et  $c_k$  les potentiels chimiques massiques et les fractions massiques de chacun des constituants du milieu ( $k = s, f, +$  où les trois derniers symboles désignent respectivement le solide, le solvant et les cations). La relation de Gibbs du système étudié s'écrit, d'après [5] :

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de_{int}}{dt} - \frac{1}{\rho} \vec{\sigma}_e : \overrightarrow{\text{grad}} \vec{W} - \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (12)$$

En combinant cette relation avec (9), on obtient l'équation de bilan de l'entropie massique :

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \left( \frac{\vec{J}_q - \sum_k \mu_k \vec{J}_k}{T} \right) - \frac{\vec{J}_q \cdot \text{grad} T}{T^2} - \sum_k \vec{J}_k \cdot \text{grad} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{1}{T} \overleftrightarrow{\sigma}_v : \overleftrightarrow{\text{grad}} \vec{W} + \frac{\vec{E} \cdot \vec{i}}{T} \quad (13)$$

où  $\vec{J}_s = (1 - \phi) \rho_s (\vec{V} - \vec{W})$ ,  $\vec{J}_f = \phi \rho_f (\vec{v} - \vec{W})$  et  $\vec{J}_+ = M_+ \phi C (\vec{w} - \vec{W})$ . On en déduit la fonction de dissipation  $\sigma_s$  du système :

$$\sigma_s = -\frac{\vec{J}_q \cdot \text{grad} T}{T^2} - \sum_k \vec{J}_k \cdot \text{grad} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{1}{T} \overleftrightarrow{\sigma}_v : \overleftrightarrow{\text{grad}} \vec{W} + \frac{\vec{E} \cdot \vec{i}}{T} \quad (14)$$

Décomposons les deux tenseurs du second ordre en une partie sphérique, un tenseur symétrique de trace nulle et un tenseur antisymétrique :

$$\overleftrightarrow{\sigma}_v = \Sigma \vec{I} + \overleftrightarrow{\sigma}_v^0 \quad \overleftrightarrow{\text{grad}} \vec{W} = \frac{1}{3} (\text{div} \vec{W}) \vec{I} + \vec{e}^0 + \vec{e}^a \quad (15)$$

où  $\Sigma = \frac{1}{3} \text{tr}(\overleftrightarrow{\sigma}_v)$  et  $\vec{e}^0 = \vec{e} - \frac{1}{3} (\text{div} \vec{W}) \vec{I}$  avec  $\vec{e} = \frac{1}{2} (\overleftrightarrow{\text{grad}} \vec{W} + \overleftrightarrow{\text{grad}} \vec{W}^T)$ , partie symétrique du tenseur des gradients de vitesses. Par ailleurs, les flux de diffusion massiques  $\vec{J}_k$  ne sont pas indépendants d'après (1) :

$$\vec{J}_f = -\vec{J}_s - \vec{J}_+ \quad (16)$$

(14) peut alors être réécrite sous la forme suivante :

$$\sigma_s = \vec{J}_q \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_+ \cdot \left[ \text{grad} \left( \frac{\mu_f - \mu_+}{T} \right) + \frac{\vec{E} \cdot z_+ F}{T M_+} \right] + \vec{J}_s \cdot \left[ \text{grad} \left( \frac{\mu_f - \mu_s}{T} \right) + \frac{\vec{E} \cdot z_- C_- F}{T \rho_s} \right] + \frac{\Sigma}{T} \text{div} \vec{W} + \frac{1}{T} \overleftrightarrow{\sigma}_v^0 : \vec{e}^0 \quad (17)$$

Cette expression permet d'identifier les flux linéairement indépendants et les forces généralisées associées :

| Flux                | $\vec{J}_q$                              | $\vec{J}_+$  | $\vec{J}_s$   | $\Sigma$                         | $\overleftrightarrow{\sigma}_v^0$ |
|---------------------|--|--|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Forces généralisées | $\text{grad} \left( \frac{1}{T} \right)$ | $\text{grad} \left( \frac{\mu_f - \mu_+}{T} \right) + \frac{z_+ F}{T M_+} \vec{E}$ | $\text{grad} \left( \frac{\mu_f - \mu_s}{T} \right) + \frac{z_- C_- F}{T \rho_s} \vec{E}$ | $\frac{1}{T} \text{div} \vec{W}$ | $\frac{1}{T} \vec{e}^0$           |

## 5 Lois de comportement

Si le système est dans un état suffisamment proche de l'équilibre, les flux sont des fonctions linéaires des forces généralisées. Le milieu étant isotrope, il ne peut, d'après le principe de Curie, y avoir de couplage entre des flux et des forces dont les ordres tensoriels diffèrent d'une unité. Les couplages entre les flux d'ordres tensoriels 0 et 2 sont a priori très faibles; nous ne considérerons dans la suite que les couplages entre flux de même ordre tensoriel.

### 5.1 Lois de comportement scalaires et tensorielles d'ordre 2

Les lois de comportement scalaire et tensorielle d'ordre 2 s'écrivent :

$$\text{tr} \overleftrightarrow{\sigma}_v = \frac{3L_{cc}}{T} \text{div} \vec{W} \quad \overleftrightarrow{\sigma}_v = \frac{L_{\sigma\sigma}}{T} \vec{e} + \frac{3L_{cc} - L_{\sigma\sigma}}{3T} (\text{div} \vec{W}) \vec{I} \quad (18)$$

où  $L_{cc}$  et  $L_{\sigma\sigma}$  sont des coefficients phénoménologiques.

Le champ de contrainte d'un solide élastique linéaire vérifie la loi de Hooke :

$$\overrightarrow{\sigma}_s = \lambda_s (\text{div} \overrightarrow{u}) \overrightarrow{I} + \eta_s \left( \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{u} + \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{u}^T \right) \quad (19)$$

où  $\lambda_s$  et  $\eta_s$  sont les coefficients de Lamé du solide et  $\overrightarrow{u}$  est le champ de déplacement. Le champ de contrainte d'un fluide newtonien incompressible s'écrit :

$$\overrightarrow{\sigma}_f = -P \overrightarrow{I} + \overrightarrow{\sigma}_{f,v} = -P \overrightarrow{I} + \eta_f \left( \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{v} + \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{v}^T \right) \quad (20)$$

où  $P$  désigne la pression du fluide et  $\eta_f$  sa viscosité dynamique. Le milieu global peut être considéré comme la superposition d'un solide élastique en proportion  $(1-\phi)$  et d'un fluide newtonien en proportion  $\phi$ . Son tenseur des contraintes peut donc s'exprimer à l'aide d'une loi de mélange :

$$\overrightarrow{\sigma} = (1-\phi) \overrightarrow{\sigma}_s + \phi \overrightarrow{\sigma}_f = \overrightarrow{\sigma}_e + \overrightarrow{\sigma}_v \quad (21)$$

avec :

$$\overrightarrow{\sigma}_e = (1-\phi) \left[ \lambda_s (\text{div} \overrightarrow{u}) \overrightarrow{I} + \eta_s \left( \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{u} + \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{u}^T \right) \right] - \phi P \overrightarrow{I} \quad \overrightarrow{\sigma}_v = \phi \eta_f \left( \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{v} + \overrightarrow{\text{grad}} \overrightarrow{v}^T \right) \quad (22)$$

L'identification de (18) et (22) fournit, en remarquant que  $\overrightarrow{v} \approx \frac{\rho}{\phi \rho_f} \overrightarrow{W}$  et en négligeant les variations spatiales de porosité ( $\overrightarrow{\text{grad}} \phi \approx \overrightarrow{0}$ ) :

$$L_{\sigma\sigma} = 2T \frac{\rho}{\rho_f} \eta_f \quad L_{cc} = \frac{2}{3} T \frac{\rho}{\rho_f} \eta_f \quad (23)$$

## 5.2 Lois de comportement vectorielles

On suppose que le système évolue de façon isotherme. Les lois de comportement vectorielles s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_+ &= \frac{L_{++}}{T} \left[ \overrightarrow{\text{grad}} (\mu_f - \mu_+) + \frac{z_+ F}{M_+} \overrightarrow{E} \right] + \frac{L_{+s}}{T} \left[ \overrightarrow{\text{grad}} (\mu_f - \mu_s) + \frac{z_- C_- F}{\rho_s} \overrightarrow{E} \right] \\ \overrightarrow{J}_s &= \frac{L_{s+}}{T} \left[ \overrightarrow{\text{grad}} (\mu_f - \mu_+) + \frac{z_+ F}{M_+} \overrightarrow{E} \right] + \frac{L_{ss}}{T} \left[ \overrightarrow{\text{grad}} (\mu_f - \mu_s) + \frac{z_- C_- F}{\rho_s} \overrightarrow{E} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

où  $L_{++}$ ,  $L_{+s}$ ,  $L_{s+}$  et  $L_{ss}$  sont des coefficients phénoménologiques. En supposant que la solution de cations dans le solvant se comporte de façon idéale, on peut écrire [6] :

$$\mu_+(T, P, x) \approx \mu_+^0(T, P) + \frac{RT}{M_+} \ln x \quad \mu_f(T, P, x) \approx \mu_f^0(T, P) - \frac{RT}{M_f} x \quad \mu_s(T, P, x) \approx \mu_s^0(T) \quad (25)$$

où  $x = \frac{CM_f}{\rho_f}$  est la fraction molaire des cations dans la solution,  $M_f$  la masse molaire du solvant et  $R$  la constante des gaz parfaits. D'où :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J}_+ &= \left[ \frac{L_{++}}{T} \left( \frac{V_f}{M_f} - \frac{V_+}{M_+} \right) + \frac{L_{+s} V_f}{TM_f} \right] \overrightarrow{\text{grad}} P - R \left[ \frac{L_{++}}{\rho_f} + \frac{L_{++}}{M_+ C} + \frac{L_{+s}}{\rho_f} \right] \overrightarrow{\text{grad}} C + \left[ \frac{L_{++} z_+}{M_+} + \frac{L_{+s} z_- C_-}{\rho_s} \right] \frac{F}{T} \overrightarrow{E} \\ \overrightarrow{J}_s &= \left[ \frac{L_{s+}}{T} \left( \frac{V_f}{M_f} - \frac{V_+}{M_+} \right) + \frac{L_{ss} V_f}{TM_f} \right] \overrightarrow{\text{grad}} P - R \left[ \frac{L_{s+}}{\rho_f} + \frac{L_{s+}}{M_+ C} + \frac{L_{ss}}{\rho_f} \right] \overrightarrow{\text{grad}} C + \left[ \frac{L_{s+} z_+}{M_+} + \frac{L_{ss} z_- C_-}{\rho_s} \right] \frac{F}{T} \overrightarrow{E} \end{aligned} \quad (26)$$

où  $V_f$  et  $V_+$  désignent les volumes molaires partiels respectifs du solvant et des cations. On vérifie que

$C \frac{M_f}{\rho_f} \approx C \frac{M_+}{\rho_f} \ll 1, \rho_s \gg M_+ C$ . et que  $V_f \approx \frac{M_f}{\rho_f}$  et on peut raisonnablement supposer que  $L_{ss} \gg L_{s+}$ ,

$L_{++} \gg L_{s+}$  et que  $V_+ M_f \approx V_f M_+$ . On en déduit :

$$\begin{aligned} \vec{C}\vec{W} \approx -D \left[ \vec{\text{grad}}C + \frac{CV_+}{RT} \left( 1 - \frac{M_+ V_f}{M_f V_+} \right) \vec{\text{grad}}P - \frac{z_+ FC}{RT} \vec{E} \right] + C\vec{W} \\ \phi(\vec{v} - \vec{V}) \approx \frac{k}{\eta_f} \left[ -\vec{\text{grad}}P - \left( \frac{L_{s+} z_+}{L_{ss} M_+} + \frac{z_- C_-}{\rho_s} \right) F \rho_f \vec{E} + RT \left( 1 + \frac{L_{s+} \rho_f}{L_{ss} M_+ C} \right) \vec{\text{grad}}C \right] \end{aligned} \quad (27)$$

où  $D = \frac{L_{++} R}{M_+^2 \phi C}$  est le coefficient de diffusion des cations dans le solvant et  $k = \frac{\eta_f \rho L_{ss}}{\rho_s \rho_f^2 (1 - \phi) T}$  la

perméabilité absolue du solide.

Dans le cas où il n'y a pas de solide ( $\phi = 0$ ),  $\vec{W} \approx \vec{v}$  et la première loi s'identifie à l'équation de Nernst-Planck généralisée. La seconde loi s'apparente à une loi de Darcy généralisée; le dernier terme, qui correspond à un déplacement du solvant sous l'action d'un gradient de concentration des cations, modélise le phénomène d'osmose observé expérimentalement.

## 6 Conclusion

Nous avons étudié le comportement d'un polymère électro-actif ionique, le Nafion. Celui-ci est saturé d'eau, ce qui provoque une dissociation totale des terminaisons ioniques et la libération de cations dans l'eau. L'ensemble est placé un champ électrique. Nous avons modélisé ce système par un milieu continu homogène isotrope formé de la superposition de trois systèmes mobiles les uns par rapport aux autres : un solide élastique poreux (le polymère), un solvant newtonien incompressible (l'eau) saturant les pores et des cations.

Nous avons écrit les équations de conservation régissant le système global et nous en avons déduit sa fonction de dissipation, puis ses lois de comportement grâce à la thermodynamique linéaire des processus irréversibles. Les coefficients phénoménologiques ont pu être déterminés en fonction des paramètres physiques du solide, du liquide et des cations.

Nous avons ainsi exprimé le tenseur des contraintes du système complet en fonction de son champ de vitesse (loi rhéologique). Nous avons également obtenu deux lois vectorielles : la première est une équation de Nernst-Planck généralisée; la seconde s'apparente à une loi de Darcy. Cette dernière loi fait clairement apparaître le phénomène d'osmose consécutif au déplacement des cations sous l'effet du champ électrique.

Il serait nécessaire d'étudier de façon plus approfondie les interactions entre les différents éléments du système, afin de mieux cerner les hypothèses faites implicitement à l'échelle microscopique en écrivant directement les lois macroscopiques. Une démarche plus correcte consisterait donc à écrire les lois valides dans chacune des phases, puis à en déduire des lois macroscopiques moyennes valables sur une échelle grande devant celle de la microstructure.

## References

- [1] H. Sahoo, T. Pavoov and S. Vancheeswaran, Current Science, vol. 81, n°7, 743-746, 2001
- [2] M Shahinpoor, Y Bar-Cohen, J O Simpson and J Smith, Smart Mater. Struct. 7, R15-R30, 1998
- [3] S. Nemat-Nasser and J. Y. Li, J. Applied Physics. 87 (7), 3321-3331, 2000
- [4] Gebel G., Diat O., Fuel Cells, 5, 261-276, 2005
- [5] De Groot S. R., Mazur P., Non-equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [6] Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B., Thermodynamique, Hermann, Paris, 2007