

## NON EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DANS LES MILIEUX POREUX NON SATURES AVEC CHANGEMENT DE PHASE

J. C. BENET et P. JOUANNA

Laboratoire de Génie Civil, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon,  
 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 12 Juin 1982)

**Résumé**—La modélisation des milieux poreux non saturés est abordée par la thermodynamique des processus irréversibles. Le concept de mouvement barycentrique, mal adapté aux milieux poreux non saturés, est abandonné dans l'écriture des bilans; la source d'entropie est obtenue en écrivant trois relations de Gibbs—une pour chaque phase dérivée suivant son propre mouvement. Les relations phénoménologiques obtenues à partir de cette source sont conformes aux lois expérimentales connues. L'approche proposée permet de prendre en compte les phénomènes se développant aux interfaces: changements de phase et transferts de chaleur entre phases. Les modèles obtenus permettent de faire face à de nombreuses applications: génie civil, agronomie, stockage de chaleur et géothermie.

### NOMENCLATURE

$c_{p,s}$	chaleur massique de la phase solide à pression constante	$L_{dd}$	coefficient phénoménologique propre de diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse
$c_{p,e}$	chaleur massique de l'eau à pression constante	$L_{ce}$	coefficient phénoménologique propre de filtration de la phase liquide
$c_{v,a}$	chaleur massique de l'air à volume constant	$L_{eg}$	coefficient phénoménologique de couplage entre la filtration de la phase liquide et la filtration de la phase gazeuse
$f_i^k$	force à distance par unité de masse sur le constituant ou la phase $i$	$L_{gg}$	coefficient phénoménologique propre de filtration de la phase gazeuse
$F_D$	force thermodynamique de diffusion	$L_{qq}$	coefficient phénoménologique propre d'échange de chaleur entre la phase solide et les autres phases
$g$	accélération de la pesanteur	$L_{rr}$	coefficient phénoménologique propre de changement de phase de l'eau
$h_i$	enthalpie massique de la phase ou du constituant $i$	$M_i$	masse molaire du constituant $i$
$J$	vitesse de changement de phase de l'eau	$n_1$	volume occupé par la phase gazeuse par unité de volume géométrique
$J_i^k$	flux de diffusion du constituant ou de la phase $i$ par rapport au mouvement barycentrique	$p_c$	pression capillaire
$J_i^k$	flux de diffusion du constituant $i$ de la phase gazeuse par rapport au mouvement de la phase gazeuse	$p_i$	pression partielle phénoménologique de la phase ou du constituant $i$
$J_{q_i}^k$	flux de chaleur à travers le constituant ou la phase $i$	$p_i^*$	pression du constituant $i$ ou de la phase $i$ à l'échelle des pores
$J_{q_2}^k$	flux de chaleur à travers l'ensemble phase liquide + phase gazeuse incluant le travail de la partie déviatorique des tenseurs des pressions partielles des constituants de la phase gazeuse au cours de la diffusion	$p_{vs}$	pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre avec l'eau liquide du milieu poreux
$L(T_2)$	chaleur latente de vaporisation de l'eau	$p_{vs}^o$	pression de vapeur saturante de l'eau
$L_{11}$	coefficient phénoménologique propre de conduction thermique dans la phase solide	$P_i^{km}$	tenseur de pression partielle du constituant ou de la phase $i$
$L_{22}$	coefficient phénoménologique propre de conduction thermique dans l'ensemble phase liquide + phase gazeuse	$P_0$	pression de référence (101 325 Pa)
$L_{2a}$	coefficient phénoménologique de couplage entre la conduction thermique et la diffusion de la phase gazeuse	$R$	constante des gaz parfaits
$L_{2e}$	coefficient phénoménologique de couplage entre la filtration de la phase liquide et la conduction thermique	$s_i$	entropie massique de la phase ou du constituant $i$
		$t$	temps
		$T_i$	température de la phase $i$
		$T_0$	température de référence (373,15 K)
		$u_i$	énergie interne massique du constituant ou de la phase $i$
		$\hat{u}_1$	source d'énergie interne pour la phase solide
		$v_i^k$	vitesse de la phase ou du constituant $i$

$v_{vs}^k$  vitesse de la vapeur d'eau lorsqu'elle est en équilibre thermodynamique avec l'eau liquide du milieu poreux  
 $z$  coordonnée sur un axe vertical dirigé vers le haut

Symboles grecs

$\gamma_i^k$  accélération du constituant ou de la phase  $i$   
 $\delta^{km}$  symbole de Kronecker  
 $\Delta\mu_e$  correction à apporter à  $\mu_e^o$  pour tenir compte des phases superficielles  
 $\eta_i$  coefficient de viscosité volumique de la phase  $i$   
 $\eta_i(T_2)$  partie du potentiel chimique massique du constituant  $i$  de la phase gazeuse dépendant uniquement de la température  
 $\lambda_i^k$  terme de source dans le bilan de quantité de mouvement du constituant ou de la phase  $i$   
 $\mu_i$  potentiel chimique massique du constituant  $i$  du milieu poreux  
 $\mu_e^o$  potentiel chimique massique de l'eau  
 $\mu^+(T_2)$  partie de  $\mu_e^o$  qui ne dépend que de la température  
 $\nu_i$  viscosité cinématique de la phase  $i$   
 $\Pi_i^{km}$  partie déviatorique du tenseur de pression dans le constituant ou la phase  $i$   
 $\Pi_{ig}^{km}$  partie déviatorique du tenseur de pression dans la phase gazeuse  
 $\rho_i$  masse volumique apparente du constituant ou de la phase  $i$   
 $\rho_w$  masse volumique de l'eau  
 $\rho_s$  masse volumique du constituant de la phase solide  
 $\rho_g^*$  masse volumique de la phase gazeuse  
 $\rho_{vs}$  masse volumique apparente de la vapeur d'eau lorsque sa pression est  $p_{vs}$   
 $\psi$  potentiel capillaire

Indices inférieurs

1 phases solide  
 2 ensemble phase liquide + phase gazeuse  
 e eau liquide  
 a air  
 v vapeur d'eau  
 g phase gazeuse  
 $,k$  symbole de dérivation spatiale par rapport à la coordonnée  $k$   
 $( )_{T_2}$  la quantité entre parenthèses doit être évaluée à  $T_2$  constante

Indices supérieurs

$k$  coordonnée suivant l'axe  $k$   
 $m$  coordonnée suivant l'axe  $m$   
 $( )_i$  dérivation de la quantité entre parenthèse en suivant le mouvement de la phase ou du constituant  $i$   
 $( )^*$  dérivation de la quantité entre parenthèse en suivant le mouvement barycentrique

1. INTRODUCTION

UN MILIEU poreux non saturé est un milieu triphasique ; il est constitué par un squelette poreux dont les pores sont occupés par une phase liquide et une phase gazeuse ; ces différentes phases pouvant à leur tour être composées de plusieurs constituants. Les diverses phases sont séparées par des couches superficielles de grande extension. Cette configuration correspond à une organisation de la matière fréquemment rencontrée : sols, roches poreuses, matériaux de construction, matières végétales . . . Aux applications traditionnelles de la physique des milieux poreux : Agronomie et Génie Civil, sont récemment venues s'ajouter de nouvelles applications, notamment dans le domaine de l'énergie : stockage de l'énergie solaire dans les sols, géothermie 'haute énergie' (c'est à dire récupération de vapeur dans les roches à forte profondeur), utilisation des sols comme source froide de pompe à chaleur, stockage de chaleur par changement de phase d'un sel, problèmes de sécurité dans le stockage souterrain de déchets radioactifs. Cette nouvelle génération d'applications est caractérisée par un niveau élevé de température et l'importance de phénomènes généralement négligeables à température ambiante comme les changements de phase et les transferts d'énergie entre phases.

Dans les diverses applications envisagées, le milieu poreux se trouve placé en situation de non équilibre thermodynamique et la modélisation par la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) est toute indiquée. Le modèle basé sur la TPI [1, 2] a été initialement développé pour décrire les mélanges à l'échelle moléculaire (mélanges de gaz ou solutions) ; il est caractérisé par l'obtention de la source d'entropie à partir de la relation de Gibbs écrite pour le mélange en suivant le mouvement barycentrique. Une application directe de ce modèle aux milieux poreux non saturés [3-5] conduit inévitablement à décrire la cinématique des phases et constituants par une relation phénoménologique sur la vitesse barycentrique et des relations de diffusion des phases et constituants par rapport à ce mouvement barycentrique. Ces relations correspondent mal à l'hydrodynamique du milieu poreux mise en évidence expérimentalement : la loi de filtration qui découle de la source d'entropie obtenue à partir d'une relation de Gibbs est globale alors que l'expérience a mis en évidence des lois de filtration distinctes pour la phase liquide et la phase gazeuse [6] ; les relations de diffusion tirées de la source d'entropie ne font aucune différence entre la diffusion à l'échelle moléculaire des constituants d'une phase par rapport au mouvement de cette phase [7] et la diffusion des phases par rapport au mouvement barycentrique. Une autre difficulté de l'application directe du modèle de la TPI basé sur une seule relation de Gibbs, aux milieux poreux non saturés, est l'impossibilité de prendre en compte les transferts de chaleur entre phases ; en effet, dans une approche basée sur la TPI, la température est introduite par l'intermédiaire de la relation de Gibbs ; l'écriture

d'une seule relation de Gibbs ne permet donc pas d'introduire des températures différentes pour les diverses phases et donc de prendre en compte les transferts de chaleur entre phases. L'écriture de la source d'entropie à partir de deux relations de Gibbs—une pour la phase liquide et une pour la phase solide—dans le cas des milieux poreux saturés [8] permet de prendre en compte les transferts de chaleur entre phases et de décrire l'hydrodynamique de la phase liquide de façon satisfaisante dans ce cas simple. Dans le cas des milieux poreux non saturés, l'écriture de deux relations de Gibbs—une pour la phase solide, l'autre pour l'ensemble phase liquide + phase gazeuse—est une première amorce de solution [9]: la source d'entropie fait apparaître les transferts d'énergie entre la phase solide et les autres phases sans toutefois donner une description de l'hydrodynamique des phases et constituants conforme à l'expérience.

L'étude proposée se place à la suite de ces travaux, elle a pour buts:

(1) De reprendre la modélisation des milieux poreux non saturés en utilisant les méthodes de la TPI linéaire de façon à obtenir des relations phénoménologiques sur l'hydrodynamique des phases et constituants conformes aux lois physiques mises en évidence expérimentalement: lois de Darcy pour la filtration des phases et loi de Fick pour la diffusion des constituants par rapport au mouvement des phases.

(2) D'introduire les phénomènes élémentaires de changement de phase et de transfert de chaleur entre phases.

(3) D'élaborer un modèle mathématique permettant d'aborder les applications envisagées ci-dessus.

Pour éviter d'alourdir le modèle théorique tout en conservant les phénomènes essentiels qui interviennent dans les applications envisagées, les hypothèses simplificatrices suivantes sont avancées:

(1) La phase solide est supposée macroscopiquement uniforme et isotrope, invariante au cours du temps et chimiquement inerte.

(2) La phase liquide est constituée par de l'eau pure.

(3) La phase gazeuse est constituée par de l'air et de la vapeur d'eau.

(4) La température de la phase liquide est identique à la température de la phase gazeuse, mais différente de celle du solide.

(5) Pour modéliser le comportement des interfaces solide-liquide, liquide-gaz solide-gaz, on adopte le modèle de Young: les interfaces sont assimilés à des membranes sans épaisseur uniformément tendues; les échauffements et refroidissements dus aux contraction et extension des interfaces sont négligés. L'effet des couches superficielles sur les propriétés des gaz étant négligeables, l'existence des couches superficielles solide-gaz ne sera pas prise en compte. Les couches superficielles liquide-gaz et liquide-solide sont supposées faire partie de la phase liquide.

## 2. IDEE DE BASE

Pour étendre la TPI aux milieux poreux non saturés, examinons la différence essentielle entre un mélange à l'échelle moléculaire et un milieu poreux non saturé; cette différence réside dans les mécanismes des transferts de quantité de mouvement entre particules. Dans un mélange à l'échelle moléculaire, les transferts de quantité de mouvement entre particules s'effectuent par chocs moléculaires, si les masses des particules ne sont pas trop différentes, le mélange est animé d'un mouvement d'ensemble et, dans une approche phénoménologique, sa cinématique peut être décrite par sa vitesse barycentrique et les flux de diffusion des constituants par rapport à ce mouvement barycentrique. D'autre part, la distribution des vitesses (au sens de la thermodynamique statistique) est voisine d'une distribution d'équilibre en suivant le mouvement barycentrique [10], ceci autorise l'écriture de toute relation d'équilibre en suivant le mouvement barycentrique, en particulier, le bilan d'entropie peut être obtenu en écrivant la relation de Gibbs en suivant le mouvement barycentrique. Dans un milieu poreux non saturé, les phases occupent des portions d'espace disjointes, les transferts de quantité de mouvement entre particules s'effectuent par chocs moléculaires à l'intérieur d'une phase donnée et par friction et changement de phase entre les diverses phases. L'expérience montre que les phases peuvent avoir des mouvements très différents, la vitesse barycentrique perd son sens physique et la cinématique du milieu poreux doit être décrite par les vitesses des phases et les flux de diffusion des constituants par rapport au mouvement de la phase à laquelle ils appartiennent. Pour une phase donnée, le mécanisme de transfert de quantité de mouvement par chocs moléculaires entre particules de cette phase subsiste, la distribution des vitesses microscopique est voisine d'une distribution d'équilibre pour les particules appartenant à une même phase en suivant le mouvement de cette phase: la relation de Gibbs peut être écrite pour chaque phase en suivant son mouvement. Tout se passe donc comme si le milieu poreux non saturé pouvait être considéré comme une superposition de trois phases auxquelles on peut appliquer les méthodes de la TPI développées pour les mélanges à l'échelle moléculaire à condition de considérer les phases comme des systèmes ouverts et de prendre en compte des interactions entre phases sous forme d'échange de matière, d'énergie et de quantité de mouvement. Cette idée qui distingue le travail présenté ici des études antérieures concernant la modélisation des milieux poreux non saturés par le TPI, constitue l'idée centrale de l'étude; elle sera par la suite désignée par l'expression "abandon du concept de mouvement barycentrique".

Pour établir les équations de bilans de masse, de quantité de mouvement, d'énergie interne, on adopte l'approche phénoménologique des milieux hétérogènes [12]: on associe au milieu poreux réel une superposition de milieux continus fictifs occupant tout

l'espace géométrique. A ces milieux fictifs qui correspondent aux différentes phases et constituants du milieu poreux non saturé, on associe des champs continus de variables telles que: masses volumiques apparentes, vitesses, tenseurs de pression, énergies internes massiques. . . Il est à noter que, dans cette approche, les bilans n'ont un sens physique que pour les constituants; les équations de bilan pour les trois phases et pour l'ensemble du milieu poreux sont obtenus par combinaison des équations de bilan écrites pour les constituants.

3. EQUATIONS DE BILAN DE MASSE, DE QUANTITÉ DE MOUVEMENT, D'ENERGIE INTERNE

3.1. Paramètres de description du milieu poreux non saturé et variables d'état

$\rho_i, v_i^k, u_i, s_i, h_i$  représentent respectivement la masse volumique apparente, la vitesse, l'énergie interne massique, l'entropie massique, l'enthalpie massique de la phase ou du constituant  $i$ . Par la suite,  $i = 1$  pour la phase solide,  $i = e$  pour la phase liquide,  $i = a$  pour l'air,  $i = v$  pour la vapeur d'eau et  $i = 2$  pour l'ensemble phase liquide + phase gazeuse. Ces mêmes variables non indicées sont relatives au mouvement barycentrique total défini par

$$\rho = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i \tag{1}$$

$$\rho v^k = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i v_i^k \tag{2}$$

$$\rho \Omega = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i \Omega_i \tag{3}$$

où  $\Omega$  symbolise l'énergie interne, l'entropie, l'enthalpie. Les variables indicées par  $g$  se rapportent au mouvement barycentrique partiel de la phase gazeuse défini par

$$\rho_g = \rho_a + \rho_v, \tag{4}$$

$$\rho_g v_g^k = \rho_a v_a^k + \rho_v v_v^k, \tag{5}$$

$$\rho_g \Omega_g = \rho_a \Omega_a + \rho_v \Omega_v. \tag{6}$$

Le flux de diffusion du constituant  $i$  ou de la phase  $i$  par rapport au mouvement barycentrique est défini par

$$J_i^k = \rho_i (v_i^k - v_k), \text{ pour } i = 1, e, a, v, g;$$

$$\text{avec } \sum_{i=1,e,a,v} J_i^k = 0. \tag{7}$$

Le flux de diffusion de l'air et de la vapeur d'eau par rapport au mouvement de la phase gazeuse est défini par

$$J_i^k = \rho_i (v_i^k - v_g^k), \text{ pour } i = a, v; \text{ avec } J_a^k = -J_v^k. \tag{8}$$

La température de la phase solide est notée  $T_1$  et la température de l'ensemble phase liquide + phase gazeuse est notée  $T_2$ . Les variables d'état choisies pour définir l'état du système sont:  $\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_1$  et  $T_2$ . La masse volumique apparente de la phase solide  $\rho_1$  est supposée invariante et uniforme.

3.2. Bilans de masse

Les bilans de masse sont de la forme [12]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = -(\rho_e v_e^k)_k - J \quad (\text{eau liquide}), \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = -(\rho_v v_v^k)_k - J_v^k + J \quad (\text{vapeur d'eau}), \tag{10}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a = -(\rho_a v_a^k)_k + J_v^k \quad (\text{air}), \tag{11}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g = -(\rho_g v_g^k)_k + J \quad (\text{phase gazeuse}), \tag{12}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -(\rho v^k)_k \quad (\text{ensemble des constituants}). \tag{13}$$

$J$  représente la vitesse de changement de phase de l'eau, c'est à dire la masse d'eau qui passe de l'état liquide à l'état de vapeur par unité de volume de milieu poreux et de temps.

3.3. Bilans de quantité de mouvement

Le symbole  $(\phi)_i$  représente la dérivée de  $\phi$  en suivant le mouvement d'une phase ou d'un constituant  $i$ ; le symbole  $(\phi)$  représente la dérivée de  $\phi$  en suivant le mouvement barycentrique avec les relations [12]

$$(\phi)_i = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,k} v_i^k, \tag{14}$$

$$(\phi) = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,k} v^k. \tag{15}$$

Pour chaque constituant, le bilan de quantité de mouvement est donné par [12]

$$\rho_i \gamma_i^k = \rho_i (v_i^k)_i = -P_{i,m}^{k,m} + \rho_i f_i^k - \lambda_i^k, \tag{16}$$

pour  $i = 1, e, a, v.$

$\gamma_i^k$  est l'accélération du constituant  $i$ ;  $f_i^k$  est la force à distance par unité de masse sur le constituant  $i$ ;  $\lambda_i^k$  est la source de quantité de mouvement pour le constituant  $i$  et représente l'action des autres constituants sur le constituant  $i$ ;  $P_i^{k,m}$  est le tenseur de pression partielle phénoménologique pour le constituant  $i$ . Il est à noter que le tenseur  $P_e^{k,m}$  relatif à l'eau liquide prend en compte les tensions se développant dans les couches superficielles liquide-solide et liquide-gaz. Pour le mouvement barycentrique et le mouvement de la phase gazeuse, les bilans de quantité de mouvement s'écrivent formellement

$$\rho \gamma^k = \rho (v^k)_i = -P_{,m}^{k,m} + \rho f^k, \tag{17}$$

$$\rho_g \gamma_g^k = \rho_g (v_g^k)_g = -P_{g,m}^{k,m} + \rho_g f_g^k - \lambda_g^k, \tag{18}$$

avec

$$\rho f^k = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i f_i^k, \tag{19}$$

$$\rho_g f_g^k = \rho_a f_a^k + \rho_v f_v^k. \tag{20}$$

En ramenant les relations (16) sur place, en les sommant pour  $i = 1, e, a, v$ , en comparant à la relation (17) écrite

sur place et compte tenu de (2), il vient :

$$P^{km} = \sum_{i=1,e,a,v} \left( P_i^{km} + \frac{J_i^k J_i^m}{\rho_i} \right), \quad (21)$$

$$\sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k + J \left( \frac{J_e^k}{\rho_e} - \frac{J_v^k}{\rho_v} \right) = 0. \quad (22)$$

De la même façon, en écrivant les relations (16) pour  $i = a, v$  sur place, en comparant leur somme à (18), compte tenu de (4) et (5), il vient :

$$P_g^{km} = \sum_{i=a,v} \left( P_i^{km} + \frac{J_i^k J_i^m}{\rho_i} \right), \quad (23)$$

$$\lambda_g = \lambda_a^k + \lambda_v^k - J \frac{J_v^k}{\rho_v}. \quad (24)$$

La pression partielle phénoménologique de la phase ou du constituant  $i$  est définie par [11]

$$p_i = \frac{1}{3} p_i^{kk}, \text{ pour } i = 1, e, a, v, g. \quad (25)$$

On pose

$$\Pi_e^{km} = P_e^{km} - p_e \delta^{km}, \quad (26)$$

$$\Pi_i^{km} = P_i^{km} - \left( p_i + \frac{1}{3} \frac{J_i^{k2}}{\rho_i} \right) \delta^{km}, \text{ pour } i = a, v, \quad (27)$$

$$\Pi_{ig}^{km} = \Pi_a^{km} + \Pi_v^{km} \quad (28)$$

où  $\delta^{km}$  est le tenseur de Kronecker.

### 3.4. Bilans d'énergie interne

A partir du bilan d'énergie interne d'un milieu hétérogène écrit en suivant le mouvement barycentrique [12], le bilan sur place pour le milieu poreux non saturé s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho u = & - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i u_i v_i^k)_k - \sum_{i=1,e,a,v} J_{qi,k}^k \\ & - \sum_{i=e,a,v} P_i^{km} v_{i,m}^k + \sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k \frac{J_i^k}{\rho_i} \\ & - \frac{1}{2} J \left[ \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 - \left( \frac{J_e^k}{\rho_e} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (29)$$

où  $J_{qi}^k$  est le flux de chaleur par conduction à travers le constituant  $i$ . Compte tenu des relations (7), (8), (13), (15), (24)–(28), le bilan d'énergie interne (29) se met sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho u = & - (\rho_e u_e v_e^k + \rho_g u_g v_g^k)_k - \sum_{i=1,e,a,v} J_{qi,k}^k \\ & - \Pi_e^{km} v_{e,m}^k - \Pi_{ig}^{km} v_{g,m}^k - p_e v_{e,k}^k - \mathcal{P}_g v_{g,k}^k \\ & + \lambda_e^k v_e^k + \lambda_g^k v_g^k - \frac{1}{2} J \left[ v_g^k - v_e^k + \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 \right] \\ & - [J_v^k (u_v - u_a)]_k - P_v^{km} \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)_{,m} \\ & + P_a^{km} \left( \frac{J_v^k}{\rho_a} \right)_{,m} + J_v^k \left( \frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

On notera que ce bilan est exprimé uniquement en fonction des vitesses des phases  $v_e^k$  et  $v_g^k$  et du flux de diffusion  $J_v^k$  ce qui permettra par la suite d'exprimer les relations phénoménologiques de ces grandeurs. Le bilan d'énergie interne pour la phase solide s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 = -J_{q1,k}^k + \hat{u}_1 \quad (31)$$

où  $\hat{u}_1$  est l'énergie calorifique reçue par la phase solide par unité de volume et de temps.

## 4. BILAN D'ENTROPIE

L'abandon du concept de vitesse barycentrique se traduit par l'écriture de la relation de Gibbs [2] pour chaque phase en suivant son mouvement. Pour la phase  $i$  contenue dans l'unité de masse de milieu poreux, cette relation s'écrit

$$T_1 \left( \frac{\rho_1 s_1}{\rho} \right)'_1 = \left( \frac{\rho_1 u_1}{\rho} \right)'_1, \quad (32)$$

pour la phase solide supposée invariante;

$$T_2 \left( \frac{\rho_e s_e}{\rho} \right)'_e = \left( \frac{\rho_e u_e}{\rho} \right)'_e + p_e \left( \frac{1}{\rho} \right)'_e - \mu_e \left( \frac{\rho_e}{\rho} \right)'_e, \quad (33)$$

pour la phase liquide;

$$\begin{aligned} T_2 \left( \frac{\rho_g s_g}{\rho} \right)'_g = & \left( \frac{\rho_g u_g}{\rho} \right)'_g + p_g \left( \frac{1}{\rho} \right)'_g \\ & - \mu_a \left( \frac{\rho_a}{\rho} \right)'_g - \mu_v \left( \frac{\rho_v}{\rho} \right)'_g \end{aligned} \quad (34)$$

pour la phase gazeuse, où  $\mu_e, \mu_a, \mu_v$  sont les potentiels chimiques massiques de l'eau liquide, de l'air et de la vapeur d'eau. Compte tenu des relations intégrales

$$-T_2 \rho_e s_e + \rho_e u_e + p_e - \rho_e \mu_e = 0, \quad (35)$$

$$-T_2 \rho_g s_g + \rho_g u_g + p_g - \rho_a \mu_a - \rho_v \mu_v = 0, \quad (36)$$

des bilans d'énergie interne (30) et (31), de la relation (3), la somme des relation (32), (33) et (34) ramenées sur place donne le bilan sur place d'entropie

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho s = & - \frac{1}{T_1} J_{q1,k}^k + \frac{\hat{u}_1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \sum_{i=e,a,v} J_{qi,k}^k - \frac{\hat{u}_1}{T_2} \\ & - (\rho_e s_e v_e^k + \rho_g s_g v_g^k)_k - \frac{\Pi_e^{km}}{T_2} v_{e,m}^k \\ & - \frac{\Pi_{ig}^{km}}{T_2} v_{g,m}^k + \frac{1}{T_2} (\lambda_e^k v_e^k + \lambda_g^k v_g^k) + \frac{J}{T_2} \left\{ (\mu_e - \mu_v) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left[ v_g^k - v_e^k + \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 \right] \right\} - J_{v,k}^k \left( \frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right) \\ & + \frac{1}{T_2} \left\{ [J_v^k (u_a - u_v)]_k - P_v^{km} \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)_{,m} \right. \\ & \left. + P_a^{km} \left( \frac{J_v^k}{\rho_a} \right)_{,m} + J_v^k \left( \frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Compte tenu de la relation [2]

$$T_2 \left( \frac{\mu_i}{T_2} \right)_k = \{(\mu_i)_{T_2}\}_k - \frac{h_i}{T_2} T_{2,k}, \text{ pour } i = a, v, \quad (38)$$

où l'indice  $T_2$  indique que le gradient doit être évalué à température constante et  $h_i$  est l'enthalpie massique du constituant  $i$  avec

$$h_i = u_i + \frac{p_i}{\rho_i} \quad i = e, a, v, \quad (39)$$

la source d'entropie se met sous la forme

$$\begin{aligned} S = & -\frac{\Pi_e^{km}}{T_2} v_{e,m}^k - \frac{\Pi_{lg}^{km}}{T_2} v_{g,m}^k + \frac{1}{T_2} (\lambda_e^k v_e^k + \lambda_g^k v_g^k) \\ & - J_{q1}^k \frac{T_{1,k}}{T_1^2} - J_{q2}^k \frac{T_{2,k}}{T_2^2} + \frac{J_v^k}{T_2} \{[(\mu_a - \mu_v)_{T_2}]\}_k \\ & + \gamma_a^k - \gamma_v^k + f_v^k - f_a^k + \frac{J}{T_2} \left[ (\mu_e - \mu_v) + \frac{1}{2} (v_e^k - v_g^k)^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 \right] + \hat{u}_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

où

$$J_{q2}^k = \sum_{i=e,a,v} J_{qi}^k + J_v^m \left[ \left( \frac{P_v^{mk} - P_v \delta^{mk}}{\rho_v} \right) - \left( \frac{P_a^{mk} - P_a \delta^{mk}}{\rho_a} \right) \right]. \quad (41)$$

Cette source fait apparaître la contribution des divers processus irréversibles à la production d'entropie: dissipation d'énergie par viscosité à l'intérieur de phases en mouvement, dissipation d'énergie par friction entre les phases, conduction thermique, diffusion de la vapeur d'eau, changement de phase de l'eau, transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases.

5. RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES, CAS GENERAL

Les phases occupant des portions d'espaces disjointes, les flux qui se développent dans une phase se découpent des forces thermodynamiques se développant dans les phases voisines. En prenant cette remarque en compte en utilisant les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles linéaire, le principe de Curie [2] et les relations de Onsager [2], les relations phénoménologiques des divers processus irréversibles s'écrivent

$$\Pi_e^{km} = -\eta_e v_{e,k}^k \delta^{km} - 2v_e v_{e,m}^k, \quad (42)$$

$$\Pi_{lg}^{km} = -\eta_g v_{g,k}^k \delta^{km} - 2v_g v_{g,m}^k,$$

où  $\eta_i$  et  $v_i$  sont les coefficients de viscosité de la phase  $i$ .

$$J_{q1}^k = -\frac{L_{11}}{T_1^2} T_{1,k}, \quad (43)$$

$$\begin{bmatrix} J_{q2}^k \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{22} & L_{2e} & L_{2g} & L_{2d} \\ L_{2e} & L_{ee} & L_{eg} & 0 \\ L_{2g} & L_{eg} & L_{gg} & L_{gd} \\ L_{2d} & 0 & L_{gd} & L_{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{T_{2,k}}{T_2^2} \\ \frac{v_e^k}{T_2} \\ \frac{v_g^k}{T_2} \\ F_D \end{bmatrix} \quad (44)$$

$$\lambda_e^k = \dots \quad (45)$$

$$\lambda_g^k = \dots \quad (46)$$

$$J_v^k = \dots \quad (47)$$

où  $L_{ij}$  sont les coefficients phénoménologiques et  $F_D$  est la force thermodynamique de diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse;

$$F_D = \frac{1}{T_2} ((\mu_a - \mu_v)_{T_2,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + f_v^k - f_a^k). \quad (48)$$

Le changement de phase de l'eau se développe au niveau des surfaces de séparation liquide-gaz et se découple de la force thermodynamique de transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases qui se développe au niveau de la surface de séparation solide-liquide.

$$J = L_{rr} \frac{1}{T_2} \left[ (\mu_e - \mu_v) + \frac{1}{2} (v_e^k - v_g^k)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 \right], \quad (49)$$

$$\hat{u}_1 = L_{qq} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (50)$$

En absence de transfert de matière entre la phase solide et les autres phases, la source de quantité de mouvement  $\lambda_1^k$  est une force de frottement qui s'inverse lorsque les vitesses s'inversent; d'après (22), (24), (7) et (8):

$$\lambda_e^k + \lambda_g^k = J(v_e^k - v_g^k) - \lambda_1^k, \quad (51)$$

ce qui implique que  $\lambda_e^k + \lambda_g^k$  s'inverse lorsque les vitesses s'inversent; en sommant (45) et (46), il vient:

$$\begin{aligned} \lambda_e^k + \lambda_g^k = & -(L_{2e} + L_{2g}) \frac{T_{2,k}}{T_2^2} + (L_{ee} + L_{eg}) \frac{v_e^k}{T_2} \\ & + (L_{eg} + L_{gg}) \frac{v_g^k}{T_2} + L_{gd} F_D. \end{aligned} \quad (52)$$

L'inversion des vitesses n'entraîne pas nécessairement l'inversion du gradient de température et de la force thermodynamique de diffusion, ce qui implique

$$L_{2e} + L_{2g} = 0, \quad (53)$$

$$L_{gd} = 0. \quad (54)$$

Les relations phénoménologiques vectorielles s'écrivent

$$J_{q2}^k = -\frac{L_{22}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{2e}}{T_2} (v_e^k - v_g^k) + L_{2d} F_D, \quad (55)$$

$$\lambda_e^k = -\frac{L_{2e}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{ee}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{eg}}{T_2} v_g^k, \quad (56)$$

$$\lambda_g^k = \frac{L_{2e}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{eg}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{gg}}{T_2} v_g^k, \quad (57)$$

$$J_v^k = -\frac{L_{2d}}{T_2^2} T_{2,k} + L_{dd} F_D. \quad (58)$$

## 6. PRESSIONS, POTENTIELS CHIMIQUES MASSIQUES, ENERGIES INTERNES, ENTHALPIES DANS UN MILIEU POREUX NON SATURE

Pour exploiter le modèle théorique composé des relations de bilan et des relations phénoménologiques, il est nécessaire d'adjoindre à ces équations un certain nombre de fonctions d'état qui permettent d'exprimer toutes les grandeurs qui interviennent dans ces relations en fonction des inconnues du problème  $\rho_e, \rho_v, \rho_a, T_1, T_2$ . A ce niveau, le recours à l'expérience devient inévitable et le problème de la liaison entre certaines grandeurs phénoménologiques introduites dans l'analyse précédente et les variables utilisées par l'expérience est posé. Les relations utilisées dans ce paragraphe sont des relations d'équilibres; compte tenu de l'hypothèse de l'équilibre local [13], nous admettrons qu'elles sont applicables aux phases et constituants du milieu poreux en suivant leurs mouvements.

### 6.1. Pressions phénoménologiques et pressions à l'échelle des pores

Les pressions phénoménologiques  $p_e$  et  $p_g$  définies par (25) ne sont pas directement mesurables; les pressions accessibles à l'expérience sont les pressions des phases et des constituants à l'échelle des pores du milieu poreux:  $p_e^*, p_g^*$  pressions de l'eau et de la phase gazeuse à l'échelle des pores,  $p_a^*$  et  $p_v^*$  pressions partielles de l'air et de la vapeur d'eau dans les pores, avec

$$p_g^* = p_a^* + p_v^*. \quad (59)$$

En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits

$$p_a^* = \frac{RT_2}{n_1 M_a} \rho_a, \quad (60)$$

$$p_v^* = \frac{RT_2}{n_1 M_e} \rho_v, \quad (61)$$

où  $M_a$  est la masse molaire fictive de l'air,  $M_e$  la masse molaire de l'eau,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $n_1$  le volume occupé par la phase gazeuse par unité de volume de milieu poreux

$$n_1 = \frac{\rho_g}{\rho_g^*} = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w}\right), \quad (62)$$

$\rho_g^*, \rho_s, \rho_w$  sont les masses volumiques réelles de la phase gazeuse, de la phase solide et de l'eau. Les pressions  $p_e^*$  et  $p_g^*$  sont reliées à la pression capillaire  $p_c$  et au potentiel capillaire  $\psi$ , exprimé en mètres d'eau, par les relations [6]

$$p_c = p_g^* - p_e^*, \quad (63)$$

$$\psi = -\frac{p_c}{\rho_w g} \quad (64)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

### 6.2. Potentiels chimiques massiques

En admettant que la phase gazeuse se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits, les potentiels

chimiques massiques de l'air et de la vapeur d'eau s'écrivent [2]

$$\mu_v = [RT_2 \ln p_v^* + \eta_v(T_2)]/M_e, \quad (65)$$

$$\mu_a = (RT_2 \ln p_a^* + \eta_a(T_2))/M_a \quad (66)$$

où  $\eta_a(T_2)$  et  $\eta_v(T_2)$  dépendent uniquement de la température  $T_2$ . On en déduit les équations suivantes utilisées par la suite

$$[(\mu_a - \mu_v)_{T_2}]_k = RT_2 \left( \frac{1}{M_a} \ln p_a^* - \frac{1}{M_e} \ln p_v^* \right). \quad (67)$$

Si de plus la pression totale de la phase gazeuse est uniforme,

$$[(\mu_a - \mu_v)_{T_2, p_g^*}]_k = -\frac{RT_2 M_g}{p_v^* M_a M_e (p_g^* - p_v^*)} p_{v,k}^* \quad (68)$$

où  $M_g$  est la masse molaire fictive de la phase gazeuse

$$M_g = M_a \left(1 - \frac{p_v^*}{p_g^*}\right) + M_e \frac{p_v^*}{p_g^*}. \quad (69)$$

Le potentiel chimique massique de l'eau liquide, lorsque l'on peut négliger l'effet des phases superficielles, s'écrit [14]

$$\mu_e^0 = \frac{\mu_e^+(T_2)}{M_e} + \frac{p_e^*}{\rho_w} \quad (70)$$

où  $\mu_e^+(T_2)$  ne dépend que de la température. Aux très faibles teneurs en eau, les propriétés thermodynamiques de l'eau sont influencées par les couches superficielles, ce qui se traduit par une déviation de la pression d'équilibre de la vapeur d'eau du milieu poreux ( $p_{vs}$ ) par rapport à la pression d'équilibre de la vapeur d'eau à surface de séparation planes ( $p_{vs}^0$ ) et une déviation du potentiel chimique massique de l'eau liquide du milieu poreux par rapport à  $\mu_e^0$

$$\Delta \mu_e = \mu_e^0 - \mu_e. \quad (71)$$

L'équilibre de la vapeur d'eau avec l'eau liquide à surface de séparation plane entraîne [14]

$$\mu_e^0 = \mu_e(p_v^* = p_{vs}^0) = [RT_2 \ln p_{vs}^0 + \eta_v(T_2)]/M_e. \quad (72)$$

l'équilibre de la vapeur d'eau avec l'eau du milieu poreux implique

$$\mu_e = \mu_e(p_v^* = p_{vs}) = (RT_2 \ln p_{vs} + \eta_v(T_2))/M_e \quad (73)$$

soit

$$\Delta \mu_e = \frac{RT_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}^0}{p_{vs}}, \quad (74)$$

ce qui entraîne d'après (70), (71) et (74)

$$d\{(\mu_e)_{T_2}\} = \frac{dp_e^*}{\rho_w} + \frac{RT_2}{M_e} d\left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^0}\right). \quad (75)$$

### 6.3. Relations entre les pressions phénoménologiques et les pressions des phases à l'échelle des pores

Pour la phase liquide, la relation de Gibbs-Duhem [11] s'écrit

$$dp_e = \rho_e d\mu_e + \rho_e s_e dT_2 = \rho_e d\{(\mu_e)_{T_2}\}, \quad (76)$$

d'après (75)

$$dp_e = \frac{\rho_e}{\rho_w} dp_e^* + \frac{\rho_e RT_2}{M_e} d \left( \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \right). \quad (77)$$

Pour la phase gazeuse la relation de Gibbs-Duhem entraîne [11]

$$dp_g = \rho_a d\mu_a + \rho_v d\mu_v + \rho_g s_g dT_2 \\ = \rho_a d\{(\mu_a)_{T_2}\} + \rho_v d\{(\mu_v)_{T_2}\}, \quad (78)$$

ce qui s'écrit en utilisant (65), (66) et (60)-(62)

$$dp_g = n_1 dp_g^* = \frac{\rho_g}{\rho_g^*} dp_g^*. \quad (79)$$

Ce résultat peut s'interpréter physiquement de manière simple, si l'on considère un élément de surface géométrique plan de surface unité; le rapport  $\rho_g/\rho_g^*$  représente la fraction de cette section unité occupée par la phase gazeuse;  $p_g$  apparaît comme le force intérieure à la phase gazeuse par unité de surface géométrique. Lorsque l'influence des couches superficielles est négligeable c'est à dire lorsque  $p_{vs} = p_{vs}^*$  la pression  $p_e$  peut être interprétée de la même manière en utilisant (77).

#### 6.4. Energies internes massiques et enthalpie massique des phases et constituants

Compte tenu des relations de bilans de masse, les relations de bilans sur place d'énergie interne (30) et (31) sont indépendantes du choix de l'état de référence pour évaluer les variations d'énergie interne et la valeur de l'énergie interne affectée à cet état de référence. Les énergies internes seront évaluées en prenant comme état de référence le squelette poreux à la température  $T_0 = 273,15$  K, l'eau sous forme liquide à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0 = 101325$  Pa, l'air à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$ . Les énergies internes de ces corps séparés seront prises égales à zéro à l'état de référence. La phase solide étant supposée invariante

$$u_1 = h_1 = c_{p,1}(T_1 - T_0), \quad (80)$$

où  $c_{p,1}$  est la chaleur massique à pression constante. La phase gazeuse étant considérée comme un mélange idéal de gaz parfaits:

$$u_v = c_{p,e}(T_2 - T_0) + L(T_2) - \frac{RT_2}{M_e}, \quad (81)$$

$$h_v = c_{p,e}(T_2 - T_0) + L(T_2), \quad (82)$$

où  $c_{p,e}$  est la chaleur massique à pression constante de l'eau, supposée indépendante de la température,  $L(T_2)$  est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à la température  $T_2$ . Pour l'air

$$u_a = c_{v,a}(T_2 - T_0), \quad (83)$$

$$h_a = c_{v,a}(T_2 - T_0) + \frac{RT_2}{M_a} \quad (84)$$

où  $c_{v,a}$  est la chaleur massique de l'air à volume constant supposée indépendante de la température. Pour l'eau liquide, supposée incompressible à l'échelle des pores, si

l'on néglige la chaleur et le travail de formation des couches superficielles devant la capacité calorifique

$$u_e = h_e = c_{p,e}(T_2 - T_0). \quad (85)$$

#### 7. MODELE SIMPLIFIE POUR LES APPLICATIONS USUELLES

Dans de nombreuses applications:

(1) Les vitesses et les accélérations sont faibles.

(2) La viscosité à l'intérieur des phases liquide et gazeuse peut être négligée et ces fluides peuvent être considérés comme des fluides parfaits [13]:

$$P_i^{km} = p_i \delta^{km}; \quad i = e, a, v, g. \quad (86)$$

(3) Les seules forces à distance sont les forces de pesanteur:

$$f_i^k = g^k; \quad i = 1, e, a, v, g. \quad (87)$$

Les bilans de quantité de mouvement (16) et (18) s'écrivent

$$-p_{i,k} + \rho_i g^k - j_i^k = 0; \quad i = e, g, \quad (88)$$

et le flux  $J_{q2}^k$  défini par (41) devient un flux de chaleur par conduction pure

$$J_{q2}^k = J_{q2}^k = \sum_{i=e,a,v} J_{qi}^k. \quad (89)$$

D'après (29), (31), (39), (86) et (89), le bilan d'énergie pour l'ensemble liquide + gaz s'écrit, compte tenu des simplifications ci-dessus,

$$\sum_{i=e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i h_i v_i^k)_k - J_{q2,k}^k - \dot{u}_1. \quad (90)$$

Dans les forces thermodynamiques de diffusion (48) et de changement de phase (49) les vitesses et accélérations peuvent être négligées devant les différences de potentiels chimiques massiques; les relations phénoménologiques s'écrivent alors en tenant compte de (56), (57), (67), (86)-(88),

$$J_{q1}^k = - \frac{L_{11}}{T_1^2} T_{1,k}, \quad (91)$$

$$J_{q2}^k = - \frac{L_{22}}{T_2^2} T_{2,k} + L_{2d} R \left( \frac{1}{M_a} \ln p_a^* - \frac{1}{M_e} \ln p_e^* \right)_k \\ + \frac{L_{2e}}{T_2} (v_e^k - v_g^k), \quad (92)$$

$$J_v^k = - \frac{L_{2d}}{T_2^2} T_{2,k} + L_{dd} R \left( \frac{1}{M_a} \ln p_a^* - \frac{1}{M_e} \ln p_e^* \right)_k, \quad (93)$$

$$v_e^k = - \frac{T_2}{L_{ee}} (p_{e,k} - \rho_e g^k) - \frac{L_{eg}}{L_{ee}} v_g^k + \frac{L_{2e}}{L_{ee}} \frac{T_{2,k}}{T_2}, \quad (94)$$

$$v_g^k = - \frac{T_2}{L_{gg}} (p_{g,k} - \rho_g g^k) - \frac{L_{ge}}{L_{gg}} v_e^k - \frac{L_{2e}}{L_{gg}} \frac{T_{2,k}}{T_2}, \quad (95)$$

$$J = \frac{L_{1e}}{T_2} (\mu_e - \mu_v), \quad (96)$$

$$\ddot{u}_1 = L_{qq} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (97)$$

En prenant en compte (77), (79), (63) et (64), les relations (94) et (95) s'écrivent, en notant  $z$  la coordonnée suivant un axe vertical dirigé vers le haut :

$$v_c^k = - \frac{T_2 \rho_g g}{L_{ce}} \left[ \psi_{,k} + \frac{p_{g,k}^*}{\rho_w g} + z_{,k} + \frac{RT_2}{M_{cg}} \left( \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^o} \right)_{,k} \right] - \frac{L_{ceg}}{L_{ce}} v_g^k + \frac{L_{2c}}{L_{ce}} \frac{T_{2,k}}{T_2}, \quad (98)$$

$$v_g^k = - \frac{T_2 \rho_g g}{L_{gg}} \left( \frac{p_{g,k}^*}{\rho_g^* g} + z_{,k} \right) - \frac{L_{ceg}}{L_{gg}} v_c^k - \frac{L_{2c}}{L_{gg}} \frac{T_{2,k}}{T_2}. \quad (99)$$

Il a été montré que la relation phénoménologique de changement de phase peut se mettre sous la forme [15] :

$$J = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} + (\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} - L_{rv} \frac{R}{M_c} \ln \frac{p_{vs}^*}{p_{vs}}. \quad (100)$$

Dans cette relation,  $\rho_{vs}$  et  $v_{vs}^k$  sont respectivement la masse volumique apparente et la vitesse de la vapeur d'eau lorsque celle-ci est en équilibre avec l'eau liquide du milieu poreux ( $p_{vs}^* = p_{vs}$ ).

Dans le cadre des hypothèses de départ et des hypothèses du paragraphe 7, le modèle mathématique se compose des relations de bilan (9), (10), (11), (31) et (90); des relations phénoménologiques (91), (92), (93), (97)–(100); des fonctions d'état (59)–(61), (80)–(85). Pour boucler ce modèle il est nécessaire d'ajouter à ces équations les relations expérimentales  $\psi(\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_1, T_2)$  et  $p_{vs}(\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_1, T_2)$ . Ce modèle dont la complexité reflète celle du milieu poreux non saturé permet d'aborder de nombreuses applications; il pourra être simplifié en faisant des hypothèses complémentaires dont la nature dépendra du problème traité. Pour activer le modèle le recours à l'expérience apparaît indispensable pour déterminer les sept coefficients phénoménologiques propres  $L_{11}, L_{22}, L_{dd}, L_{ce}, L_{gg}, L_{rr}, L_{qq}$  et les trois coefficients de couplage  $L_{2d}, L_{eg}, L_{2c}$ . Comme il sera montré dans le paragraphe suivant, certains de ces coefficients peuvent être reliés à des coefficients déjà étudiés expérimentalement.

### 8. COMPARAISON ENTRE LES RELATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES ET LES LOIS EXPERIMENTALES CONNUES

La validation des relations phénoménologiques présentées dans cette étude réside dans leur conformité aux lois expérimentales connues. Il n'existe pratiquement pas de résultats expérimentaux dans le cas des vitesses et accélérations fortes et la comparaison pourra être seulement effectuées dans le cas important, au point de vue des applications, des vitesses et accélérations faibles, c'est à dire pour les relations du paragraphe 7.

#### 8.1. Relations phénoménologiques de diffusion et de conduction thermique

Les résultats expérimentaux sur la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse concernent

essentiellement le cas où la pression totale de la phase gazeuse est uniforme; dans ce cas, d'après (48) et (68), la relation phénoménologique de diffusion (58) s'écrit

$$J_v^k = - \frac{L_{2d}}{T_2^2} T_{2,k} - \frac{L_{dd} R M_g}{p_v^* M_a M_c} \frac{p_g^*}{p_g^* - p_v^*} p_{v,k}^*. \quad (101)$$

La forme de cette relation est parfaitement conforme avec l'expérience [7, 16]; les coefficients  $L_{dd}$  et  $L_{2d}$  peuvent être reliés aux coefficients de diffusion étudiés par ailleurs [7, 17]. Ces études ont d'ailleurs montré que le premier terme de second membre de (101) est négligeable devant le second, ce qui implique que  $L_{2d}$  est négligeable devant  $L_{dd}$ . En combinant (92) et (93), la relation phénoménologique de conduction thermique pour l'ensemble liquide + gaz, s'écrit

$$J_{q2}^k = \left( -L_{22} + \frac{L_{2d}^2}{L_{dd}} \right) \frac{T_{2,k}}{T_2^2} + \frac{L_{2d}}{L_{dd}} J_v^k + \frac{L_{2c}}{T_2} (v_c^k - v_g^k). \quad (102)$$

Dans le cas des vitesses faibles, cette équation se réduit au premier terme du second membre et, de même que (91), elle est évidemment conforme à la loi de Fourier.

#### 8.2. Relations phénoménologiques de filtration des phases liquide et gazeuse

Le premier terme du second membre de (98) est parfaitement conforme à la loi de Darcy [6]. Il est remarquable de constater que le potentiel de transport obtenu dans cette étude peut se décomposer en plusieurs potentiels déjà mis en évidence expérimentalement [7]:  $\psi$  potentiel capillaire,  $p_g^*/\rho_w g$  potentiel dû à la pression de la phase gazeuse,  $z$  potentiel gravitaire. Quand au potentiel

$$\frac{RT_2}{M_{cg}} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^o}$$

il est dû à la déviation de  $p_{vs}$  par rapport à  $p_{vs}^o$ , causée par l'existence de surface de séparation courbes aux très faibles teneurs en eau. On sait que cette déviation peut également être causée par la présence d'un soluté dans la phase liquide et, si l'hypothèse "eau pure" n'avait pas été posée au début de l'étude, le dernier potentiel correspondrait alors au potentiel osmotique. Aux termes de couplage près, la relation (99) correspond à la loi de Darcy pour la phase gazeuse [6]. Les coefficients  $L_{ce}$  et  $L_{gg}$  peuvent être reliés aux coefficients de Darcy. Les termes  $-(L_{ce}/L_{ce})v_c^k$  et  $-(L_{cg}/L_{gg})v_c^k$  rendent compte de l'entraînement mutuel des deux phases. Les termes

$$\frac{L_{2c}}{L_{ce}} \frac{T_{2,k}}{T_2} \quad \text{et} \quad - \frac{L_{2c}}{L_{gg}} \frac{T_{2,k}}{T_2}$$

qui apparaissent dans (98) et (99) ont été mis en évidence par l'expérience [18].

#### 8.3. Relations phénoménologiques de changement de phase de l'eau dans un milieu poreux et de transfert de chaleur entre phases

Une étude expérimentale [15] a permis de vérifier la relation (100). De plus, cette étude a montré que le

coefficient  $L_{rr}$  est fortement influencé par la teneur en eau liquide du milieu poreux. Finalement, la relation (97) est conforme à la loi expérimentale qui régit les transferts de chaleur entre deux corps à température différente [16].

## 9. CONCLUSION

L'étude proposée montre que les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles permettent une modélisation des milieux poreux non saturés dont les résultats sont en accord avec l'expérience connue. Par rapport aux études antérieures, la contribution porte essentiellement sur deux points :

(1) Pour refléter la constitution du milieu poreux réel, dont les constituants sont distribués suivant trois phases, animées de mouvements fort différents, le concept de mouvement barycentrique, traditionnellement utilisé pour la description des mélanges moléculaires, est abandonné. La conséquence immédiate est l'obtention de la source d'entropie à partir de trois relations de Gibbs—une pour chaque phase dérivée suivant le mouvement de la phase considérée.

(2) Une réflexion sur la liaison entre variables phénoménologiques et variables expérimentales a permis de confronter les relations phénoménologiques déduites de la source d'entropie, aux lois expérimentales connues. On notera en particulier que la loi de Darcy généralisée au milieu poreux non saturé a pu être retrouvée à partir des relations phénoménologiques de filtration des phases liquide et gazeuse, dans le cas des vitesses et accélérations faibles.

La conformité entre les relations phénoménologiques et les lois expérimentales autorise l'extension de l'approche à l'étude de phénomènes élémentaires nouveaux : changements de phases et transferts d'énergie entre phases. Comme cela a été montré pour le changement de phase de l'eau [15], l'avantage de cette approche est de proposer la structure des relations phénoménologiques des phénomènes étudiés et de placer l'expérience au niveau de la vérification des relations obtenues et de la mesure des coefficients phénoménologiques, en évitant ainsi la phase de recherche empirique de la forme des lois des phénomènes concernés.

Sur le plan des applications, les équations proposées dans le cas de vitesses et accélérations fortes ouvrent la porte à l'étude des phénomènes dynamiques dans les milieux poreux. Dans le cas de vitesses et accélérations faibles, le modèle obtenu permet de faire face à de nombreuses applications dans des domaines variés : génie civil, agronomie, énergie géothermique et stockage d'énergie solaire dans les sols.

Ce modèle, dont la complexité reflète celle des

milieux poreux non saturés est caractérisé par sa souplesse : il pourra être simplifié pour une application donnée en introduisant des hypothèses dictées par la nature du problème physique abordé ou étendu pour de nouvelles applications en introduisant de nouveaux phénomènes élémentaires : changement de phase de la phase solide, réactions chimiques, diffusions de constituants, dissolutions de constituants. . .

## REFERENCES

1. I. Prigogine, *Introduction à la Thermodynamique des Processus Irréversibles*. Dunod, Paris (1968).
2. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, pp. 23, 26, 31, 35, 204. North-Holland, Amsterdam (1974).
3. S. A. Taylor and J. W. Cary, Linear equations for the simultaneous flow of matter and energy in a continuous soil system, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **28**, 167-172 (1964).
4. P. H. Groenewelt and G. H. Bolt, Non-equilibrium thermodynamics of the soil-water system, *J. Hydrology* **7**, 358-388 (1969).
5. S. K. Bajjal and A. N. Sriramulu, Some aspects of non equilibrium thermodynamics in flow through porous media, *Indian J. Technol.* **13**, 480-483 (1975).
6. A. E. Scheidegger, *The Physics of Flow through Porous Media* (3rd edn.), pp. 57, 248. University of Toronto Press (1974).
7. L. D. Baver, W. H. Gardner and W. R. Gardner, *Soil Physics* (4th edn.), pp. 238, 293. John Wiley, New York (1972).
8. C. Marle, Application de la thermodynamique des processus irréversibles à l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, *Bull. RILEM* **29**, 107-117 (1965).
9. P. Guélin, Thermodynamique des filtrations polyphasiques, Thèse de Doc. ès Sciences physiques, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble (1970).
10. I. Prigogine et P. Mazur, Sur deux formulations de l'hydrodynamique et le problème de l'hélium liquide II, *Physica* **17**, 661-679 (1951).
11. P. Mazur et I. Prigogine, Sur l'hydrodynamique des mélanges liquides de He<sup>3</sup> et He<sup>4</sup>, *Physica* **17**, 680-693 (1951).
12. C. Truesdell and C. Toupin, The classical field theories, in *Handbuch der Physik*, Band III/1, pp. 226, 470, 472, 567, 614. Springer, Berlin (1960).
13. P. Germain, *Mécanique des Milieux Continus*, pp. 125, 143. Dunod, Paris (1965).
14. E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, pp. 28, 122. Dunod, Paris (1965).
15. J. C. Benet and P. Jouanna, Phenomenological relation of phase change of water in porous medium: experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient, *Int. J. Heat Mass Transfer* **25**, 1747-1754 (1982).
16. E. R. G. Eckert, *Heat and Mass Transfer*, pp. 451, 470. McGraw-Hill, New York (1959).
17. D. A. De Vries and A. J. Kruger, On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air, Colloques internationaux du CNRS n°160, Edition du CNRS, Paris (1967).
18. J. R. Philips and D. A. De Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients, *Trans. Am. Geophys. Union* **38**, 222-232 (1957).

## NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS IN NON-SATURATED POROUS MEDIA WITH PHASE CHANGE

**Abstract**—The construction of models of non-saturated porous media is approached using the thermodynamics of irreversible processes. The mean motion concept is not very suited to non-saturated porous media and is not made use of when determining the balance equations; the source of entropy is obtained by writing the Gibbs equation of each of the three phases. The phenomenological relations obtained from this source are in conformity with known experimental laws. The approach proposed enables account to be taken of phenomena occurring at the interfaces, such as changes of phase and transfer of heat between phases. The model obtained has numerous applications: civil engineering, agronomy, heat storage and geothermics.

## NICHTGLEICHGEWICHTSTHERMODYNAMIK BEI ÜNGESÄTTIGTEN PORÖSEN STOFFEN MIT PHASENWECHSEL

**Zusammenfassung**—Mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse werden Modell für ungesättigte poröse Stoffe erstellt. Das mittlere Bewegungsmodell eignet sich nicht sonderlich für ungesättigte poröse Stoffe und wird auch zur Aufstellung der Bilanzgleichungen nicht herangezogen; die Bestimmungsgleichung für die Entropie wird erhalten, indem die Gibbsschen Gleichungen für jede der drei Phasen angeschrieben werden. Die phänomenologischen Beziehungen, die sich aus dieser Bestimmungsgleichung ergeben, stehen in Einklang mit bekannten empirischen Gesetzen. Der vorgeschlagene Ansatz ermöglicht es, die an den Grenzflächen auftretenden Phänomene wie Phasenwechsel und Wärmeübertragung zwischen den Phasen zu berücksichtigen. Für das erhaltene Modell gibt es zahlreiche Anwendungsbereiche: Bauingenieurwesen, Agronomie, Wärmespeicherung und Geothermie.

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

**Аннотация**—Модели ненасыщенных пористых сред строятся на основе термодинамики необратимых процессов. Понятие об усредненном движении не совсем подходит для ненасыщенных пористых сред и не используется при выводе балансных уравнений; источник энтропии определяется с помощью уравнения Гиббса, записываемого для каждой из трех фаз. Полученные таким образом феноменологические соотношения согласуются с известными экспериментальными зависимостями. Предлагаемый в работе метод позволяет учитывать такие явления, происходящие на границах раздела, как изменения фазы и перенос тепла между фазами. Полученная модель может использоваться в самых различных областях: гражданском строительстве, агрономии, энергетике и геотеплотехнике.