

TCMPE

Transferts Couplés en milieux Poreux et Environnement

R. Bennacer

Stephane POYET CEA Saclay Approche phenom. Matériaux
cimentaires

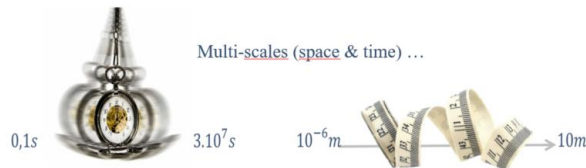
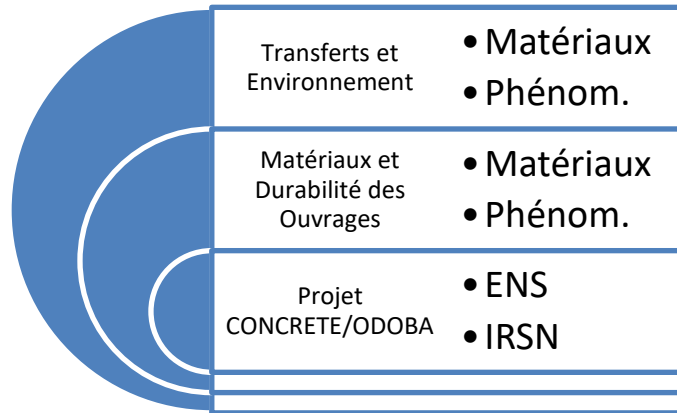
Kamila ABAHRI ENS PSa Approche phenom. Matériaux plus
perméables HT

Approche thermodynamique micro-macro
Equilibre thermodynamique
Hors Equilibre thermodynamique (Linéaire)
Hors Equilibre thermodynamique (non-Linéaire)

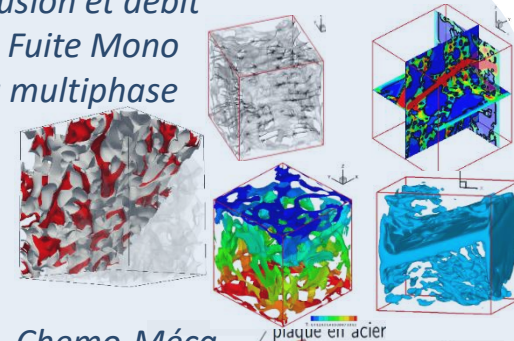


Introduction/Démarche

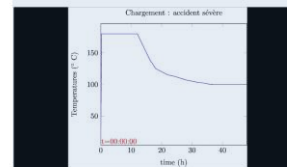
- Prédiction long terme
- Propriétés des matériaux vis à vis de la **multiphysique**
- **Physique** adéquate
- **Modèles** adéquats ; **Propriétés** ; Conditions aux (non) **Limites**



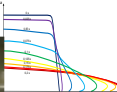
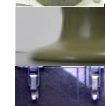
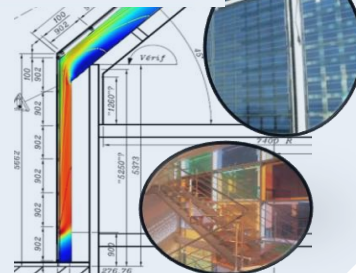
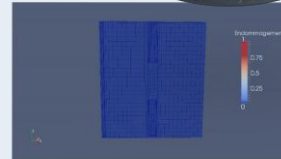
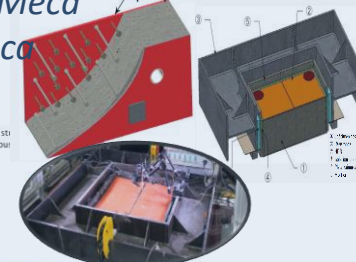
Diffusion et débit
de Fuite Mono
ou multiphase



Méca, Chemo-Méca
Thermo-Méca



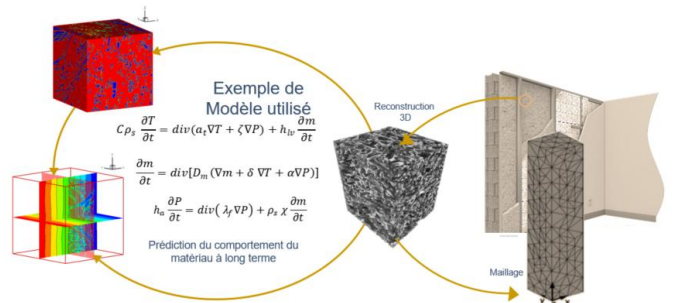
Flambement de structure



Defis :

- Prédiction long terme
- Propriétés des matériaux vis à vis de la **multiphysique**
- **Modèles** adéquats ; **Propriétés** ; Conditions aux **Limites**

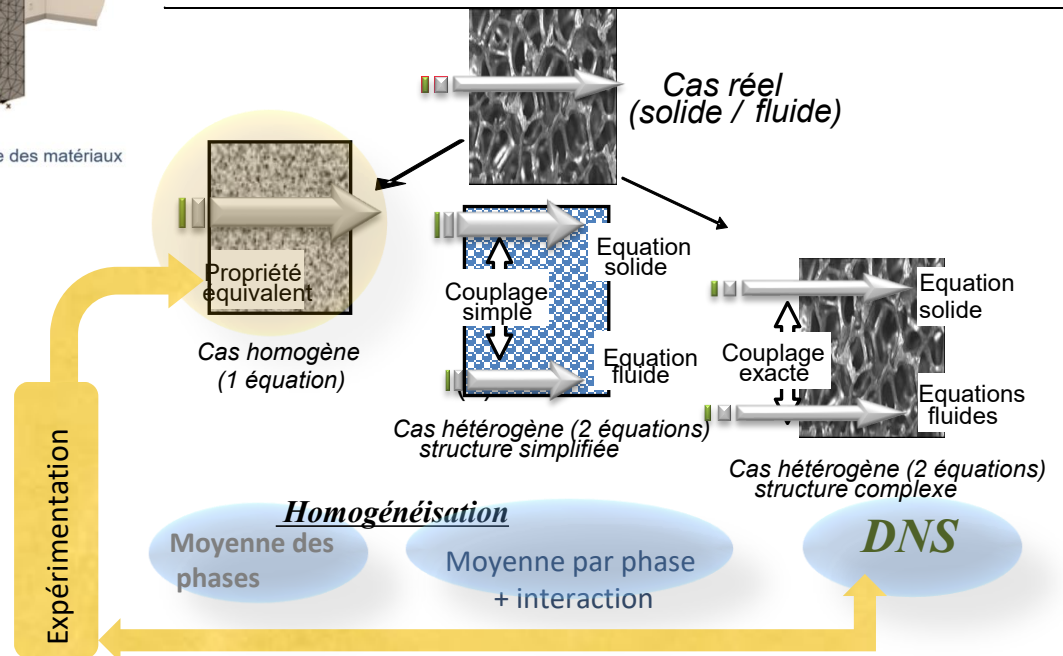
Stratégie mise en oeuvre



=> Prendre en considération le comportement microscopique des matériaux



Caractérisation micro :
structural/ Morpho et physique



Applications

Construction/Matériaux

Réduction des échanges : Isolation

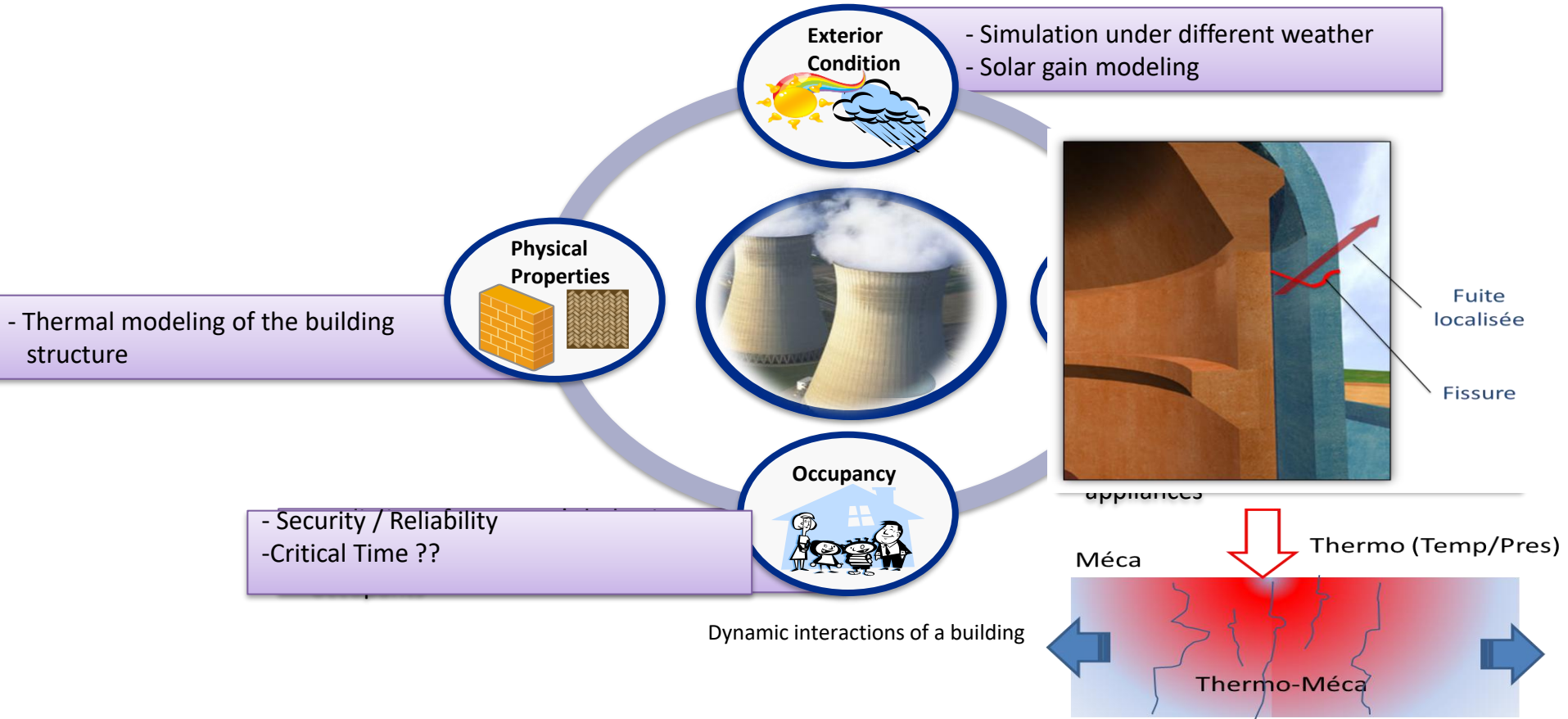
Accroissement des échanges : Echangeurs

Barrières protectrices : confinement, cloisonnement
etc...

Fuites et/ ou transferts

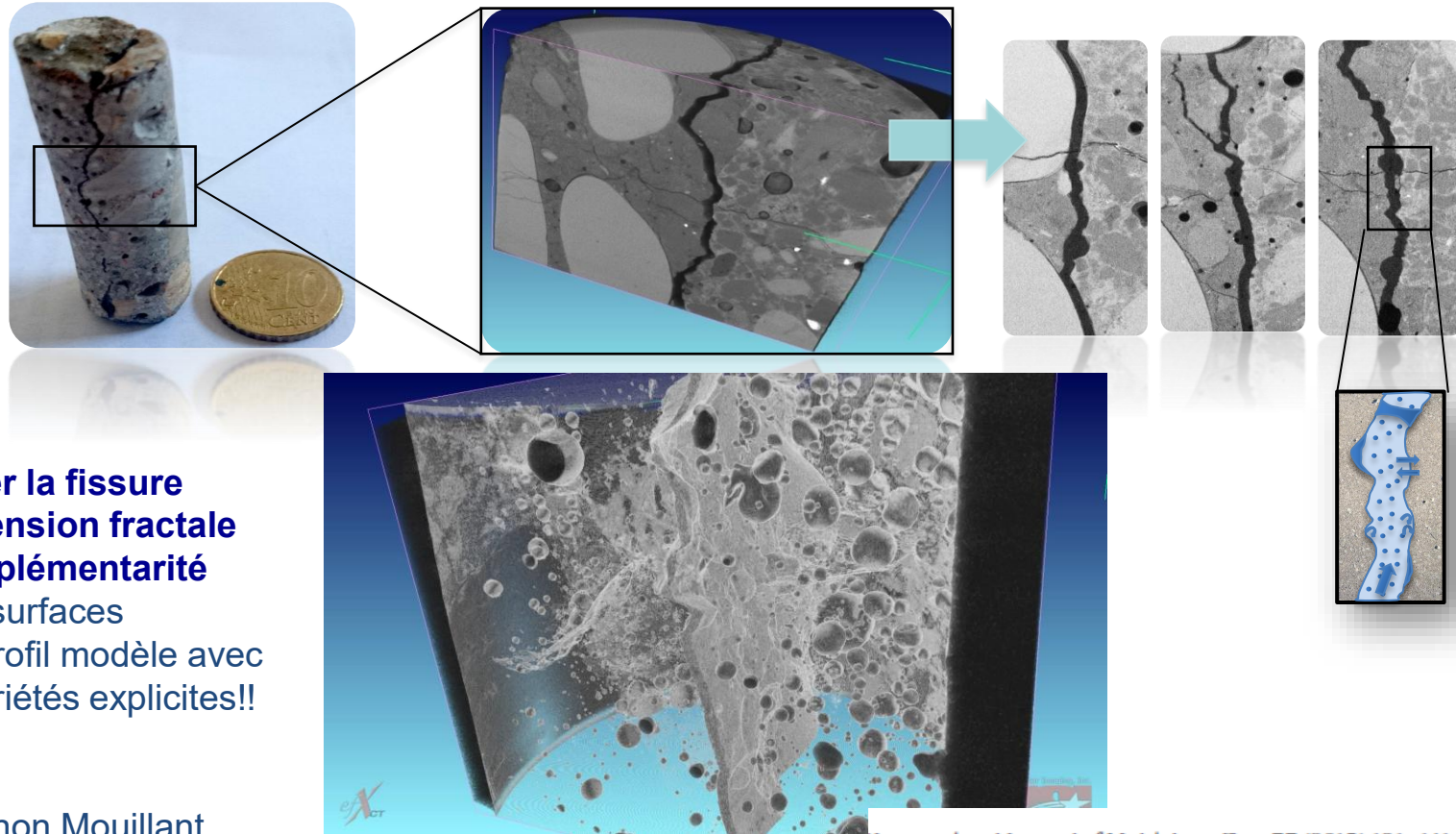
■ Problematic Issues:

- **Security/Safety : mass flow rate (multiphase flow, thermo-hyd_Mec)**



Fuites : Caractérisation géométrique et statistique de profils de fissuration

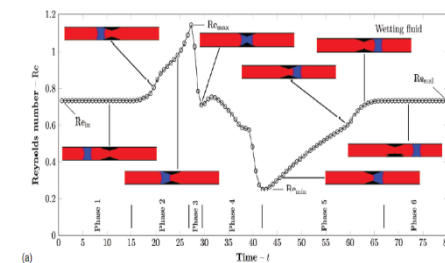
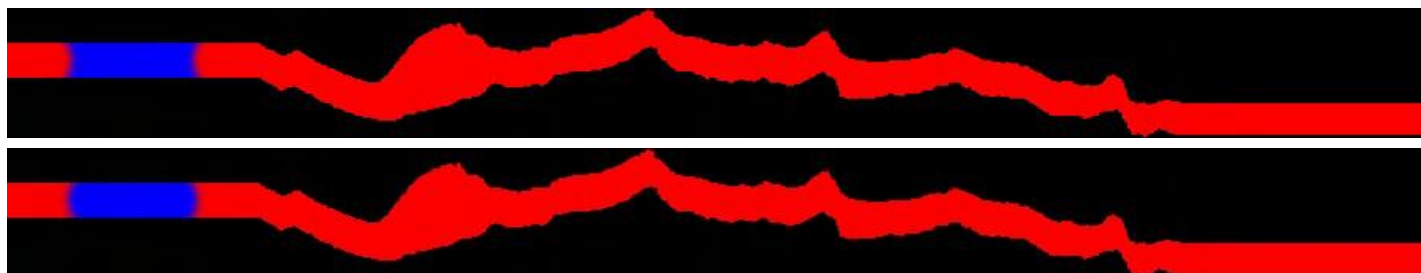
S. Leclerc, X. Jourdain, G. Rastiello ...



1. isoler la fissure
2. dimension fractale
3. complémentarité des surfaces
4. → Profil modèle avec propriétés explicites!!

Mouillant/ non Mouillant

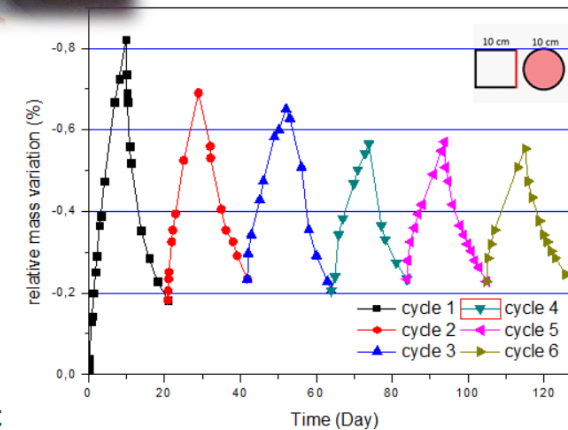
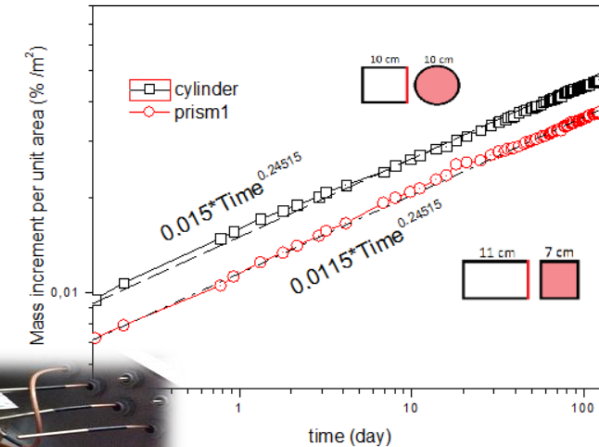
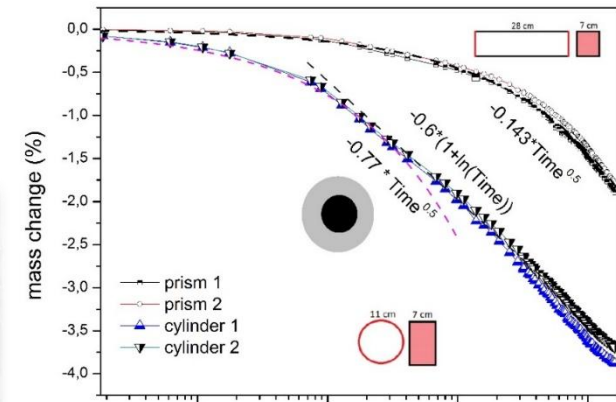
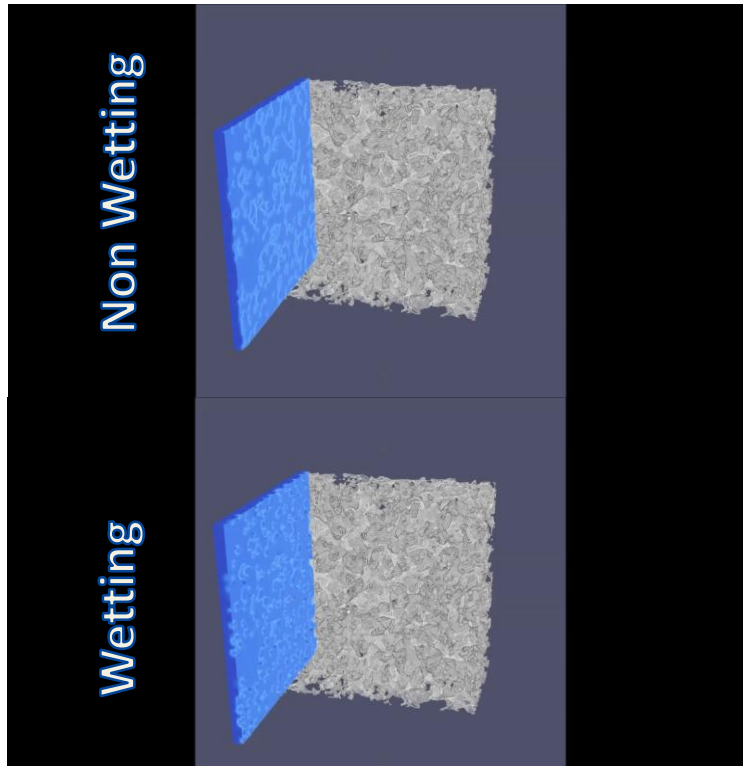
International Journal of Multiphase Flow 77 (2015) 131–141



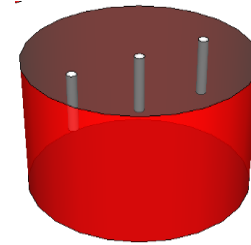
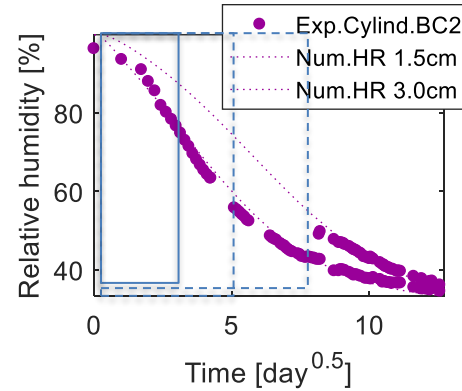
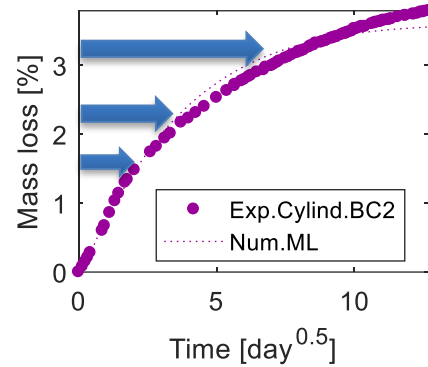
Defis :

- Prédiction long terme
- Propriétés des matériaux vis avis de la multiphysique
- Modèles adéquats

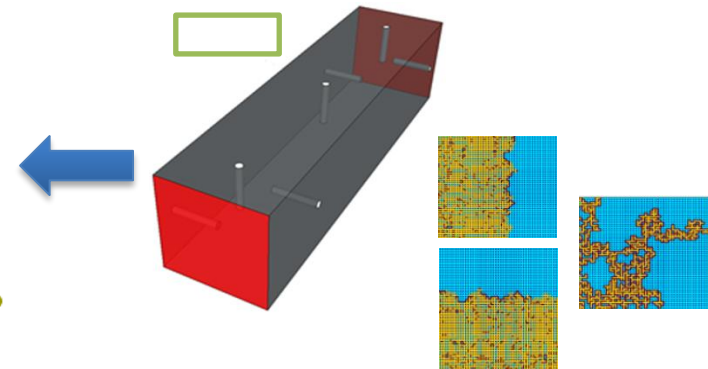
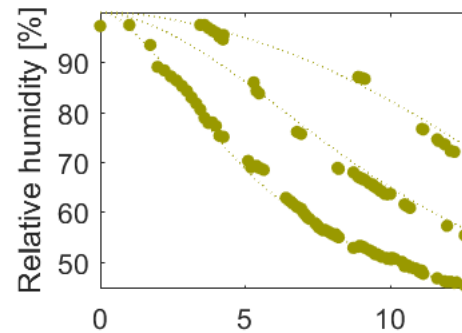
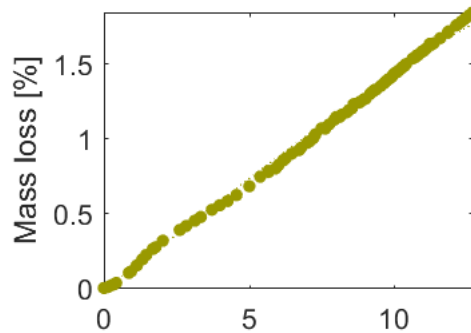
- *Drying ,*
- *Imbibition*
- *and Cyclings*



Exp./Simulation results



○	pk1 =	-2.9271997
○	pk2 =	0.55
○	K0a =	5.8355613e-21
○	amq =	2.0923365
○	bmq =	2.0250253
○	avg =	0.21133536
○	bvg =	0.18299779
●	hC =	7.6935742e-06
●	dens =	2420
●	poro =	0.138
●	K0b =	2e-21

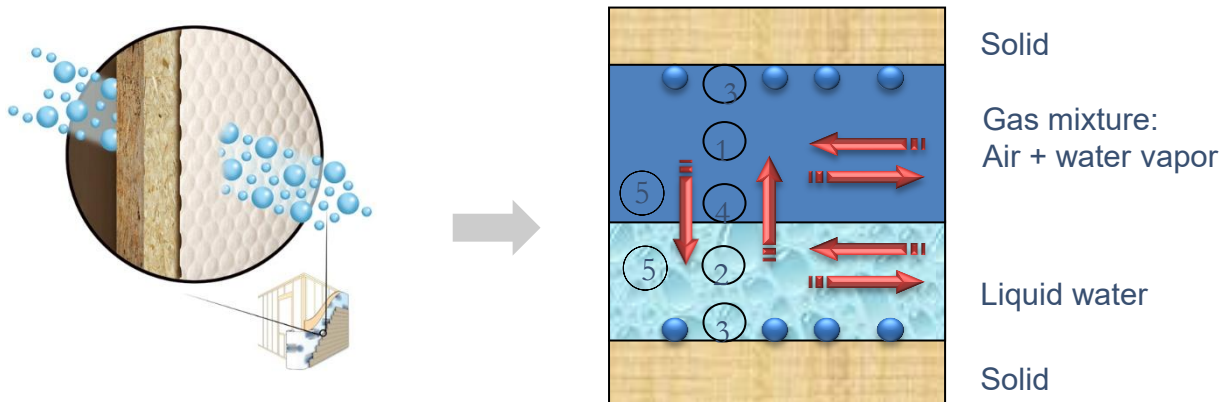


$$\rho_l \left[\Phi \frac{\partial S_l}{\partial HR} \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_l} \right) \right] \frac{\partial HR}{\partial t} = \text{div} \left[\underbrace{\left(k_{la} \frac{1}{HR} \frac{\rho_l^2 RT}{\mu_l M_v} \right)}_{(Kc)} + \underbrace{D_{eff} \frac{M_v p_{vs}}{RT}}_{(Dc)} \right] \text{grad}(HR)$$

HAM transferts dans les matériaux



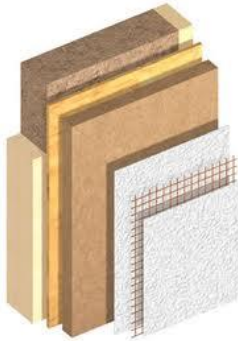
Moisture transfer inside porous media is a multi-phase and multi-component process



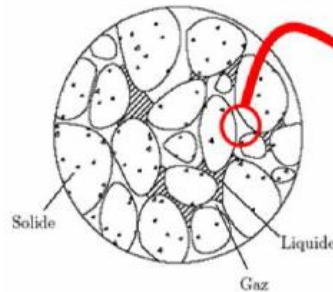
1. Water vapor diffusion
2. Liquid water motion
3. Sorption / desorption
4. Evaporation / Condensation
5. Infiltration

Stratégie mise en oeuvre

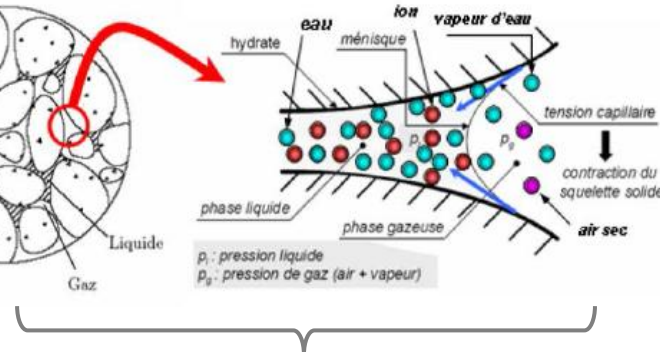
Modèle globale



Modèle local



Modèle fin



$$C\rho_s \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(a_t \nabla T + \delta_t \nabla \omega + \zeta \nabla P) + h_{lv} \rho_s \chi \frac{\partial \omega}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \text{div}[D_m (\nabla \omega + \delta \nabla T + \alpha(\omega) \nabla P)]$$

$$h_a \frac{\partial P}{\partial t} = \text{div}(\lambda_f \nabla P) + \rho_s \chi \frac{\partial \omega}{\partial t}$$

Equation ??



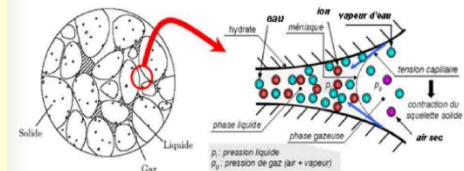
Besoin d'outils de prédiction des propriétés de modèles de simulation à plusieurs échelles....

Exemple de résultats

Approche milieu homogénéisé

$$\begin{aligned} \frac{\partial^* \rho_v^*}{\partial t} &= -\text{div}^*(\rho_v^* v_v^*) & v_l \cdot n_{ls} &= 0 & \text{Sur l'interface } \Gamma_{ls} \\ \frac{\partial^* \rho_l^*}{\partial t} &= -\text{div}^*(\rho_l^* v_l^*) & \text{avec } \rho_v v_v &= \rho_v v_g + \rho_v u_v & v_v \cdot n_{gs} &= 0 & \text{Sur l'interface } \Gamma_{gs} \\ \frac{\partial^* \rho_a^*}{\partial t} &= -\text{div}^*(j_a^*) & \left\langle \frac{\partial \rho_\eta}{\partial t} \right\rangle &= \frac{\partial \langle \rho_\eta \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{\Gamma_{\eta i}} n_{\eta i} \cdot w_{\eta i} \rho_\eta d\Gamma \end{aligned}$$

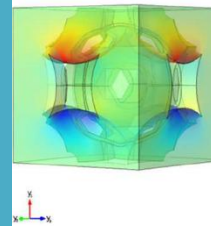
=> averaging theorem (Bear 1991) and spatial averaging theorem



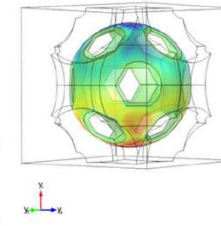
Tenseur de diffusion de la vapeur d'eau homogénéisé

$$\mathbf{D}_v^{\text{hom}} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega_g} D_v \left(I + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) dy$$

$$\begin{cases} \text{div}_y(D_v (I + \frac{\partial \chi}{\partial y})) = 0 & \text{dans } \Omega_g \\ D_v (I + \frac{\partial \chi}{\partial y}) \cdot n_{gs} = 0 & \text{sur } \Gamma_{gs} \\ D_v (I + \frac{\partial \chi}{\partial y}) \cdot n_{gl} = 0 & \text{sur } \Gamma_{gl} \end{cases}$$

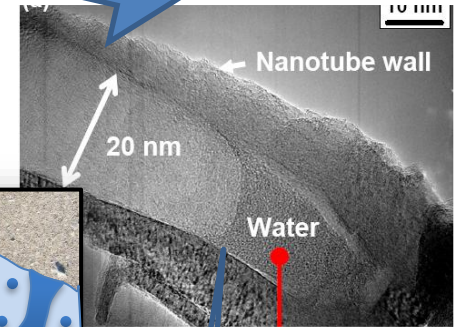
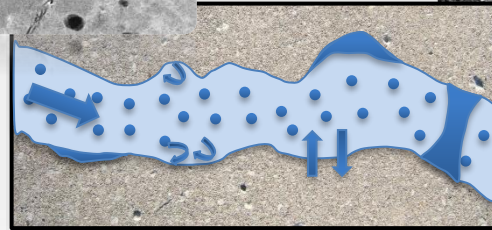
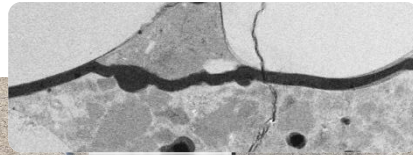


(a)



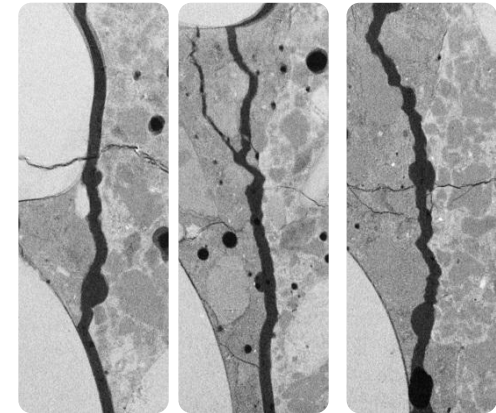
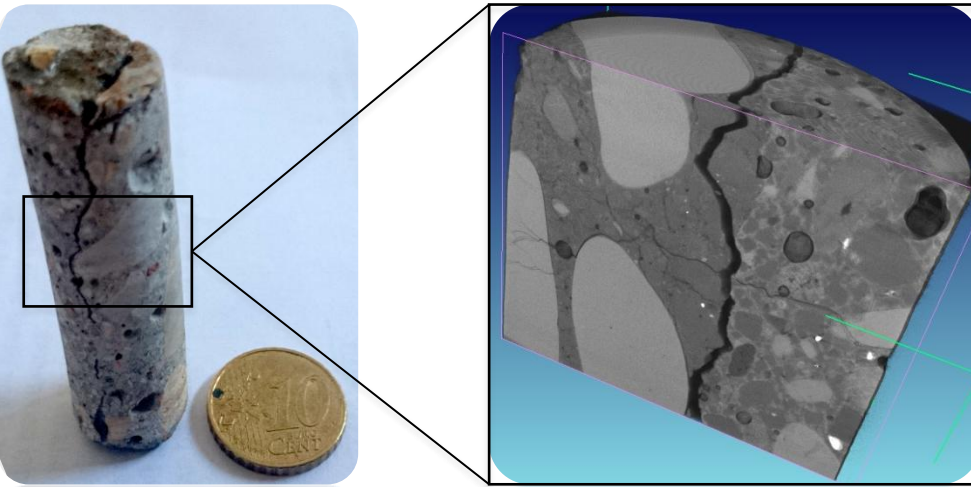
(b)

Domaine 2

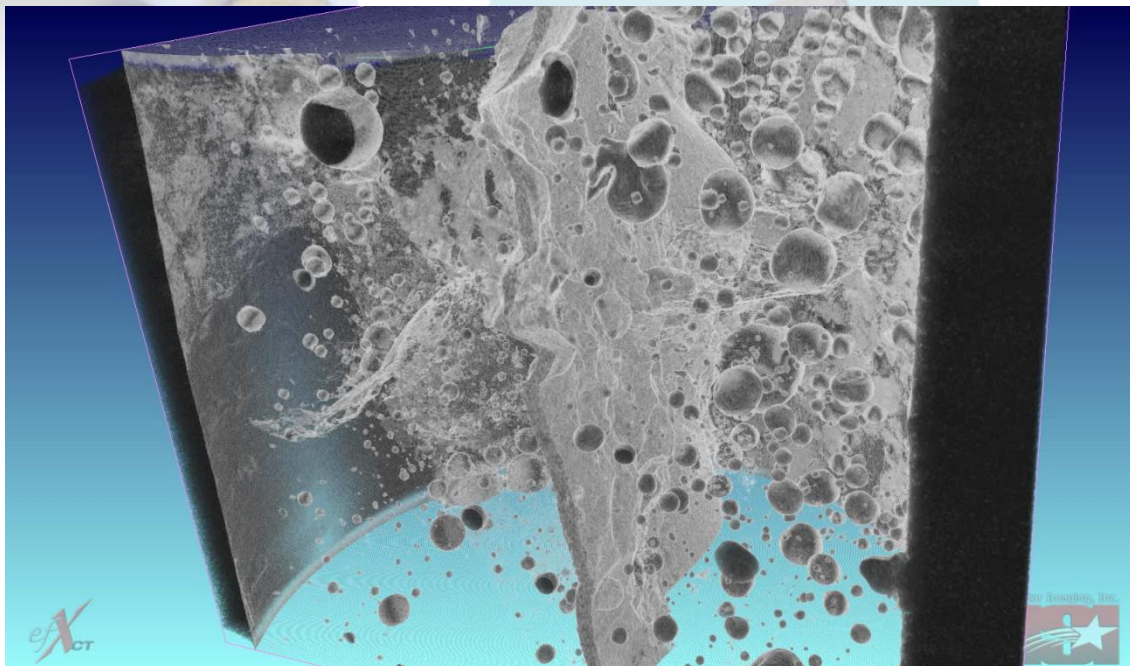


Mécanique	•déformation •fissuration
Thermique	•déformation •fissuration
Ecoulement	•fissure •Condensation/evap •pression

Caractérisation géométrique et statistique de profils de fissuration



1. isoler la fissure
2. dimension fractale
3. complémentarité
des surfaces
4. ➔ Profil modèle avec
propriétés explicites!!



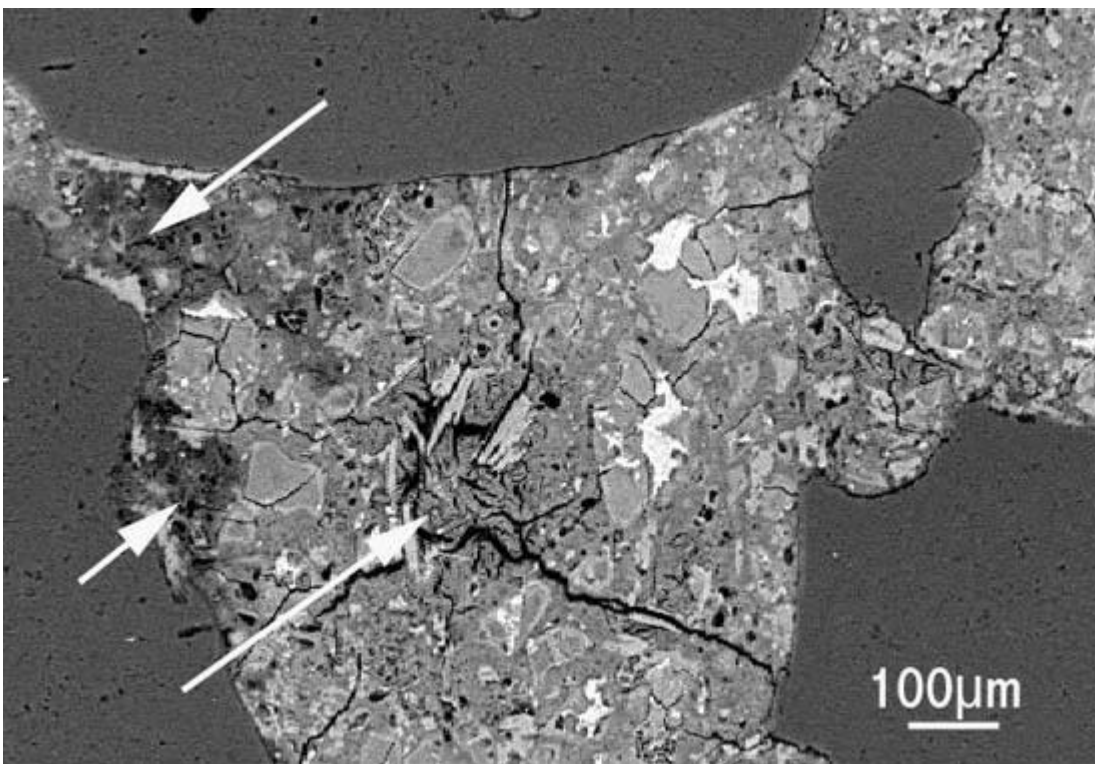
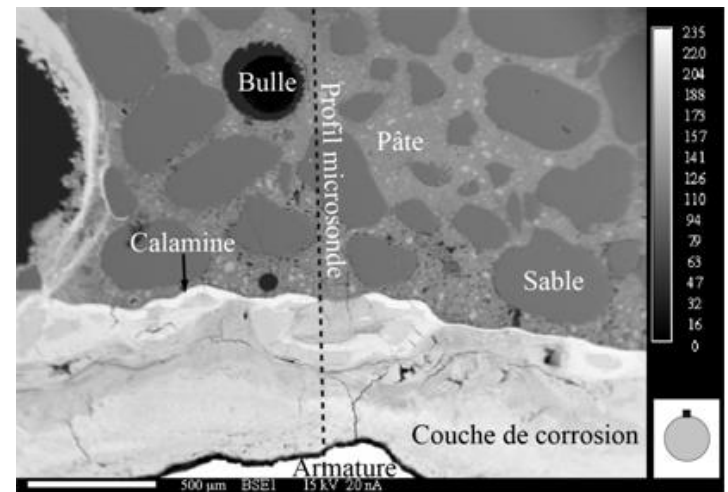
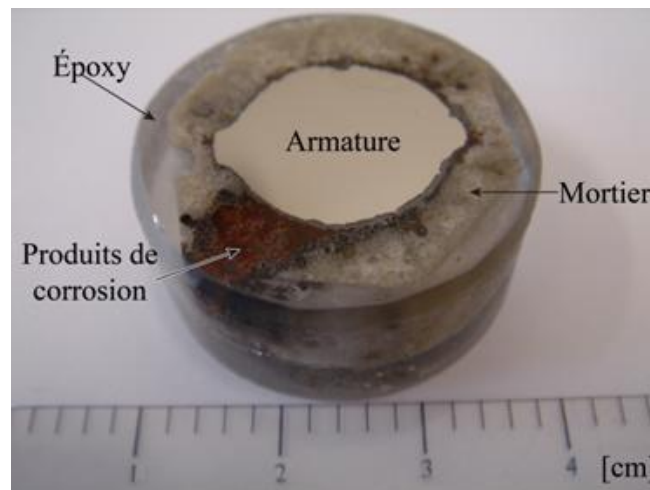
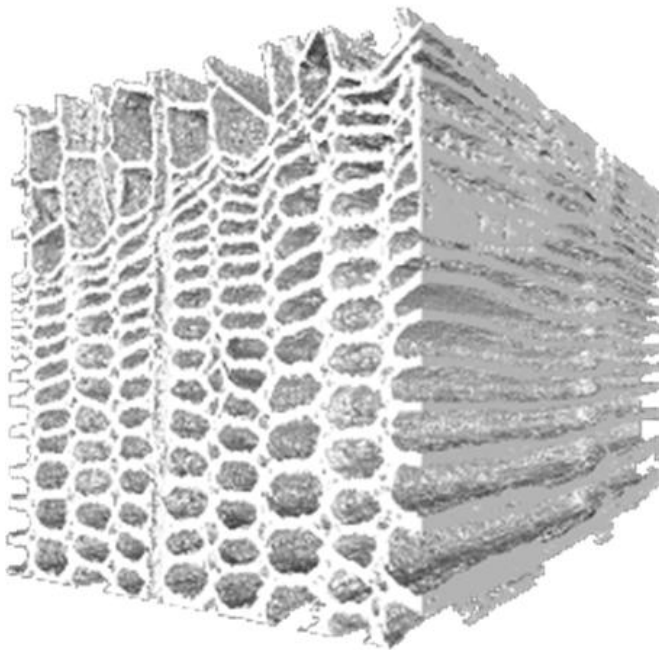
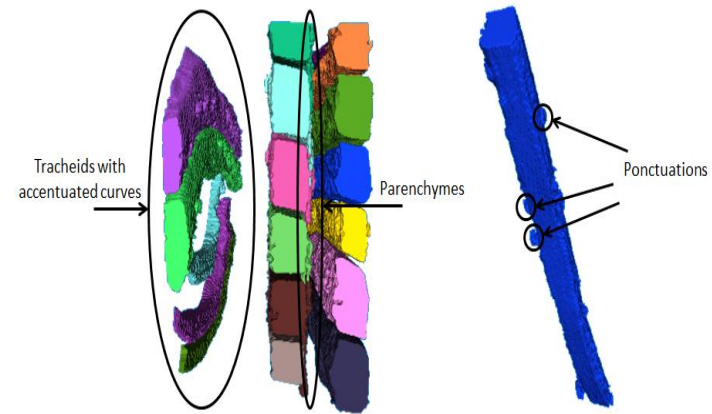


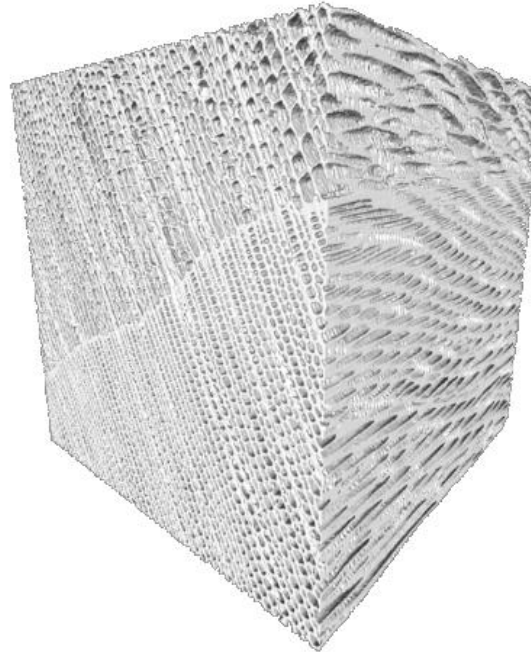
Figure Scanning electron microscope image of sulfate attack in concrete.



- Anisotropie & Hétérogénéité



Resolution: 0.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

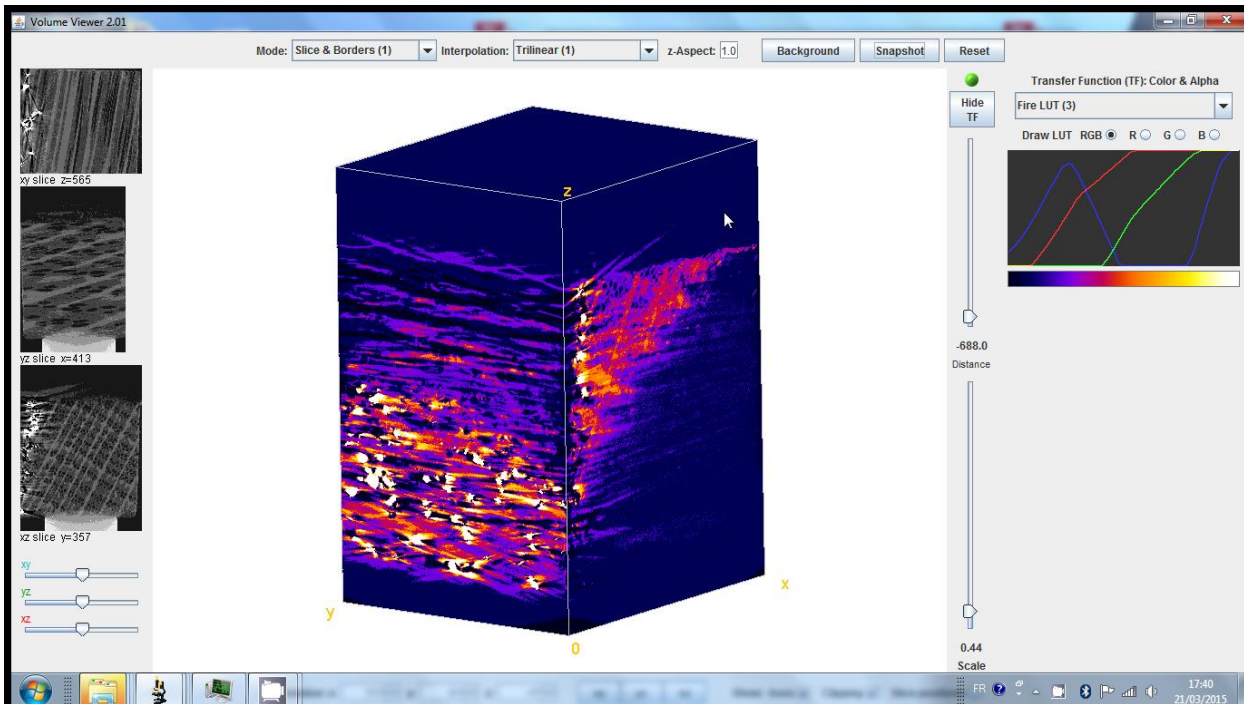
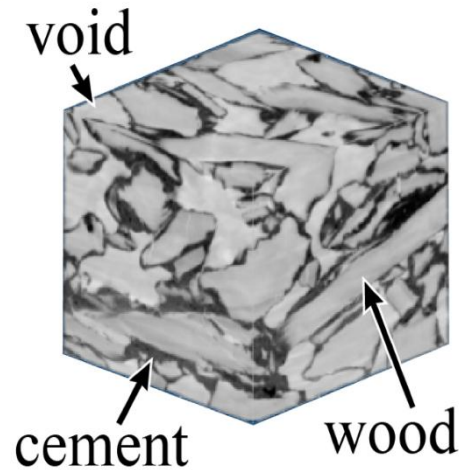
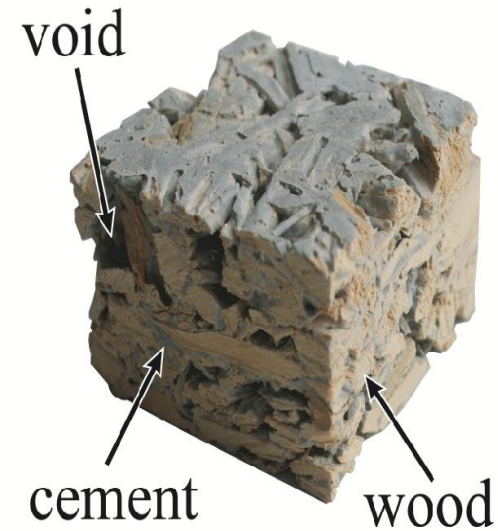
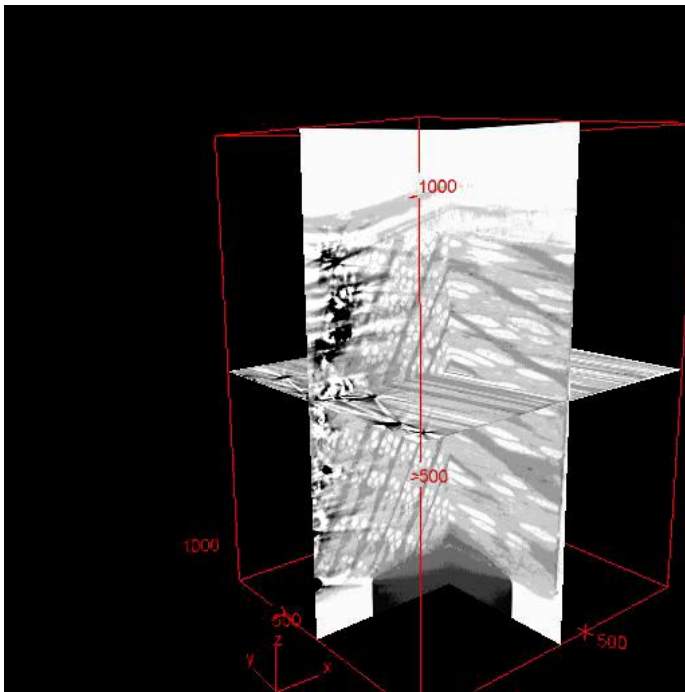


Resolution: 3.3 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

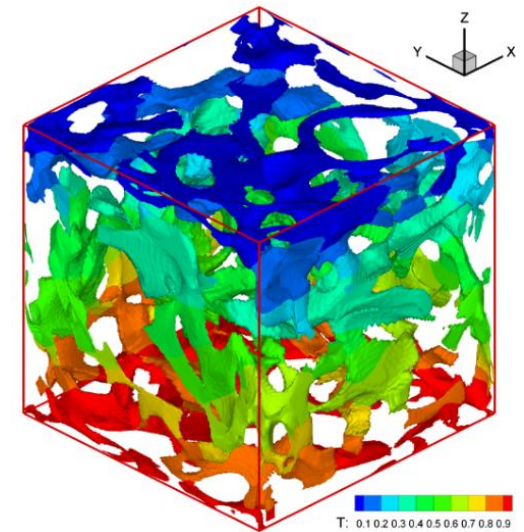
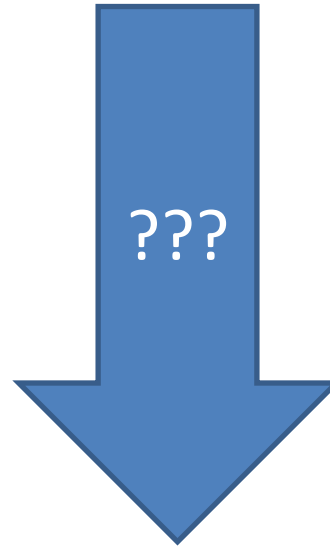
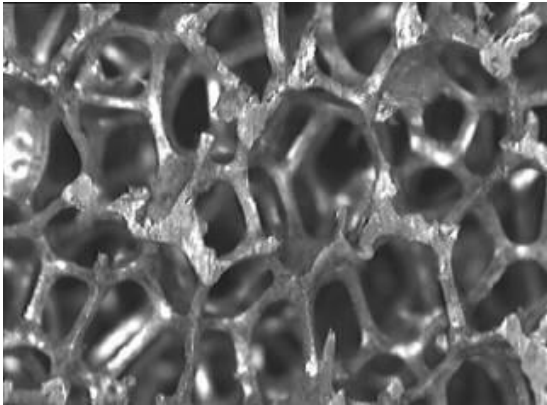
Fonctionnalisation

Bois / Ciment/Air

Inclusion

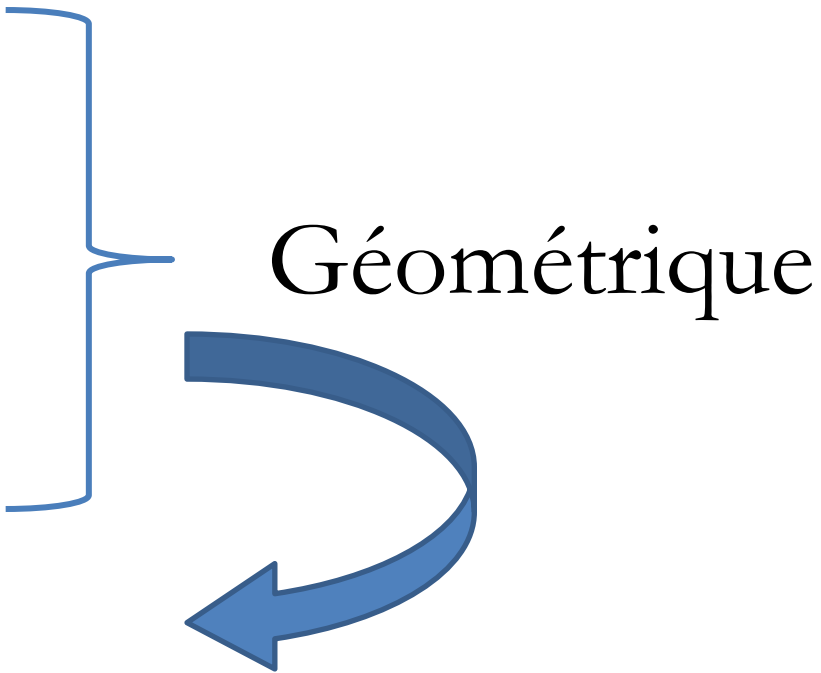


Description géométrique

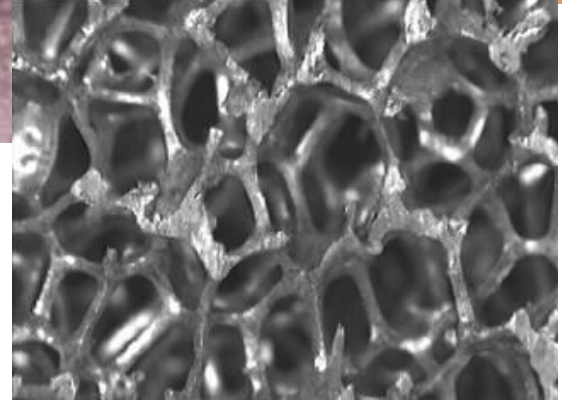


Propriétés

Description géométrique

- Porosité
 - Aire spécifique
 - Tortuosité
 - Perméabilité
 - La masse volumique apparente
- 
- The diagram features a light blue bracket on the right side of the first four list items (Porosité, Aire spécifique, Tortuosité, and Perméabilité). To the right of this bracket is the word 'Géométrie' in a black serif font. A large, thick, blue curved arrow originates from the bracket and points downwards and to the right, ending near the bottom right of the slide.

I- définition et propriétés



MILIEUX POREUX

La plupart des matériaux sont des milieux poreux au sein desquels se produisent des transports (eau, ions, particules colloïdales), des changements de phase ou des réactions chimiques.

Ces phénomènes induisent des évolutions des propriétés physiques et physicochimiques macroscopiques du milieu : perméabilité, mouillabilité, densité, conductivité, comportement mécanique, etc

I- définition et propriétés

- Ordre de grandeur et variation des propriétés
- Liens entre les différentes propriétés??
-

I-1 La Porosité

Les Milieux Poreux

Les matériaux que l'on rencontre le plus souvent dans la nature, ou les matériaux classés comme étant à base de ciment, c'est-à-dire formés (par hydratation ou autres réactions chimiques) de constituants inorganiques, sont poreux en ce sens qu'ils contiennent, autour de cristaux ou de grains, des **espaces vides** reliés (ou non) les uns aux autres.

- ⊙ Porosité connectée
- ⊙ Porosité occluse



(a) filtre en acier inoxydable :
 $\varepsilon = 0,358$, $\alpha = 6,67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$,
 structure ordonnée,
 diamètre des pores = $10 \mu\text{m}$ ([8])



(b) mèche poreuse en fibre d'acier
 inoxydable, structure désordonnée ([8])



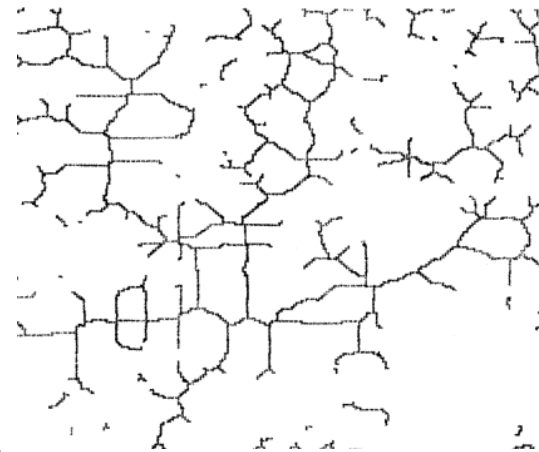
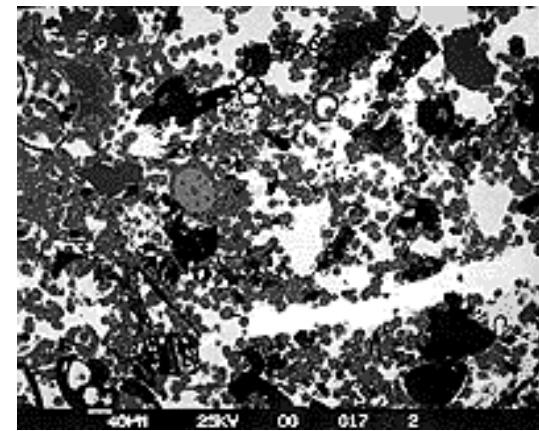
(c) sable de Fontainebleau
 (phase solide en noir et espace des pores en blanc)

substance	Porosité
Mousse (exemple polyuréthane)	0.98
Fibre de verre	0.88 - 0.93
Fil à tisser	0.68 - 0.76
Grains de silice	0.65
Poudre d'ardoise noir	0.57 - 0.66
Cuir	0.56 - 0.59
Terre	0.43 - 0.54
Sable	0.37 - 0.50
Empilement de sphères	0.36 - 0.43
Filtres à cigarettes	0.17 - 0.49
Brique	0.12 - 0.34

Qu'est ce que la Porosité ?

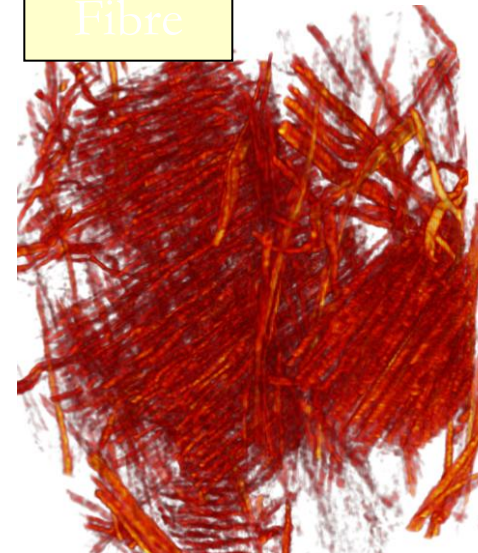
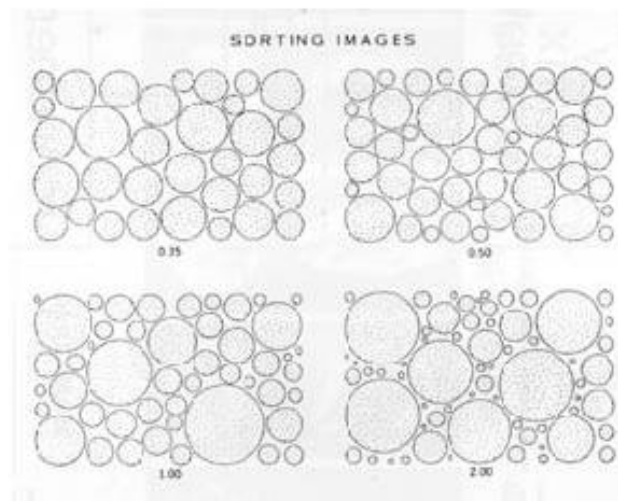
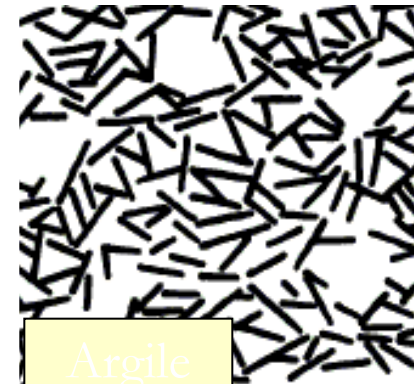
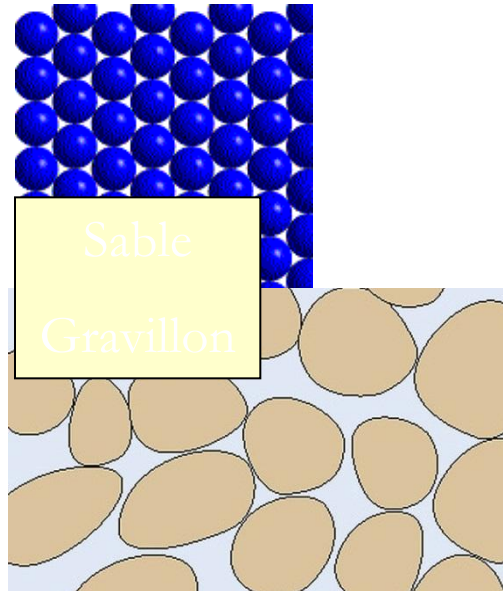
$$\varepsilon_T = \frac{V_p}{V_o} = \frac{V_p}{V_p + V_s}$$

Rayon des pores	Classe	État de l'eau
< 0,0001 mm	Microporosité	eau de rétention exclusivement
0,0001 à 2,5 mm	Porosité capillaire	eau capillaire et eau gravitaire
>2,5 mm	Macroporosité	eau gravitaire dominante



1. **Pores interconnectés** : espace continu dans le milieu poreux et participent au transport de matière dans le matériau,
2. **Pores aveugles ou bras morts** connectés uniquement par une voie. Ils peuvent donc être accessibles à un fluide extérieur mais ne participent pas au transport.
3. **Pores isolés** qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur
 - la porosité formée par les seuls vides inter communicants : **porosité ouverte**
 - la porosité formée par les vides non interconnectés : **porosité close** ou porosité vacuolaire

Variabilité spatiale et temporelle



Compacité (diamètre, distribution)

I-2 La compacité (arrangement)

Porosité e (ou notée f) Compacité = $1-e$

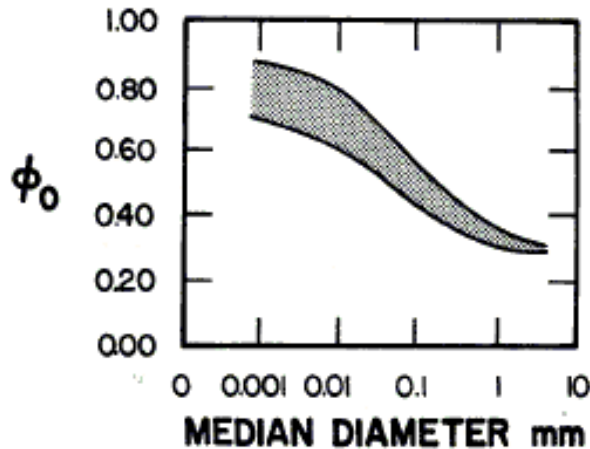
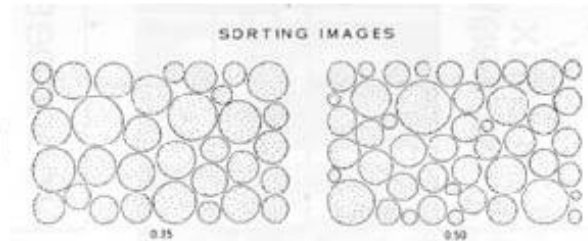


FIGURE 3-6. Initial porosity ϕ_0 as a function of grain size for terrigenous surficial sediments. The increase of porosity with decreasing median size reflects increasing proportions of clay minerals. (After Mende, 1966.)



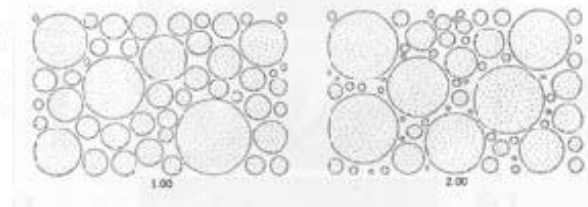
Initial (non compacté) porosité croît avec la décroissance du filtrage de taille ou d'orientation).

well sorted



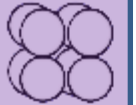
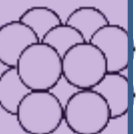
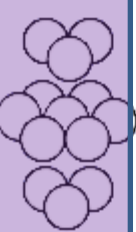
moderately sorted

poorly sorted



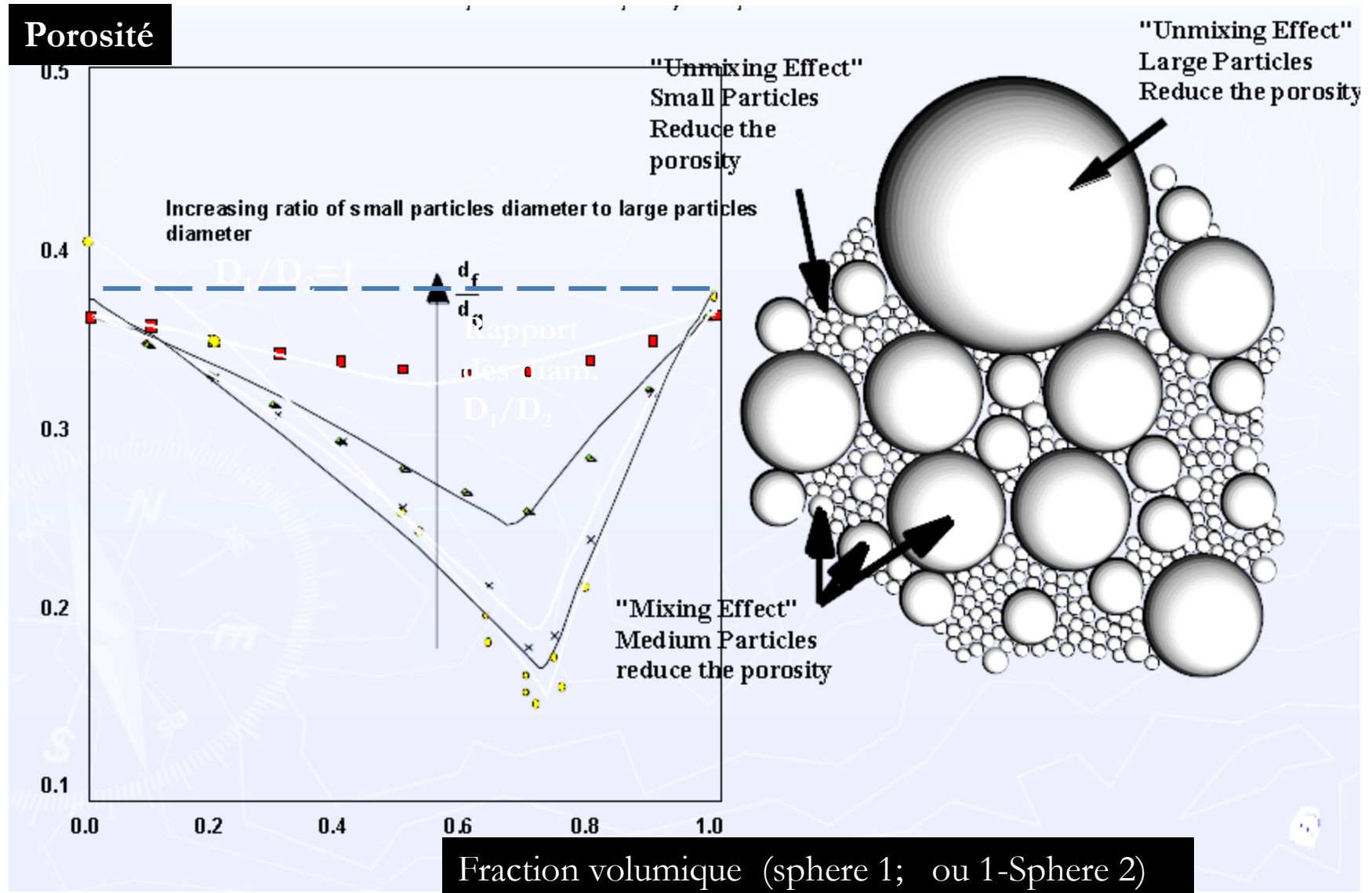
very poorly sorted

Empilement de sphères mono-dispersées

Dénomination de l'empilement		Schéma de la phase solide	Schéma de la phase poreuse	Porosité %	Points de contact par sphère	Type de vides	rayon de la sphère maximum inscriptible	rayon de la sphère maximum passant par les accès	Fraction de la porosité contenue dans la sphère maximum inscriptible
Empilements réguliers	Cubique simple			47,6	6		0,732	0,414 accès carré curviligne	43 %
	Hexagonal ou losange simple			39,6	8	2 Trigonaux	0,528	0,414 et 0,155 accès triangulaire curviligne	45 %
	Hexagonal compact ou tétraédrique			25,9	12	2 tétraédriques + 1 octaédrique	0,225 0,414	0,155	27 %
Empilement dense quelconque de sphères dures isogranulaires				36	9 en moyenne	au moins 5 types principaux	0,29 rayon le plus fréquent		

Empilement de sphères polydispersées

Cas bidispersé avec diamètre D_1 et D_2



Empilement de sphères polydispersées

Compacité d'un empilement polydisperse de sphères

Compacité d'un empilement bidisperse

$$\phi_i^T = \frac{\phi_i}{1 - \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_{ij}}\right) \frac{X_i}{X_{ij}}}$$

X fraction volumique de
particules de catégorie i

Compacité d'un empilement tridisperse

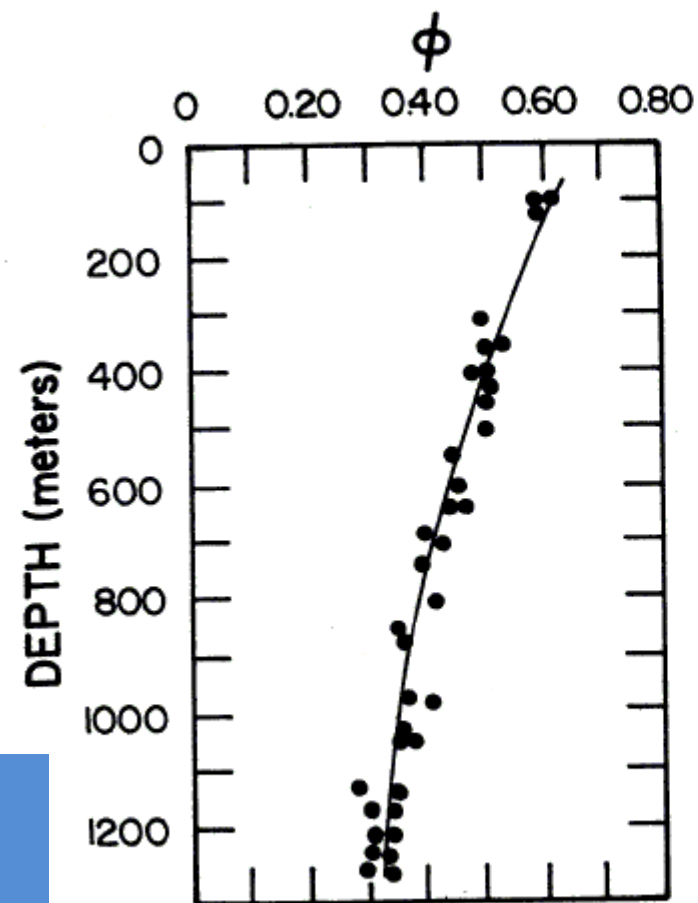
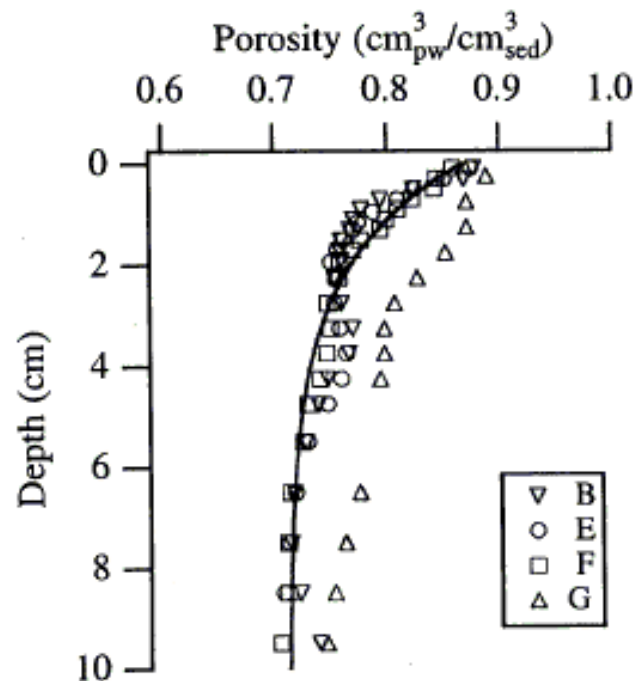
$$\phi_i^T = \frac{\phi_i}{1 - \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_{ij}}\right) \frac{X_i}{X_{ij}} - \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_{ik}}\right) \frac{X_k}{X_{ik}}}$$

Compacité d'un empilement de N tailles de particules

$$\phi_i^T = \frac{\phi_i}{1 - \sum_{j=1}^N \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_{ij}}\right) \frac{X_j}{X_{ij}}}$$

Sol hétérogène :

Compaction - vertical compression due to weight of overlying sediments



L'écoulement d'eau entraîne les sédiments et engendre une accumulation linéaire en profondeur

Similitudes avec le problème de diffusion : lixiviation (au lieu du dépôt on a augmentation de la porosité par dissolution des constituants)

Béton 'évolution porosité et diamètres des pores' au cours du temps (milieu réactif)

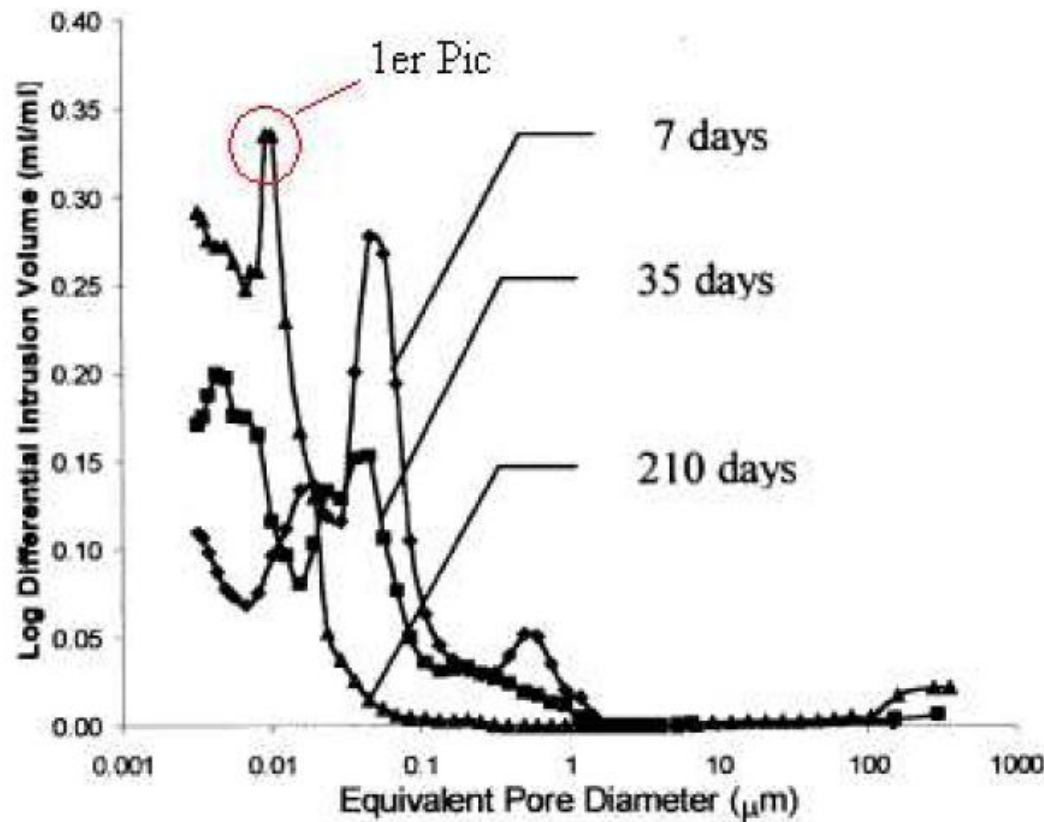


Figure 5.1 — Courbe logarithmique de porosimétrie d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0.4$ tirée des travaux de Cui et Cahyadi [Cui and Cahyadi, 2001].

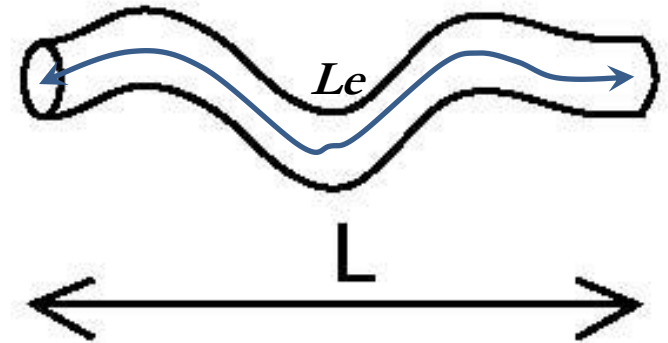
I-3 La Tortuosité

Ce modèle permet de corriger l'approximation de canaux rectilignes fait jusque là.

La *tortuosité* est définie comme le rapport entre ces deux longueurs :

$$\tau = L_e / L .$$

On peut aisément critiquer le fait que les canaux décrivant la porosité sont tous de la même taille, c'est sa principale limite.



$$\tau = \left(\frac{L_e}{L} \right)^2$$

I-4 Aire spécifique

$$\alpha_s = \frac{A_{sf}}{V_T}$$

- Interface
- Adsorption
- Taille (nano..)
-

2-Loi de Darcy & perméabilité

(quantité de mvt)

Phénomènes physiques Cause → Effet

Force Flux	chaleur (Température)	eau (Pression)	soluté (Concentration)	vapeur (Pression)
chaleur	Loi de Fourier	Filtration thermique	Effet-Duffour	
eau	Thermo-osmose	Loi de Darcy	Osmose chimique	
soluté	Effet Soret	Ultrafiltration	Loi de Fick	
vapeur	Thermo-diffusion			Loi de Fick

Tableau 1-2: couplage thermodynamique [1]

On focalisera sur les transferts :

Quantité de mouvement (écoulement)

Flux de chaleur 'Energie'

Flux de masse 'diffusion espèce chimique ou gaz'

2-1 Loi de Darcy (quantité de mvt)

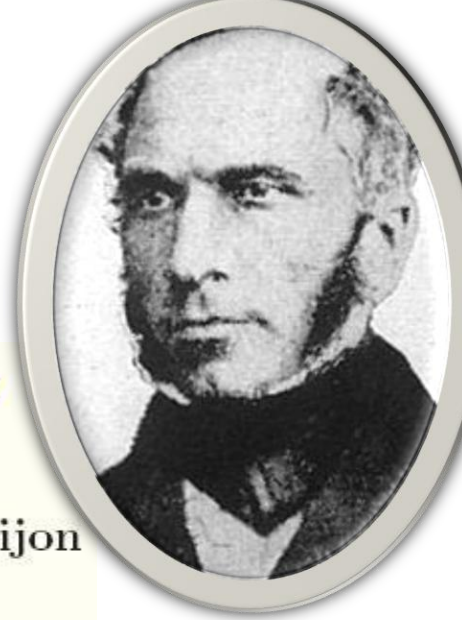
- La perméabilité c'est la capacité d'un matériau à être traverser par un fluide.
- Elle s'exprime (quantification) au moyen de la relation de DARCY
- On peut par exemple la déterminer par deux méthodes différentes (phénoménologique / caractérisation).

$$Q = -K \frac{A}{\mu} \frac{dP}{dz}$$

C'est la conséquence de $Re < 1$ (au niveau du capillaire D_{pore})

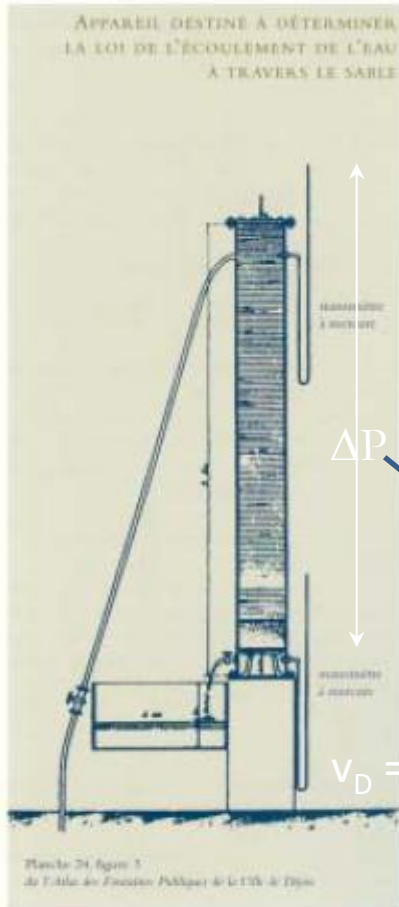
Inertie négligée et donc essentiellement fonction de l'effet viscosité(???) Stokes.
Contrôlée par la surface spécifique, taille des pores/capillaire et complexité géométrique

Loi de Darcy

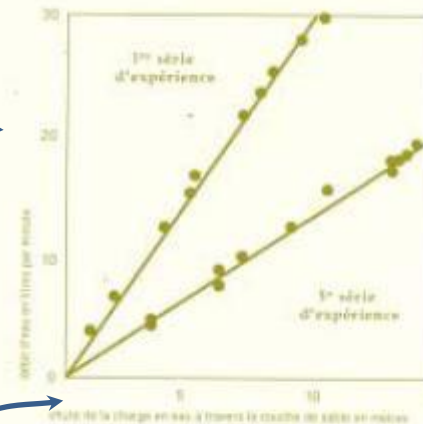


L'expérience de Darcy

Les Fontaines publiques de la ville de Dijon
Appendice D, 1856.



GRAPHIQUE EXTRAIT DES TABLES DE
DARCY SUR SES EXPÉRIENCES DU
29 OCTOBRE AU 2 NOVEMBRE 1855
ET EN FÉVRIER 1856.



Il montre la relation linéaire
entre la vitesse du flux
et la différence de charge en eau.

$$v_D = -\frac{K}{\mu_f} \cdot \nabla \hat{p}_f$$

v_D Vitesse Darcienne
 v_f Vitesse filtration

Avec $\nabla \hat{p}_f = \Delta p_f / x$

Conséquence $Re \ll 1$ Stokes

K

Matériau	Porosité ε	Perméabilité [cm ²]	Surface Spécifique [cm ⁻¹]
Tas de Fibre végétal.	0,56 à 0,66	1,1 10 ⁻⁵	7 10 ³ à 8,9 10 ³
Brique	0,12 à 0,34	4,8 10 ⁻¹¹ à 1,2 10 ⁻⁹	
Ardoise (en poudre)		4,9 10 ⁻¹⁰ à 4,4 10 ⁻⁹	
Filtre	0,17 à 0,49		
Charbon	0,02 à 0,12		
Béton	0,02 à 0,07		
Béton (bitumineux)		1,0 10 ⁻⁹ à 2,3 10 ⁻⁷	
Cuivre en poudre	0,09 à 0,34	3,3 10 ⁻⁶ à 1,53 10 ⁻⁵	
Planche de liège		2,4 10 ⁻⁷ à 5,1 10 ⁻⁷	
Fibre de verre	0,88 à 0,93		560 à 770
Cheveux	0,95 à 0,99		
Cuir	0,56 à 0,59	9,5 10 ⁻¹⁰ à 1,2 10 ⁻⁹	1,2 10 ⁴ à 1,6 10 ⁴
Calcaire (dolomite)	0,04 à 0,10	2 10 ⁻¹¹ à 4,5 10 ⁻¹⁰	
Sable	0,37 à 0,50	2 10 ⁻⁷ à 1,8 10 ⁻⁶	150 à 220
Grès	0,08 à 0,38	5 10 ⁻¹² à 3 10 ⁻⁸	



$Re > 1 ???$

Propriétés géométriques des milieux poreux et leurs caractérisation .

- Loi de Darcy
- Modèles de perméabilité :
 - Réseau de capillaires parallèles
 - Modèle de Saffman
 - Modèle des canaux tortueux
 - Canaux à section variable
 - Modèle de Carman-Kozeny
 - Limite de ces modèles

2-2 Mesure de la perméabilité

La perméabilité au gaz

- l'essai au perméamètre de Cembureau

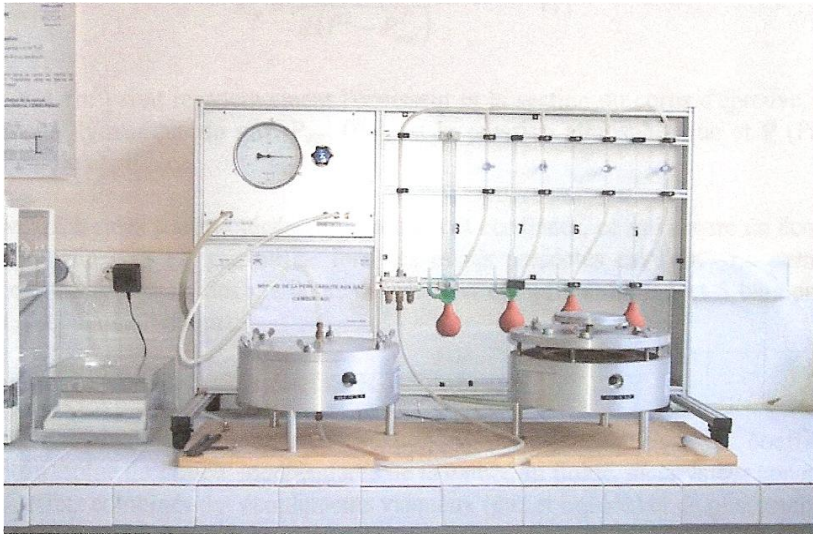


Figure 3 : Une vue d'ensemble du perméamètre Cembureau



Figure 4 : Une éprouvette et une cellule

- permet de déterminer la perméabilité apparente

$$K_a = \frac{2.Q.P_{atm}.L.\mu}{A.(P^2 - P_{atm}^2)}$$

L (m) : épaisseur échantillon

A (m²) : section échantillon

μ (Pa.s) : viscosité dynamique du gaz

P_{atm} (Pa) : pression atmosphérique

P (Pa) : pression d'entrée appliquée

Avantage :

faible viscosité et donc moindre surpression pour un débit donné

Inconvénient :

compressibilité du gaz qui ne permet pas vitesse débit massique explicite

- On peut aussi déterminer la perméabilité intrinsèque selon Klinkenberg
(effet de compressibilité)

$$K = K_{\text{int}} \left(1 + \frac{\beta}{P_{\text{moy}}} \right)$$

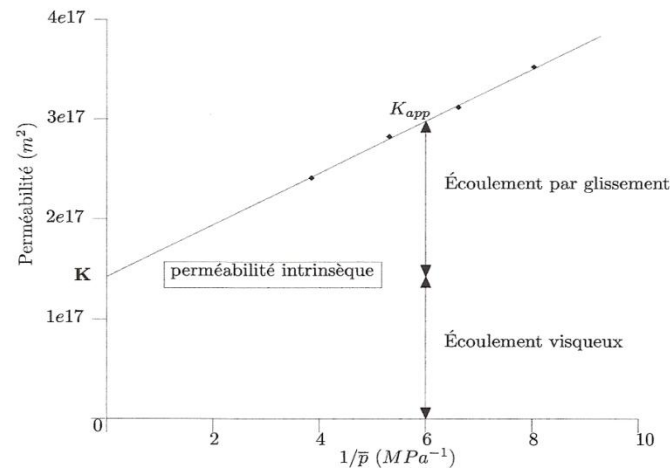


FIG. 3.9 – Exemple et interprétation d'un graphe obtenu à partir des mesures expérimentales de perméabilité selon l'approche de Klinkenberg

K_{int} (m²) : perméabilité intrinsèque

P_{moy} (Pa) : pression moyenne d'essai

β : constante de klinkenberg

La perméabilité a l'eau

- Consiste a saturer en eau une éprouvette et appliquer une pression croissante et mesurer la quantité d'eau traversé



- Calcul de la perméabilité à l'eau

Relation de KATZ et THOMPSON

$$K = \frac{d_c^2 D_{Ch,sat}}{122 D_{Ch}}$$

Dc : diamètre de pores critique = diamètre mini des pores qui sont connectés = point d'inflexion de la courbe d'intrusion de mercure

Dch : coefficient de diffusion des ions chlorures

Dch,sat : coefficient de diffusion des ions chlorures en milieu saturé

Avantage :

incompressibilité

Inconvenient :

Forte viscosité et donc forte surpression → risque fracturation/fissuration

2-3 Perméabilité-Porosité

■ Porosité

(perméabilité au mercure)

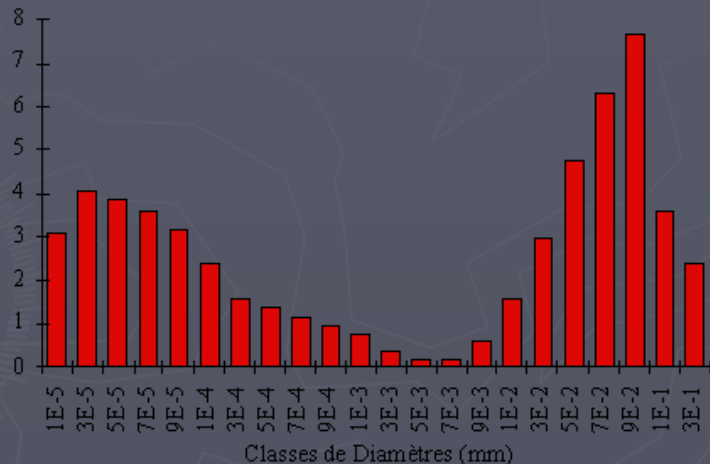
Loi de Laplace

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

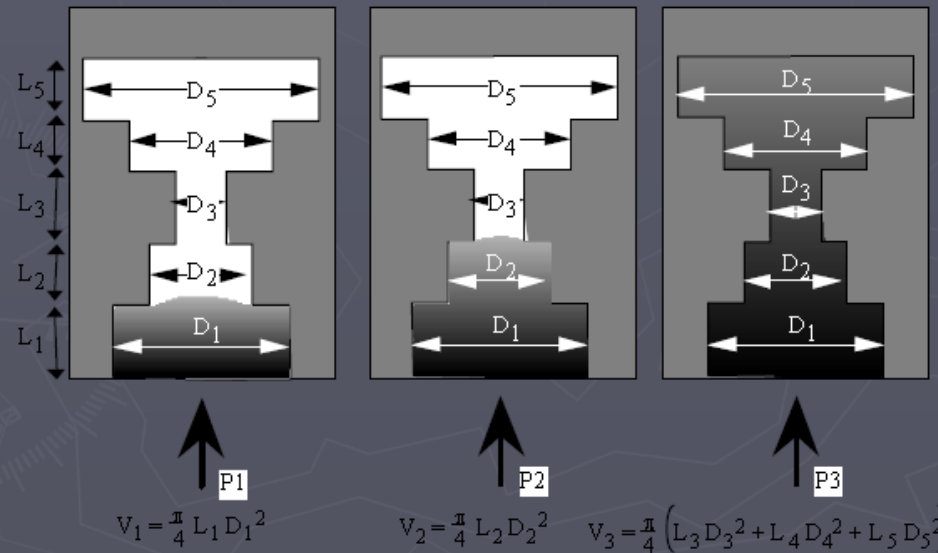
où r_1 et r_2 sont les deux rayons de courbure principaux de la surface au point considérés. Il sont égaux à r dans le cas de calotte sphérique.

Porosité (%)



Porosimétrie d'invasion

La technique de mesure consiste à placer un échantillon préalablement dessaturé sous vide dans une enceinte puis à forcer son imbibition par le mercure en faisant croître la pression. Le volume de mercure entrant dans l'enceinte pour une pression donnée correspond au volume des pores envahis. Les effets capillaires ne permettent l'entrée du mercure que lorsque l'on "crève" le ménisque, la pression d'injection peut donc être reliée directement au diamètre d'entrée des pores. En augmentant la pression par paliers successifs, on suppose l'invasion de pores de diamètres de plus en plus petits.



Accès à la distribution

Risque de fracturation (pression-tension de surface/rayon capillaire)

Permeabilité : interconnection des pores, tailles, tortuosité etc..

Relation entre perméabilité et diffusivité massique

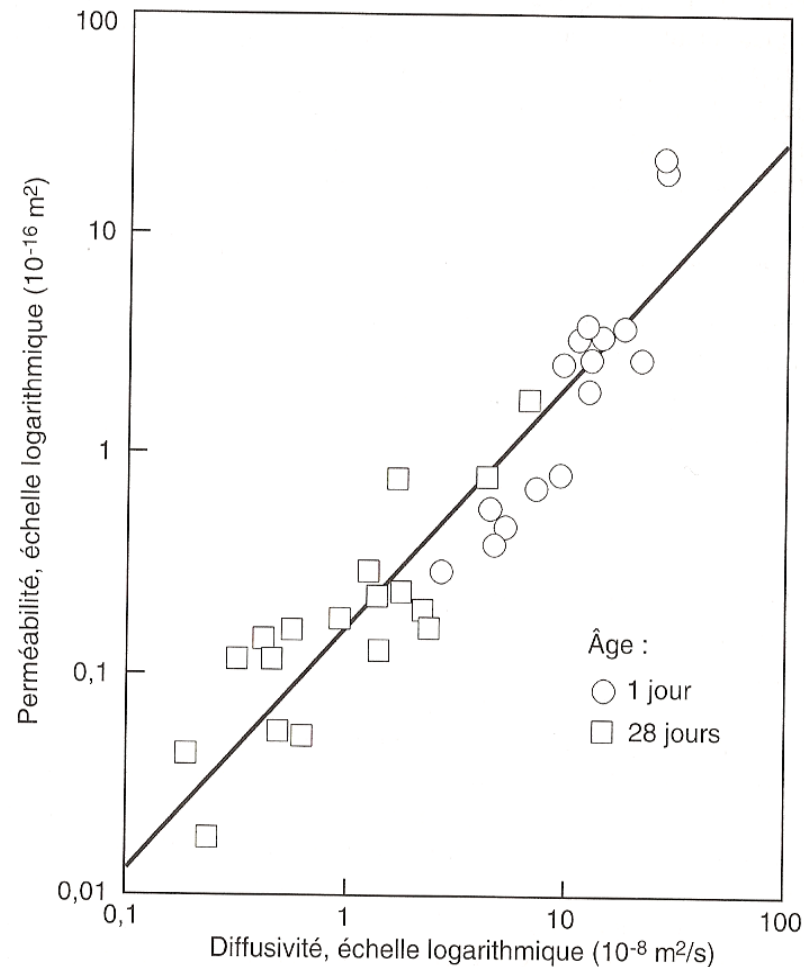


Figure 10.5. Relation entre la perméabilité intrinsèque et la diffusivité du béton^{10.52}

Relations porosité-perméabilité

Milieux poreux non consolidé constitué d'éléments identiques de géométrie simple

En considérant l'écoulement unidirectionnel d'un fluide incompressible

La relation de Kozeny-Carman

$$K = \frac{d^2 \varepsilon^3}{A (1 - \varepsilon)^2}$$

La relation d'Ergun

$$K = \frac{d^2 \varepsilon^3}{150 (1 - \varepsilon)^2}$$

Relation entre perméabilité et porosité : Ergun ou Kozeny

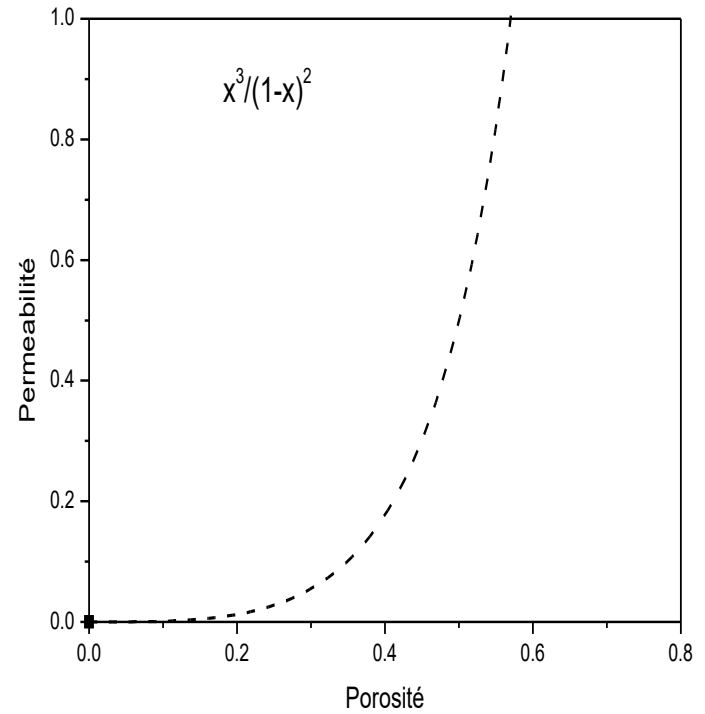
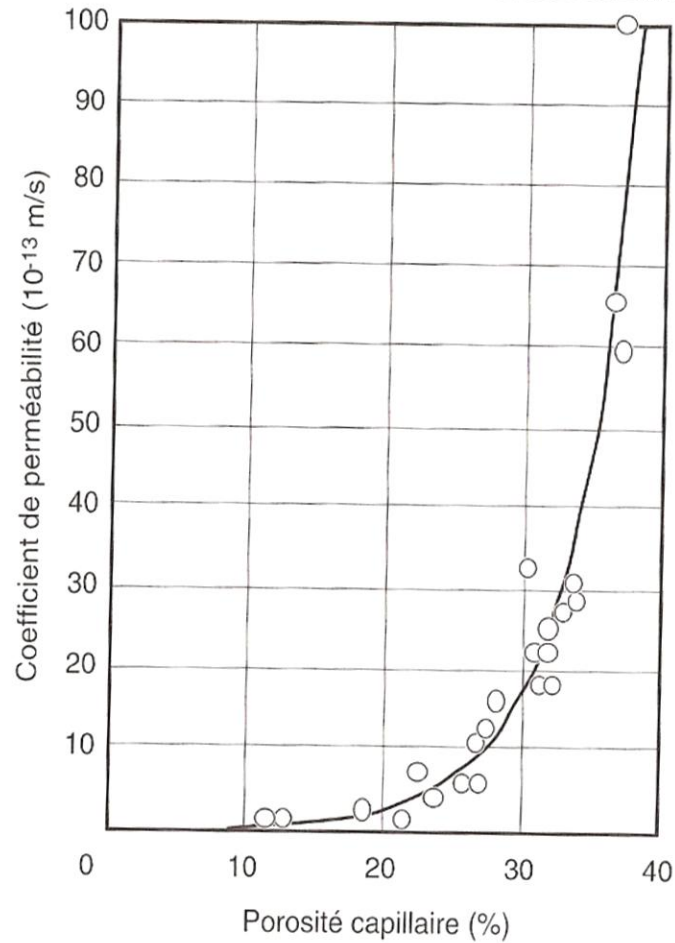
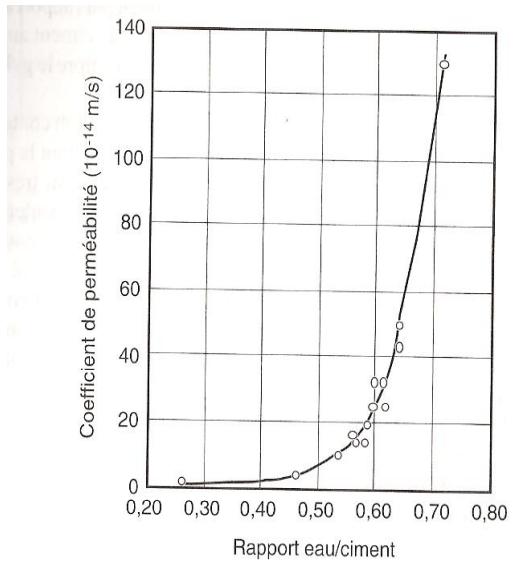


Figure 10.2. Relation entre la perméabilité et la porosité

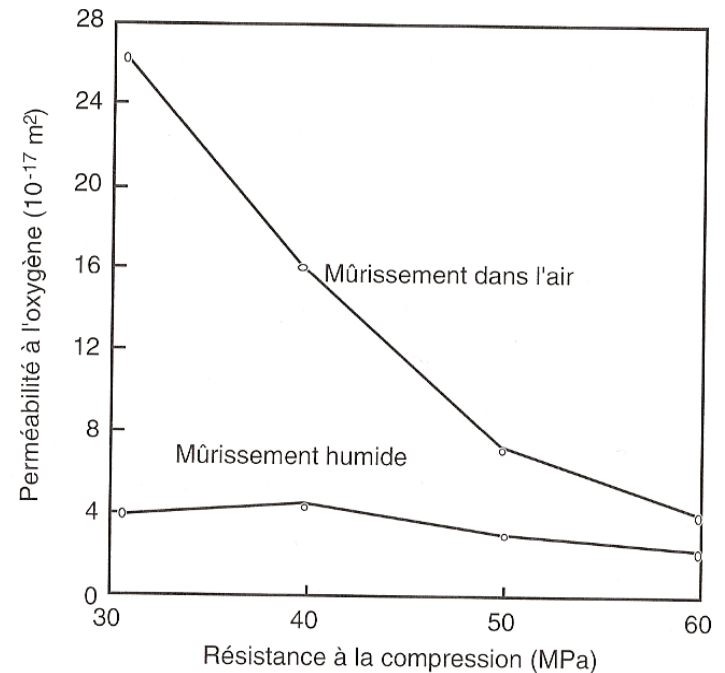
Exemple béton :

Relation entre perméabilité et le rapport E/C qui corrèle bien la porosité



Relation entre la perméabilité et le rapport eau/ciment de pâtes de ciment à maturité
(ciment hydraté : 93 %)^{10,5}

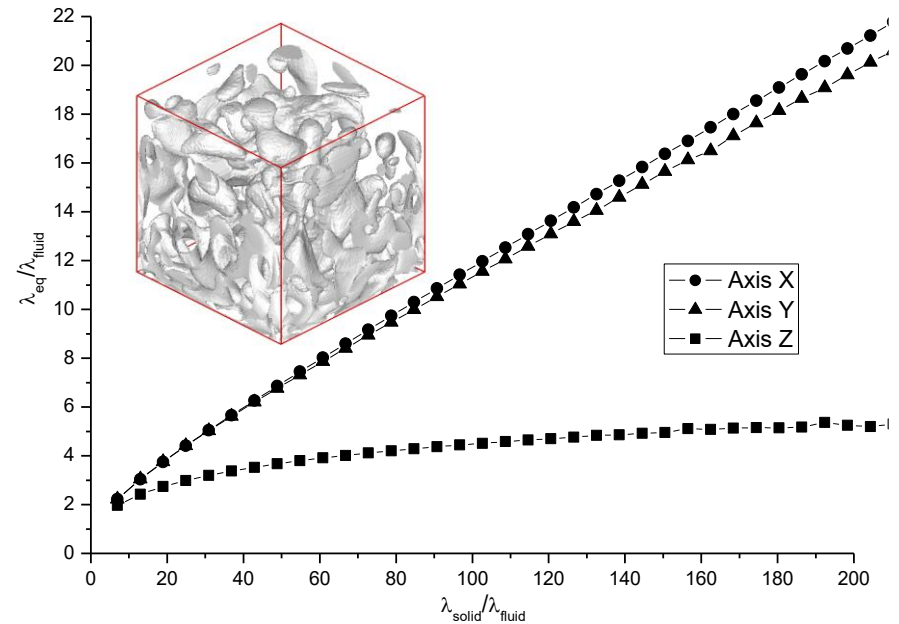
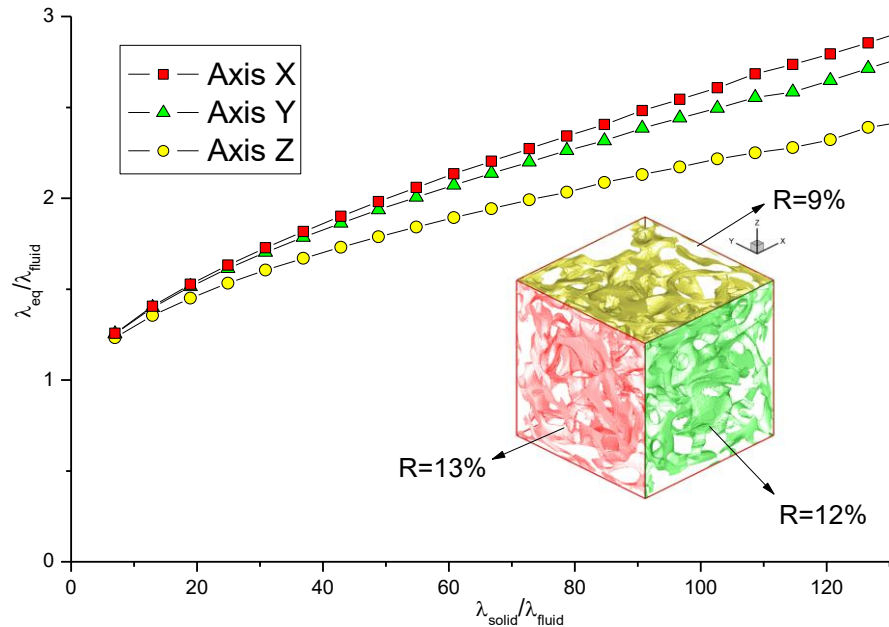
Relation entre perméabilité et résistance a la compression



Conclusion

- Complexité géométrique
- Interdependence
- Reconstruction
- Phenomenologie

Results and discussion



DEPTULSKI Rafael Chaves and BENNACER Rachid

The Nusselt number for the x, y and z axis and their respective contact surface areas in an homogeneous and an inhomogeneous structure respectively.

Numerical finite volume method

Continuity equation

$$\nabla \vec{V} = 0$$

Momentum equation

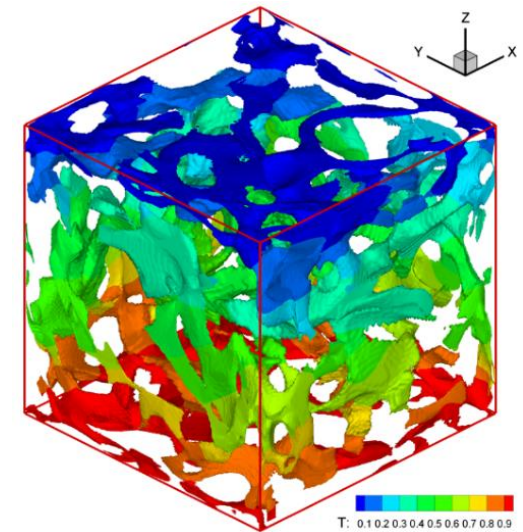
$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla P + \frac{1}{Re} \nabla (\mu^* \nabla \vec{V}) + \frac{1}{Da} \vec{V} + \frac{Ra}{Pr Re^2} (\theta + NS) \vec{k}$$

Energy equation

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \theta = \frac{1}{Pr} \nabla (\lambda^* \nabla \theta)$$

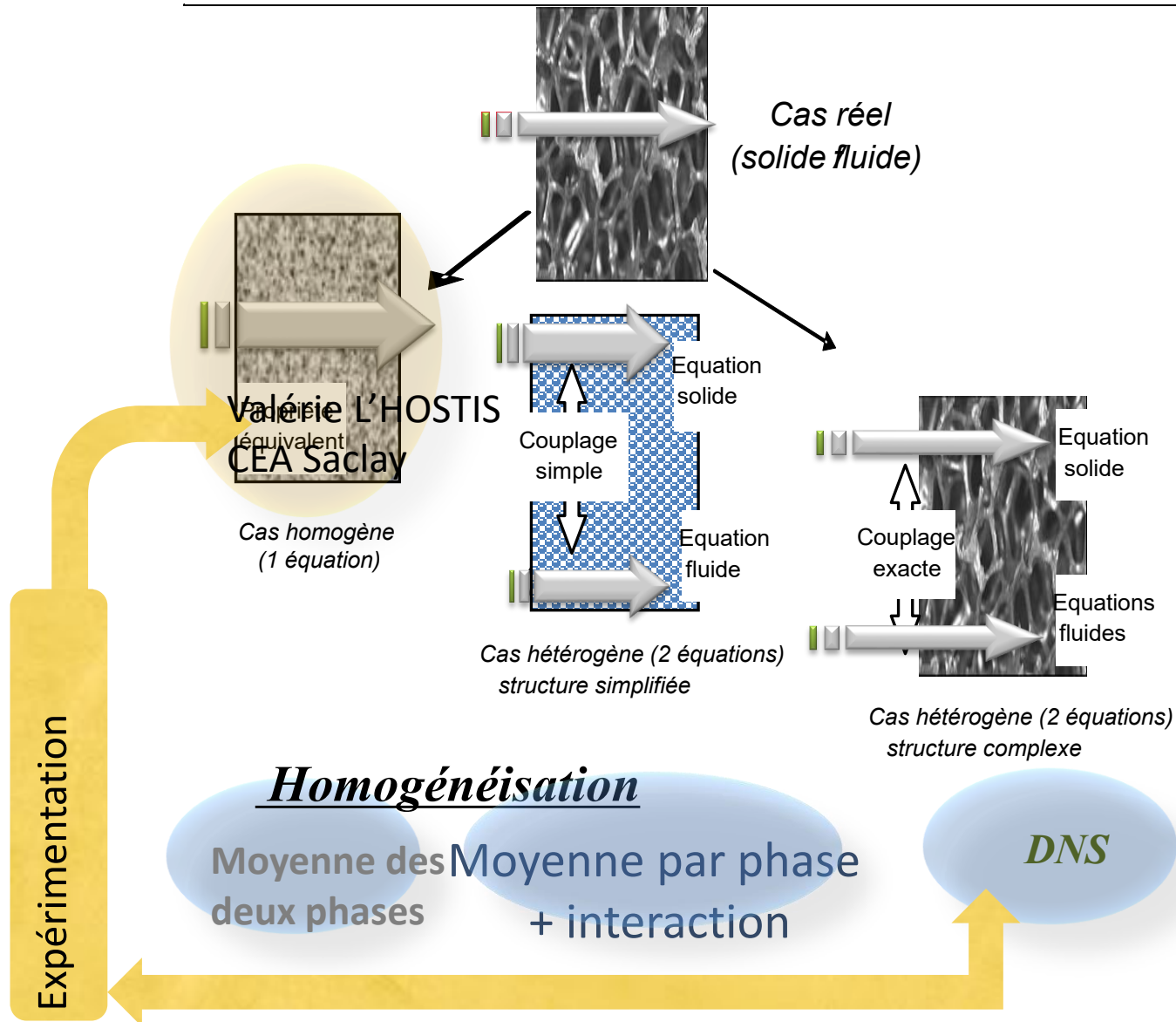
Boundary conditions

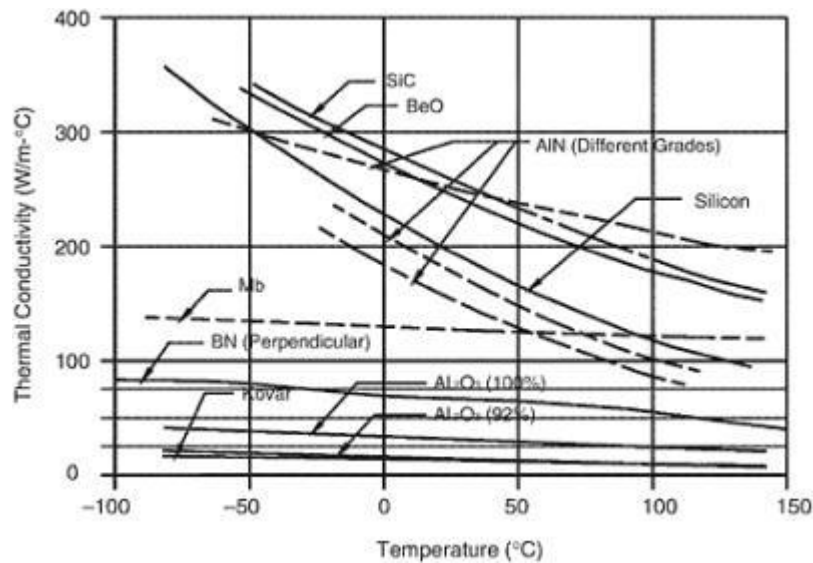
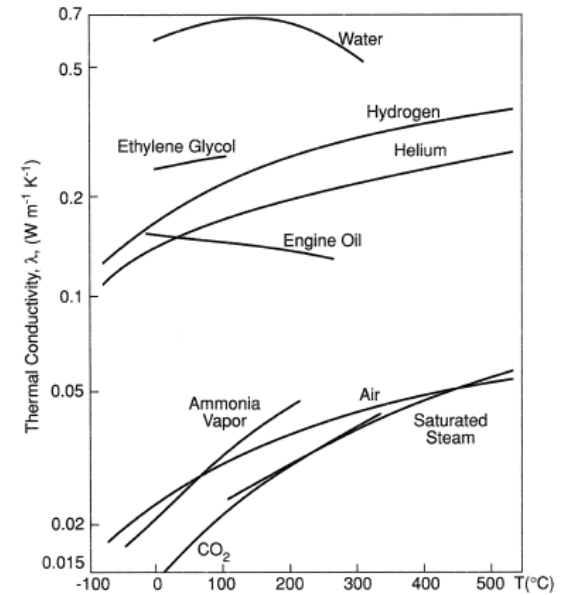
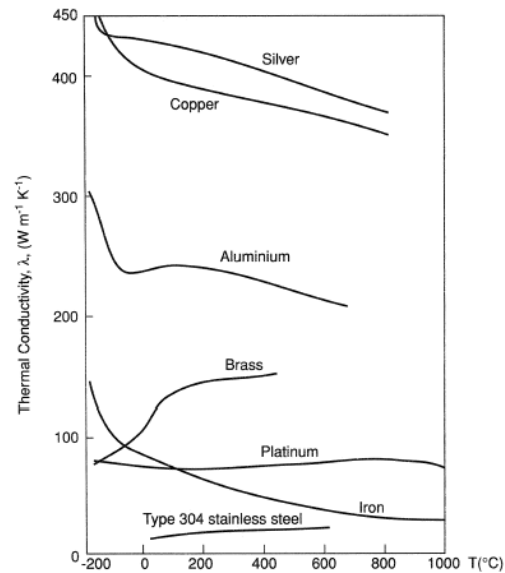
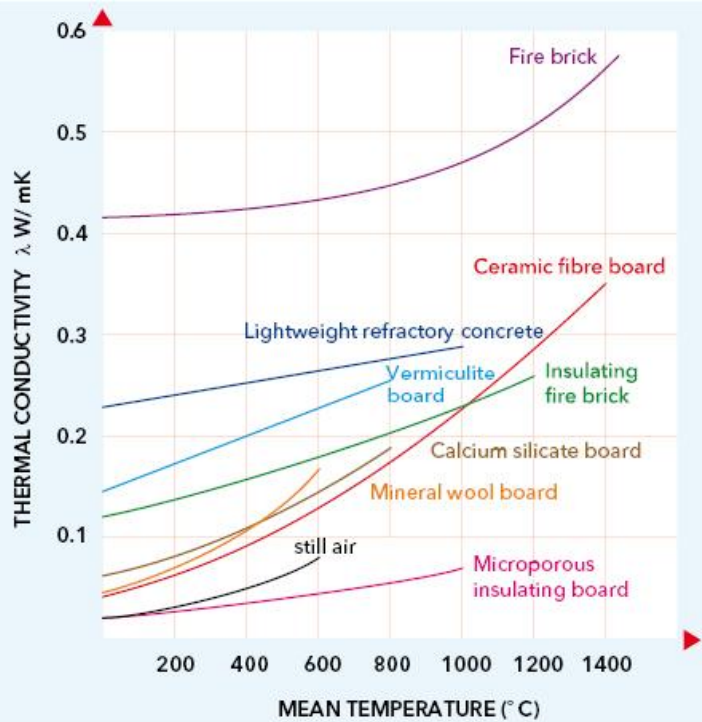
$$\theta_s = \theta_f \quad \therefore \quad \frac{\partial \theta_f}{\partial n} = \lambda^* \frac{\partial \theta_s}{\partial n}$$



Stratégie mise en oeuvre

Caractérisation microstructurale ou nano-struct??





Dépendance with T and P !!!
How to predict?

Variables adaptées

- ???

Relations porosité-perméabilité

Milieux poreux non consolidé constitué d'éléments identiques de géométrie simple

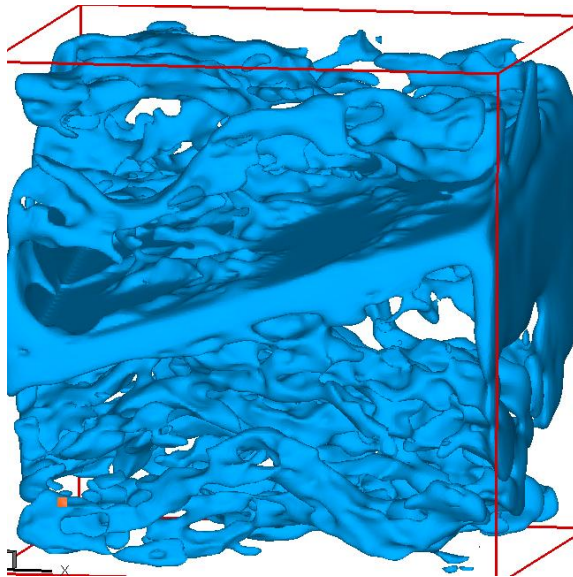
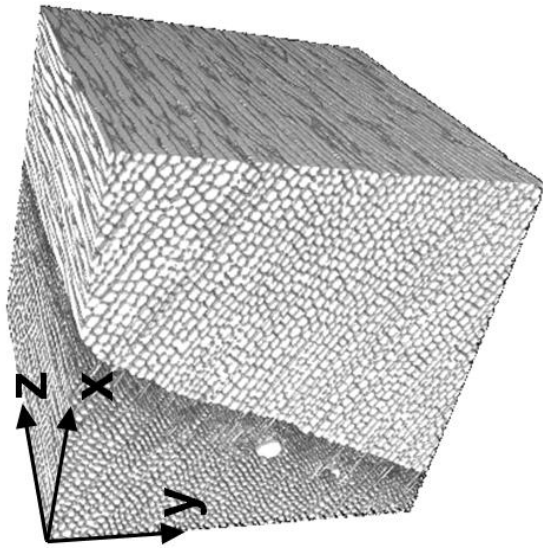
En considérant l'écoulement unidirectionnel d'un fluide incompressible

La relation de Kozeny-Carman

$$K = \frac{d^2 \varepsilon^3}{A (1 - \varepsilon)^2}$$

La relation d'Ergun

$$K = \frac{d^2 \varepsilon^3}{150 (1 - \varepsilon)^2}$$



DNS

Experimentation numérique

La connaissance de la structure

La resolution des grandeurs conservés

L'identification du paramètre
phénoménologique sur la base
de la condition aux limites
moyenne imposée
et de la conséquence (flux)
moyenne quantifiée

II-4-b Ecoulement transitoire en M.P.

suivi d'injection ou de remplissage d'un MP; Darcy est une loi phénoménologique stationnaire

- Le régime transitoire est accessible en combinant la loi de Darcy et l'équation de continuité (conservation de la masse)

$$\vec{V}^* = -\frac{K^{\text{mod}}}{\mu} \vec{\nabla}(H)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = \frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \mathbf{v} = 0$$

- Darcy + équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho V) = 0$$

Cas unidirectionnel

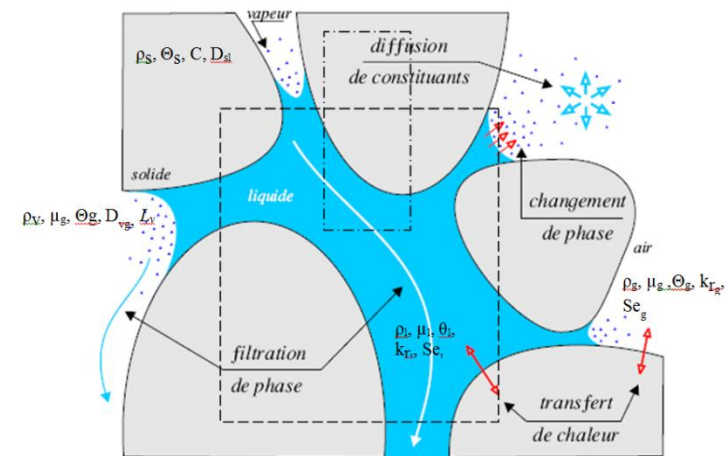
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K \left(1 - \frac{\partial h}{\partial z} \right) \right)$$

- Capacité capillaire. $C_p(h) =$

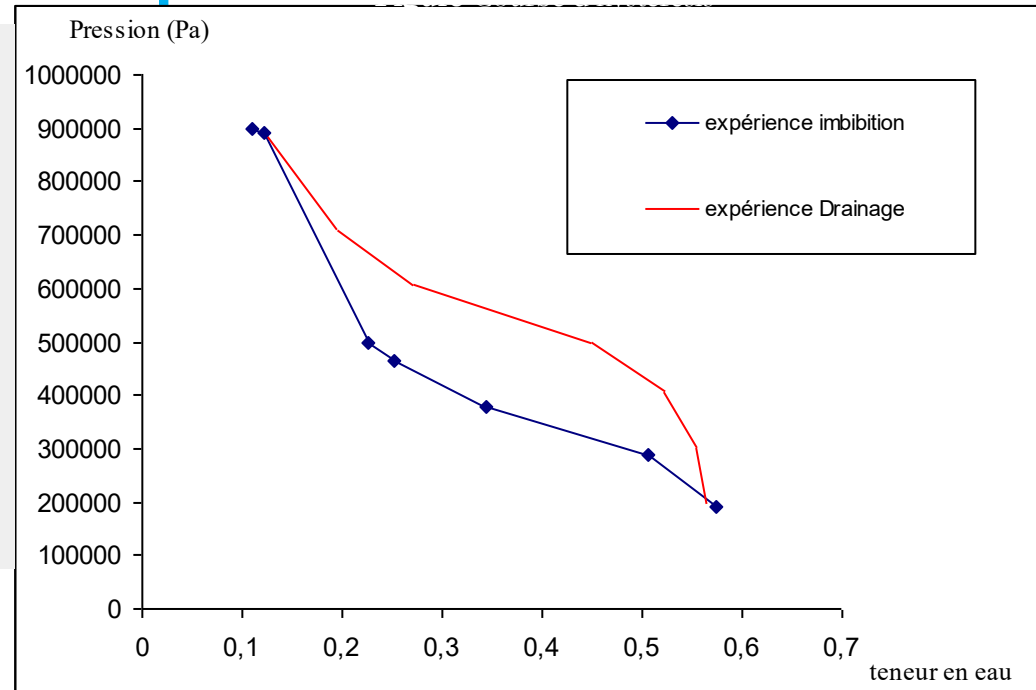
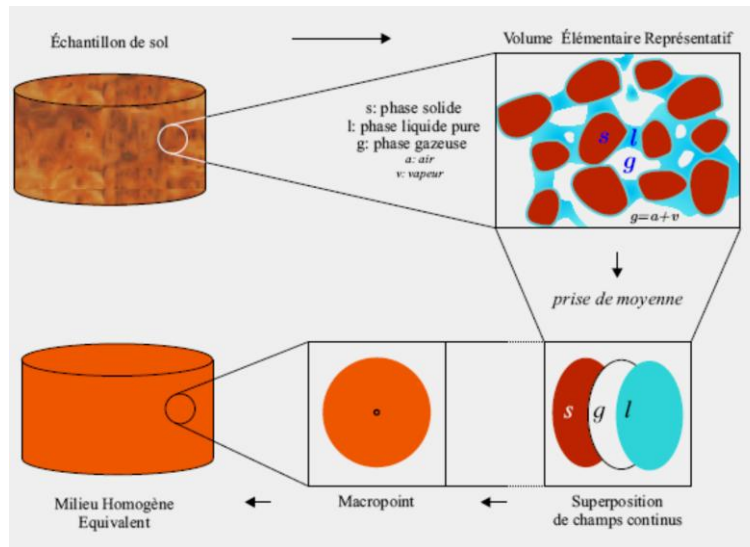
$$\frac{\partial \theta}{\partial h}$$

- Equation de Richards

$$C_p \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \right]$$



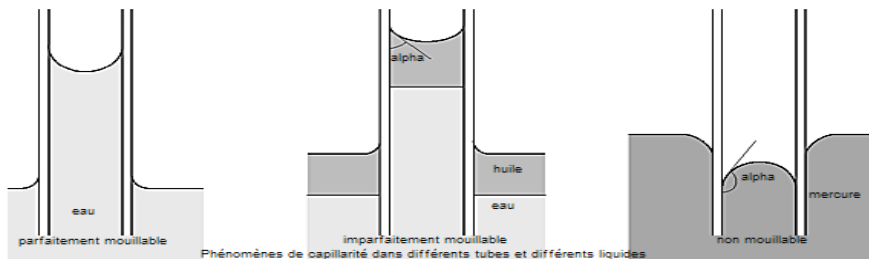
II-4-c Cas non saturé/pression capillaire



Teneur en eau volumique

$$\theta_l = \frac{V_l}{V_{sol}}$$

$$P_c = P_g - P_l$$

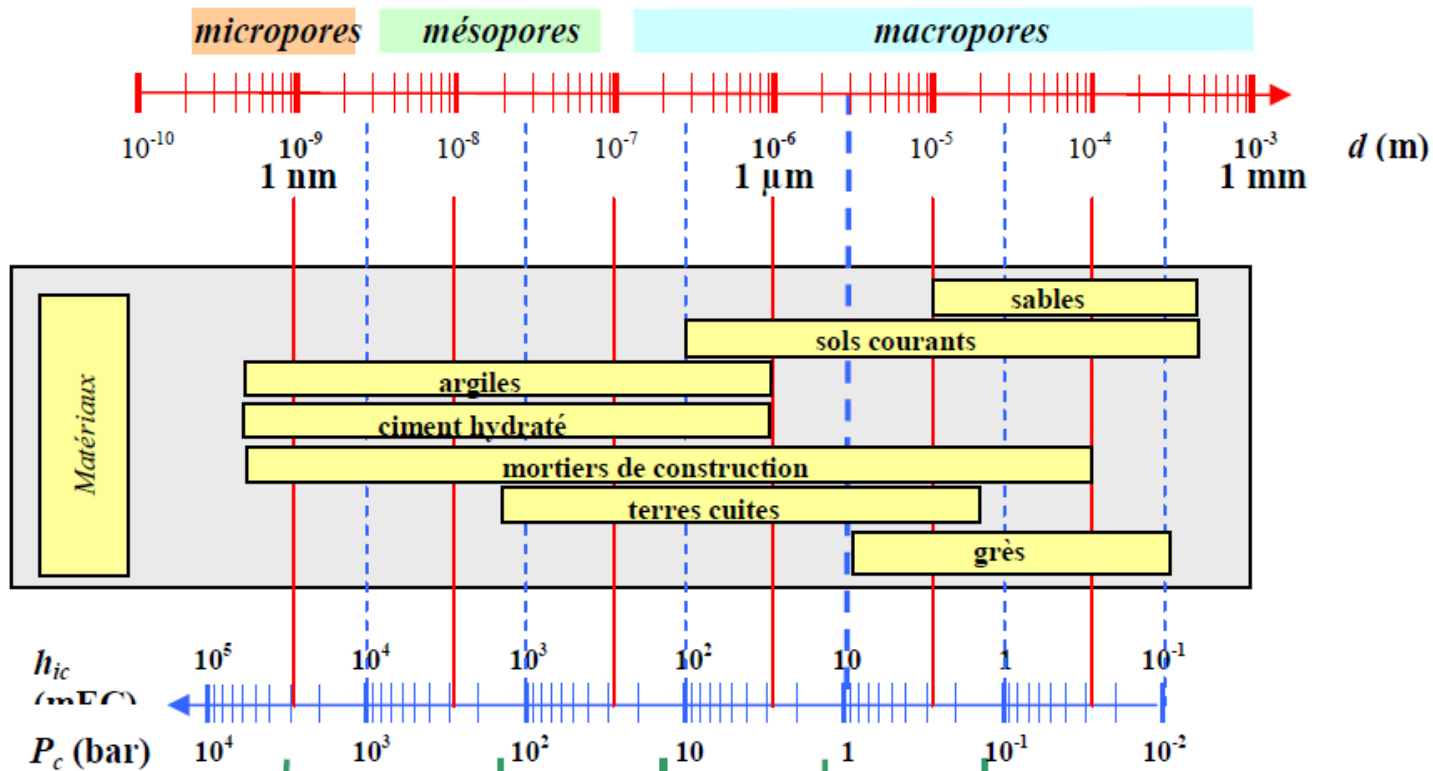


P_c : pression capillaire

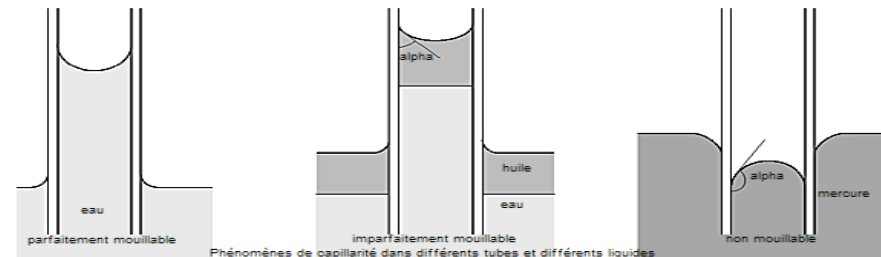
P_l : pression liquide

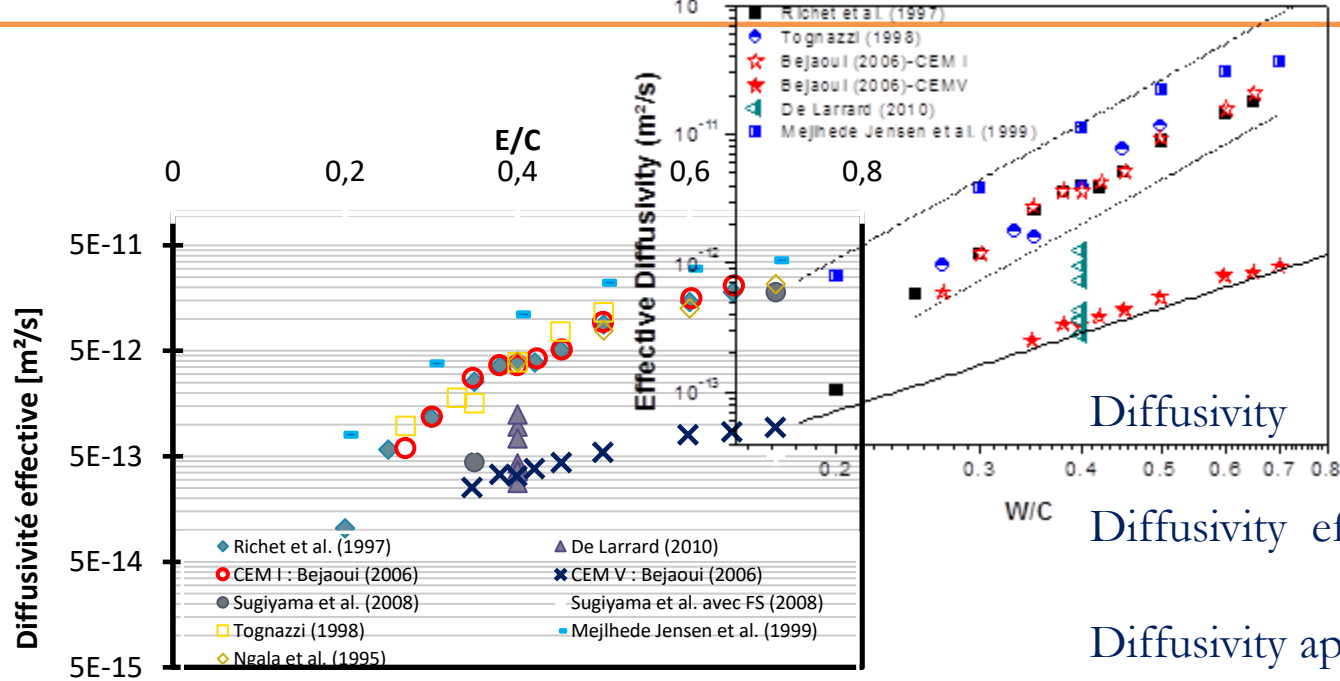
P_g : pression gaz

Comparatif pores et Pression capillaire (cas eau-air)



$$P_c = P_g - P_l$$





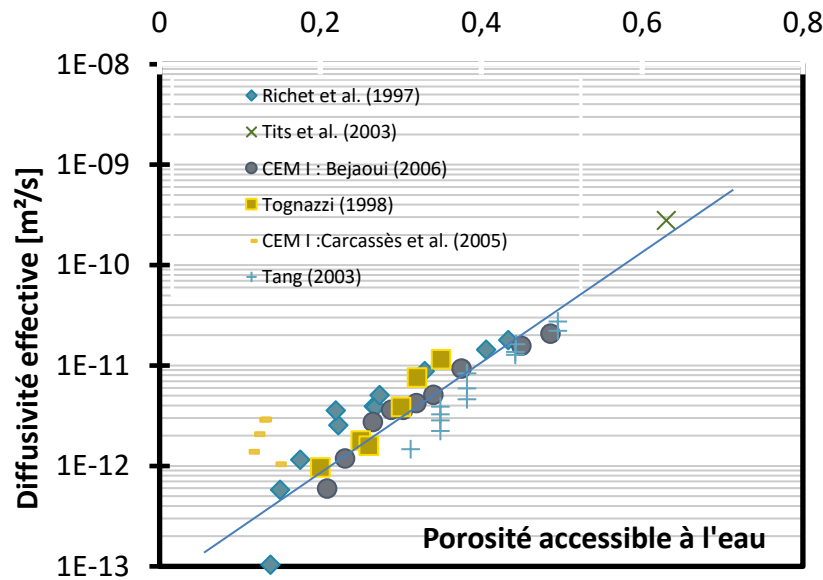
Diffusivity

Diffusivity effective

Diffusivity apparente

Porosité

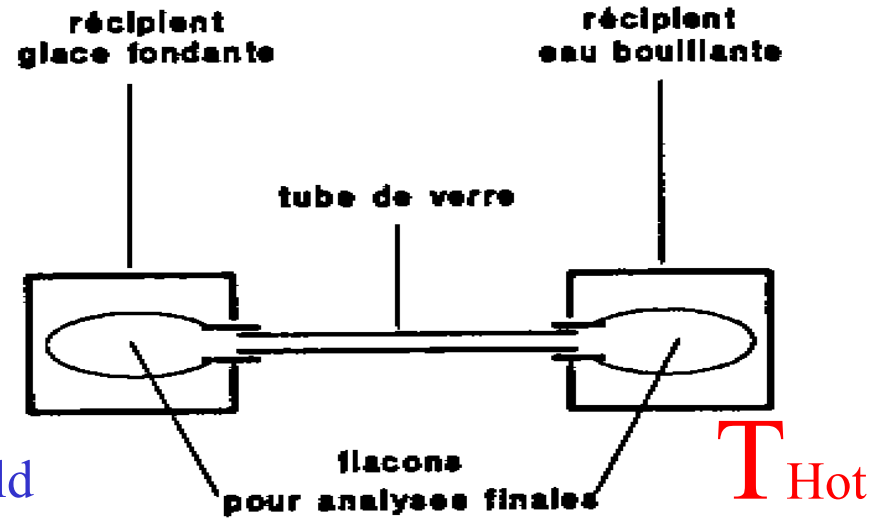
Toruosité



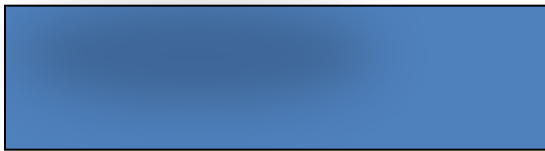
Effet Soret *Définition*



T_{Cold}



Ch. Soret, Etat d'équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes *Archives des Sciences Physiques et Naturelles de Genève* **[t.II]**, p. 48-61.(1879)



Homogeneous concentration



Separating process

$$j = -\rho \left(\overset{\text{Fick}}{D \frac{\partial C}{\partial x}} + \overset{\text{Soret}}{D_T C(1-C) \frac{\partial T}{\partial x}} \right)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C^*}{\partial t} + V^* \cdot \nabla C^* = \nabla \cdot (D_C \nabla C^* + D_T \nabla T^*)$$

$$dE = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (24)$$

Nous retrouvons l'expression familière de la différentielle totale de l'énergie interne dE . Ici, nous avons supposé que le nombre de particules de chaque constituant pouvait varier, ce qui induit bien entendu des changements dans l'énergie interne. Pour un système homogène à un constituant, dont le nombre de particules ne varie pas, nous retrouvons l'expression bien connue :

$$dE = TdS - PdV \quad (25)$$

Cette expression ne s'applique qu'aux transformations quasistatiques. Elle est aussi égale à :

$$dE = TdS - PdV = \delta Q + \delta W \quad (26)$$

grandeur extensive est une fonction homogène du premier ordre. Si λ est un paramètre quelconque, cette propriété s'exprime par la relation :

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N) \quad (27)$$

Si nous dérivons l'expression précédente par rapport à λ , on obtient :

$$\begin{aligned} S \left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} \right)_{S,N} \\ + N \left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} \right)_{S,V} = E(S, V, N) \end{aligned} \quad (28)$$

Cette équation est valable quelle que soit la valeur du paramètre λ , en particulier pour $\lambda = 1$. Dans ce cas, on obtient :

$$E = S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (29)$$

En utilisant les équations (20-22), on trouve :

$$\boxed{E = TS - PV + \mu N} \quad (30)$$

L'expression ci-dessus s'appelle la forme d'Euler de l'énergie interne.

partir de l'énergie interne après une transformation appropriée (appelée *transformation de Legendre*). Nous citerons brièvement ces nouvelles fonctions d'état pour mémoire. Si les variables utilisées sont $S, V, N_1, \dots, N_r$, on utilise, comme nous l'avons vu plus haut, l'énergie interne E :

$$E = E(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (31)$$

et :

$$dE = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (32)$$

Si l'on travaille à pression constante, on utilise les variables $S, P, N_1, \dots, N_r$ et on introduit l'enthalpie H :

$$H = H(S, P, N_1, \dots, N_r) = E + PV = TS + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (33)$$

et :

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (34)$$

À température constante, il est commode d'employer les variables $T, V, N_1, \dots, N_r$ et d'utiliser l'énergie libre F :

$$F = F(T, V, N_1, \dots, N_r) = E - TS = -PV + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (35)$$

et :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (36)$$

En chimie, on travaille souvent à pression et température constantes. Les variables utilisées sont $T, P, N_1, \dots, N_r$. On introduit l'enthalpie libre G :

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r) = E + PV - TS = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j \quad (37)$$

et :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (38)$$

Avec les nouvelles fonctions d'état introduites ci-dessus, la recherche de l'équilibre thermodynamique avec contraintes sur certains des paramètres externes devient alors plus simple :

Pour un système en contact avec un thermostat dont la température est T , l'équilibre thermodynamique est obtenu en minimisant l'énergie libre F . De manière analogue, lorsque P et T sont fixés (cas fréquent en chimie), on a équilibre thermodynamique lorsque G est minimum.

L'**enthalpie libre** (ou **énergie libre de Gibbs**, ou simplement **énergie de Gibbs**) est une **fonction d'état** introduite par Willard Gibbs, et généralement notée G . Elle est associée au **deuxième principe de la thermodynamique**, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

Le second principe énonce que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, c'est-à-dire que le bilan entropique, correspondant à la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur, est positif.

$$S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0.$$

La fonction entropie peut être utilisée pour l'étude de l'évolution d'un **système thermodynamique**. En effet pour un système isolé l'entropie passe par un maximum à l'équilibre donc toute évolution doit aller dans ce sens.

En général, intuitivement on pense qu'un équilibre est atteint lorsque l'énergie est minimale. C'est le cas de l'**énergie potentielle** (gravitation, électromagnétisme, etc.). Dans le cas de l'entropie, il faut étudier en plus du système, l'évolution de l'entropie du milieu extérieur.

Gibbs a défini une nouvelle fonction qui prend en compte ces deux remarques.

L'enthalpie libre G se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. De plus elle est la **fonction d'état** la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température T et à pression P constantes, ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la **pression atmosphérique**.

Potentiels thermodynamiques

Énergie interne

$$U(V, S, n)$$

Énergie libre

$$F(V, T, n) = U - TS$$

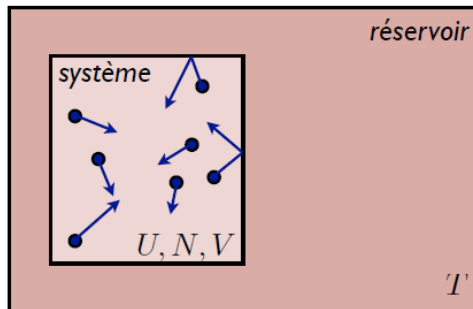
Enthalpie

$$H(P, S, n) = U + PV$$

Enthalpie libre

$$G(P, T, n) = U + PV - TS$$

Ensemble microcanonique

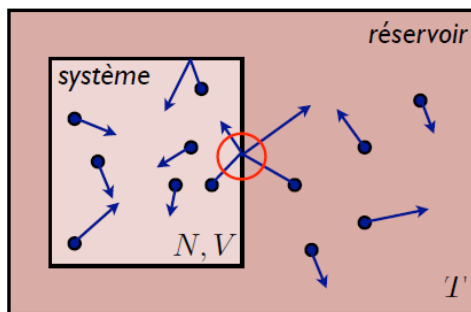


réservoir = thermostat

*ni échange d'énergie
ni échange de particules*

$$\Delta U = 0 \quad \Delta N = 0$$

Ensemble canonique

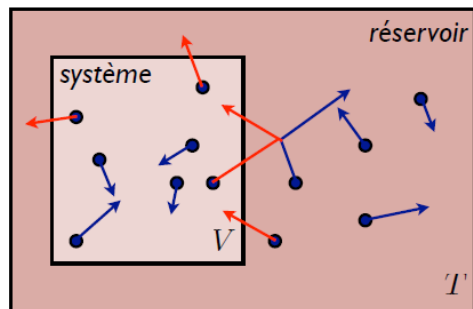


réservoir = thermostat

*échange d'énergie
pas d'échange de particules*

$$\Delta U \neq 0 \quad \Delta N = 0$$

Ensemble grand canonique



réservoir = thermostat

*échange d'énergie
échange de particules*

$$\Delta U \neq 0 \quad \Delta N \neq 0$$

Récapitulatif

microcanonique	U, V, N	$\Omega = \sum_i 1$	$S = k_B \ln \Omega$
canonique	T, V, N	$Z = \sum_j \sum_i \exp \left(\frac{-U_j}{k_B T} \right)$	$F = -k_B T \ln Z$
grand canonique	T, V, μ	$Q = \sum_N \exp \left(\frac{N\mu}{k_B T} \right) Z$	$\mathcal{J} = -k_B T \ln Q$ $\mathcal{P}V = k_B T \ln Q$