

TH - GF12

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat - Mention SCIENCES

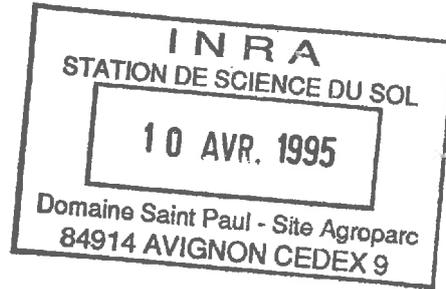
CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE
DES MILIEUX POREUX NON SATURES
AVEC CHANGEMENT DE PHASE

par

J.C. BENET

Soutenue le 18 Septembre 1981 devant la Commission d'Examen.

JURY :	MM.	J.J. MOREAU	Président
		S. BORIES	
		P. JOUANNA	
		J.P. MARIE	Examineurs
		J.C. MASO	
		F. MEUNIER	



PARTIE I

MODELE MATHEMATIQUE DES MILIEUX

POREUX NON SATURES

A.- CADRE DE L'ÉTUDE THÉORIQUE

a.- MILIEUX POREUX NON SATURÉS ET MODELES MATHÉMATIQUES.

§1.- Physique des milieux poreux non saturés; phases et constituants.

Le modèle théorique développé dans cette partie, a pour but de décrire l'évolution d'un milieu hétérogène composé d'une phase solide, d'une phase liquide, d'une phase gazeuse, placé dans une situation de déséquilibre thermodynamique. Ce milieu hétérogène particulier sera dénommé : milieu poreux non saturé.

- La phase solide. Cette phase peut être constituée par des grains ou un squelette poreux. Nous admettons que cette phase est invariante au cours du temps, qu'elle est "macroscopiquement" isotrope et chimiquement inerte.
- La phase liquide. La phase liquide constituée par de l'eau occupe partiellement les vides de la phase solide. Nous admettons qu'elle est parfaitement pure et qu'aucune réaction chimique ne se développe en son sein.
- La phase gazeuse. Cette phase occupe l'espace laissé libre; elle est constituée par un mélange d'air et de vapeur d'eau.
- Phases non autonomes, couches superficielles. Les différentes phases sont séparées par des couches superficielles :
 - couche de séparation entre la phase liquide et gazeuse dont la géométrie satisfait en chaque point à la formule de LAPLACE¹;
 - couche de séparation entre la phase liquide et la phase solide.

¹ DEFAY R., PRIGOGINE I. [1951,1, p. 6]

Ces différentes couches peuvent être considérées comme des phases non-autonomes¹, c'est-à-dire que leurs propriétés dépendent des phases qu'elles séparent. Dans ce qui suit, les phases superficielles sont supposées faire partie de la phase liquide.

Nota : Dans cette étude les trois constituants du milieu poreux choisis sont : la roche, l'eau et l'air; il serait possible, sans modification importante du modèle mathématique de la partie I, de choisir des constituants différents, afin de faire face aux applications pétrolières ou aux problèmes de stockage d'énergie par changement de phase.

§2.- Physique des milieux hétérogènes et modèles mathématiques phénoménologiques.

Il existe deux échelles possibles de modélisation des milieux poreux :

- une échelle dite "microscopique" pour laquelle la taille des particules de matière considérée est faible par rapport aux dimensions des pores; compte tenu de la grande diversité de la distribution géométrique des phases dans les milieux poreux naturels, cette approche apparaît inapplicable;
- une échelle dite "macroscopique" qui correspond à des particules de matière dont la taille est grande par rapport aux pores du milieu poreux; à l'intérieur même de cette dernière approche on peut distinguer deux optiques possibles : soit on pose les problèmes de modélisation en terme de valeurs moyennes définies à partir de paramètres "microscopiques" par des processus de macroscopisation², soit on adopte l'approche phénoménologique proposée en particulier par TRUESDELL et TOUPIN³ : cette approche consiste à ignorer la structure de la matière et à considérer que le milieu hétérogène peut être modélisé par une superposition de champs continus : masses volumiques, vitesses, température, énergie interne, entropie auxquels on applique les principes de la mécanique et de la thermodynamique; la validation

¹ DEFAY R., PRIGOGINE I. [1951, 1, p. 259].

² COUDERT J.F. [1973, 1, pp. 171-183], MARLE [1965, 4, pp. 107-117].

³ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960, 2, pp. 226-234].

d'un modèle phénoménologique réside dans la conformité de ses conséquences avec les faits expérimentaux. Nous adoptons ici cette dernière approche.

§3.- Les modèles mathématiques des milieux poreux non saturés.

Parmi les modèles mathématiques phénoménologiques développés ces deux dernières décennies pour décrire les transferts d'énergie et de matière dans les milieux poreux non saturés, on peut distinguer deux types d'approche :

- la première, issue de la mécanique des fluides, consiste à introduire les lois physiques expérimentales des processus élémentaires (loi de Darcy, loi de Fourier, loi de Fick ...) dans les relations de bilan;
- la seconde, basée sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I.), est caractérisée par une déduction des lois qui régissent les processus élémentaires de l'examen de la source d'entropie. Cette approche est particulièrement indiquée pour modéliser les milieux poreux en état de non-équilibre thermodynamique; elle est basée sur un nombre limité de principes et d'hypothèses :

- . conservation de la masse,
- . principes de la mécanique et de la thermodynamique,
- . hypothèse de l'équilibre local¹,
- . hypothèse de linéarité²,
- . principe de Curie³.

Le grand avantage de la Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles est de permettre à partir de l'examen de la source d'entropie d'identifier et de séparer les différents phénomènes élémentaires irréversibles et surtout de prévoir la forme des relations phénoménologiques qui les régissent.

Le modèle de la T.P.I. a été initialement développé pour décrire les mélanges à l'échelle moléculaire; il est basé sur l'écriture d'une seule relation de Gibbs suivant le mouvement barycentrique,⁴

¹ GERMAIN P. [1973, 3, pp. 143-145].

² DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, pp. 30-31].

³ TRUESDELL C. [1968, 6, p. 136].

⁴ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p. 23].

une application directe de ce modèle aux sols non saturés¹ conduit inévitablement à définir le mouvement des phases et constituants par une relation phénoménologique sur la vitesse barycentrique et des relations de diffusion des phases et constituants par rapport au mouvement barycentrique. Ces relations correspondent mal à la physique des milieux poreux :

- la loi de filtration est globale alors que l'expérience a permis de mettre en évidence des lois de filtration distinctes pour la phase liquide et la phase gazeuse,
- les relations de diffusion obtenues ne font aucune différence entre la diffusion à l'échelle moléculaire de l'air et de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse et la diffusion des phases non miscibles.

Une autre difficulté de l'application directe du modèle de la T.P.I. basé sur une seule relation de Gibbs aux milieux poreux, est l'impossibilité de prendre en compte les transferts d'énergie entre phases : dans ce modèle, en effet, la température est introduite par l'intermédiaire de la relation de Gibbs, l'écriture d'une seule relation de Gibbs ne permet donc pas de définir des champs de température différents pour les diverses phases et de prendre en compte les transferts d'énergie calorifique entre phases; si par exemple, on mélange du sable et de l'eau à température différente, le système va tendre vers un équilibre thermique; un tel phénomène pourtant très simple ne peut être décrit par un modèle basé sur une seule relation de Gibbs.

L'écriture de deux relations de Gibbs est envisagée par MARLE² dans le cas d'un milieu saturé, ce qui permet à cet auteur de prendre en compte les transferts d'énergie entre phases et de retrouver la loi de Darcy dans ce cas simple. Dans le cas des milieux non saturés, l'écriture de deux relations de Gibbs : l'une pour la phase solide, l'autre pour l'ensemble phase gazeuse - phase liquide³, est une amorce de solution; la source d'entropie fait apparaître les transferts d'énergie entre la phase solide et les autres phases sans toutefois permettre une description de l'hydrodynamique des phases du milieu poreux conforme à l'expérience.

¹ CARY J.W., TAYLOR S.A. [1962, 1]; [1962, 2]; TAYLOR S.A., CARY W. [1964, 5]; GROENEVELT P.H., BOLT G.H. [1969, 3]; [1972, 2]; [1972, 4]; BAIJAL S.K., SRIRAMULU A.N. [1975, 1, p. 480].

² MARLE C. [1965, 4].

³ GUELIN P. [1970, 2].

§4.- Buts et cadre de l'étude théorique.

L'étude théorique de la partie I s'inscrit à la suite des travaux rappelés dans le paragraphe précédent, son but est double :

- obtenir, en utilisant les méthodes de la T.P.I. linéaire, des relations phénoménologiques de filtration des phases et de diffusion de la vapeur d'eau conformes aux lois physiques mises en évidence expérimentalement : lois de Darcy pour la phase liquide et la phase gazeuse¹, loi de diffusion de la vapeur d'eau et de l'air par rapport au mouvement barycentrique de la phase gazeuse²;
- introduire les phénomènes élémentaires de changement de phase de l'eau et de transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases afin d'étendre le domaine d'application du modèle.

Nous poserons les limitations suivantes :

- . nous ferons l'hypothèse que la phase gazeuse se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits,
- . nous admettrons que la phase solide est invariante, macroscopiquement uniforme et isotrope,
- . nous supposons que la seule réaction qui se développe dans le milieu poreux est le changement de phase de l'eau :



Dans un milieu poreux, les vitesses et les accélérations sont généralement faibles; cette hypothèse lorsqu'elle est adoptée au départ permet de simplifier les calculs. Cependant dans une approche basée sur la T.P.I., des simplifications quantitatives justifiées au niveau des relations de bilan d'énergie ou de masse risquent d'éliminer des phénomènes importants au niveau de la source d'entropie et des relations phénoménologiques. Par exemple, lorsque les vitesses sont faibles, l'énergie développée par friction entre phases pourrait

¹ BEAR J., ZASLAVSKY D., IRMAY S. [1968, 1, p. 273].

² BAVER L.D., GARDNER W.H., GARDNER W.R. [1972, 1, p. 238].

être négligée dans le bilan d'énergie, cependant par la suite les termes qui correspondent à cette énergie apparaissent dans la source d'entropie pour donner naissance aux lois de Darcy. Dans une approche utilisant les méthodes de la T.P.I., il serait donc dangereux d'effectuer des simplifications au cours des calculs; le cas des vitesses et accélérations faibles se déduit naturellement du cas général et sera exposé à la fin de l'étude théorique.

Les phénomènes d'hystérésis sont très importants dans les milieux poreux; ils affectent en particulier la succion capillaire et semblent liés à la non unicité de l'état d'équilibre mécanique de l'eau liquide dans le milieu poreux. Ce problème qui a fait l'objet de nombreuses recherches¹ ne semble pas résolu de façon satisfaisante dans tous les cas, il ne sera pas abordé dans cette étude et nous supposerons que l'on connaît l'histoire du milieu poreux et l'évolution de la succion capillaire qui lui est associée.

§5.- Hypothèse de base de l'étude théorique.

Notre étude se distingue des études précédentes sur les milieux poreux non saturés par l'abandon du concept de vitesse barycentrique dans l'écriture des bilans (en particulier dans le bilan d'entropie) et par l'écriture de la relation de Gibbs pour chaque phase suivant son propre mouvement.

D'après PRIGOGINE et MAZUR², la possibilité d'écrire la relation de Gibbs suivant le mouvement barycentrique réside dans le fait que les distributions des vitesses (au sens de la thermodynamique statistique) "des différents constituants sont voisines d'une distribution d'équilibre autour du barycentre de chaque élément de volume"; "cette distribution résulte des échanges de quantité de mouvement entre les différents constituants". Toujours d'après PRIGOGINE et MAZUR, dans le "cas où les chocs entre particules de deux espèces différentes ne correspondent qu'à un transfert faible de quantité de mouvement par rapport à celui qui s'établit entre particules de même

¹ TOPP G., MILLER E.E. [1966,3]; WASTON K.K., REGINATO R.J., JACKSON R.D. [1975,10]; POULOVASSILIS A., EL-GHAMRY W.M. [1978,5].

² PRIGOGINE I., MAZUR P. [1951,3, p. 666].

espèce", la distribution des vitesses dans une espèce est voisine d'une répartition d'équilibre suivant le mouvement de cette espèce et non plus suivant le mouvement barycentrique; la relation de Gibbs peut alors être écrite suivant le mouvement de chaque espèce. Bien que l'étude de PRIGOGINE et MAZUR ait été développée dans le cas d'un mélange d'héliums et que d'après ces auteurs "l'inhibition"^{de transfert}/de quantité de mouvement soit liée à la "différence de masse" des constituants du mélange, nous pensons que l'hypothèse qu'ils proposent est suffisamment générale pour être appliquée aux milieux poreux. Dans ce cas, en effet, les différentes phases occupent des portions d'espace disjointes, les chocs entre particules de phases différentes sont limités aux surfaces de séparation et représentent une part faible par rapport aux chocs entre particules d'une même phase, l'hypothèse d'une distribution d'équilibre dans une phase le long de son propre mouvement nous paraît plus justifiée que l'hypothèse d'une distribution d'équilibre le long du mouvement barycentrique en raison même de l'inhibition^{de transfert}/de quantité de mouvement entre particules appartenant à des phases différentes. Une justification quantitative de cette hypothèse relève de la thermodynamique statistique et sort du cadre de cette étude; nous admettrons que sa justification dans le cadre de la physique macroscopique dans lequel se place cette étude, réside dans la validité des conséquences qu'elle induit¹.

On notera que le mélange de la vapeur d'eau et de l'air dans la phase gazeuse s'effectue au niveau moléculaire; dans ce cas, il y a possibilité de transfert de quantité de mouvement entre les particules des deux constituants, la relation de Gibbs ne peut être écrite pour chaque constituant séparément; elle doit être écrite pour la phase gazeuse dans son ensemble le long de son mouvement.

Les bilans de masse et d'énergie seront déduits du formalisme des milieux hétérogènes de TRUESDELL et TOUPIN²; dans ce formalisme, les équations de base sont écrites pour chaque constituant, on en déduit par la suite les équations correspondantes pour chaque phase et pour l'ensemble des phases; cette manière de procéder permet d'obtenir la description la plus fine des phénomènes. La forme des

¹ DE GROOT S.R., MAZUR [1969,2, p. 23].

² TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2].

bilans sera cependant modifiée de façon à faire disparaître la vitesse barycentrique de leurs expressions.

b.- PARAMETRES DE DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE D'UN MILIEU POREUX NON SATURE.

Les paramètres définis dans les paragraphes qui suivent (§15 à §19) sont des paramètres phénoménologiques; ils sont définis en supposant que les phases et constituants occupent tout l'espace géométrique.

D'une façon générale, les paramètres seront indicés par $i = 1, 2, e, g, v, a$ lorsqu'ils sont relatifs respectivement :

- à la phase solide,
- à l'ensemble phase liquide + phase gazeuse,
- à la phase liquide,
- à la phase gazeuse,
- au constituant vapeur d'eau,
- au constituant air.

Les variables non indicées se rapportent à l'ensemble des phases.

§15.- Masses volumiques

La masse volumique apparente du constituant ou de la phase i sera notée ρ_i .

La masse volumique totale est donnée par :

$$\rho = \rho_1 + \rho_e + \rho_a + \rho_v \quad (15.1)$$

Pour la phase gazeuse :

$$\rho_g = \rho_a + \rho_v \quad (15.2)$$

§16.- Paramètres cinématiques : vitesses et flux de diffusion.

Les vitesses absolues sont notées v_i^k ; ces vitesses correspondent à un flux en masse de l'espèce i exprimé par $\rho_i \cdot v_i^k$.

La vitesse barycentrique est définie par :

$$\rho v^k = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i v_i^k = \sum_{i=e,a,v} \rho_i v_i^k \quad (16.1)$$

La vitesse barycentrique de la phase gazeuse est donnée par :

$$\rho_g v_g^k = \rho_a v_a^k + \rho_v v_v^k \quad (16.2)$$

d'où :

$$\rho v^k = \sum_{i=1,e,g} \rho_i v_i^k = \sum_{i=e,g} \rho_i v_i^k \quad (16.3)$$

Les flux de diffusion des phases et constituants par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble sont définis par :

$$J_i^k = \rho_i (v_i^k - v^k) ; i = 1,e,a,v \quad (16.4)$$

Pour la phase gazeuse :

$$J_g^k = \rho_g (v_g^k - v^k) = J_a^k + J_v^k \quad (16.5)$$

Compte tenu des définitions :

$$\sum_{i=1,e,a,v} J_i^k = 0 \quad (16.6)$$

et

$$\sum_{i=1,e,g} J_i^k = 0 \quad (16.7)$$

Les flux de diffusion de l'air et de la vapeur d'eau par rapport au mouvement de la phase gazeuse sont définis par :

$$J_i'^k = \rho_i (v_i^k - v_g^k) ; i = a,v \quad (16.8)$$

ce qui entraîne :

$$J_a'^k = - J_v'^k \quad (16.9)$$

Nous définirons trois modes de dérivation pour une quantité ϕ quelconque :

- la dérivée sur place notée : $\frac{\partial \phi}{\partial t}$;
- la dérivée suivant le mouvement barycentrique notée : $\dot{\phi}$;
- la dérivée suivant le mouvement d'un constituant ou d'une phase notée : $(\phi)'_i$.

Avec les relations¹:

$$\dot{\phi} = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,k} \cdot v^k \quad (16.10)$$

$$(\phi)'_i = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,k} \cdot v_i^k \quad (16.11)$$

§17.- Paramètres dynamiques : tenseurs de pression partielle.

La force intérieure au constituant i est caractérisée par un tenseur de pression partielle P_i^{km} ; soit :

- P_i^{km} pour la phase solide,
- P_e^{km} pour la phase liquide,
- P_a^{km} pour l'air,
- P_v^{km} pour la vapeur d'eau.

Ces tenseurs sont symétriques.

Nous définirons la pression partielle de l'eau liquide, de l'air et de la vapeur d'eau par² :

$$P_i = 1/3 (P_i^{11} + P_i^{22} + P_i^{33}) \quad (17.1)$$

Nous poserons :

$$P_I^{km} = \sum_{i=1,e,a,v} P_i^{km} \quad (17.2)$$

¹ TRUESDELL D., TOUPIN R. [1960,2, p. 470].

² PRIGOGINE I., MAZUR P. [1951,3, p. 667].

Ce tenseur est également symétrique.

§18.- Paramètres thermodynamiques : énergie interne, température et entropie.

Nous noterons u_i l'énergie interne par unité de masse du constituant i .

L'énergie interne par unité de masse de l'ensemble est définie par :

$$u = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i u_i \quad (18.1)$$

L'énergie interne par unité de masse de la phase gazeuse est donnée par :

$$u_g = \frac{1}{\rho_g} (\rho_a u_a + \rho_v u_v) \quad (18.2)$$

A partir de l'entropie par unité de masse s_i de chaque constituant nous définissons de la même façon l'entropie par unité de masse de l'ensemble :

$$s = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i s_i \quad (18.3)$$

et de la phase gazeuse :

$$s_g = \frac{1}{\rho_g} (\rho_a s_a + \rho_v s_v) \quad (18.4)$$

Afin de pouvoir traiter les problèmes relatifs à la géothermie, nous introduisons deux champs de température :

T_1 : température de la phase solide.

T_2 : température des phases liquides et gazeuses.

Ces températures seront introduites par la relation de Gibbs lors de l'écriture du bilan d'entropie.

§19.- Choix des variables indépendantes; variables d'état.

Parmi les paramètres ci-dessus, nous prendrons les paramètres suivants comme variables d'état indépendantes :

$$\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_1, T_2$$

Nous rappelons que nous supposons ρ_1 indépendant du temps et du point.

* * *

*

B.- LOIS DE CONSERVATION

a.- BILANS DE MASSE.

§21.-Forme générale des bilans.

Dans un milieu hétérogène, le bilan de masse pour un constituant est de la forme¹:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = - (\rho_i v_i^k)_{,k} + \hat{C}_i \quad (21.1)$$

\hat{C}_i : apport de masse du constituant i par unité de volume de milieu poreux et de temps.

§22.- Phase solide.

La phase solide étant supposée inerte, le bilan de masse s'exprime par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 = 0 \quad (22.1)$$

§23.- Phase liquide.

Ce bilan s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = - (\rho_e v_e^k)_{,k} - J \quad (23.1)$$

J : "vitesse" de changement de phase = masse d'eau qui passe de l'état liquide à l'état de vapeur par unité de temps et de volume.

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2, p. 472].

§24.- Vapeur d'eau, air, phase gazeuse.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = -(\rho_v v_v^k)_{,k} + J \quad (24.1)$$

Compte tenu de (16.8) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = -(\rho_v \cdot v_g^k)_{,k} - (J_v^k)_{,k} + J \quad (24.2)$$

Pour l'air le bilan de masse s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a = -(\rho_a \cdot v_a^k)_{,k} \quad (24.3)$$

Compte tenu de (16.8) et (16.9) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a = -(\rho_a \cdot v_g^k)_{,k} + (J_v^k)_{,k} \quad (24.4)$$

En sommant (24.2) et (24.4) on obtient le bilan pour la phase gazeuse :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g = -(\rho_g \cdot v_g^k)_{,k} + J \quad (24.5)$$

§25.- Ensemble des constituants.

Pour l'ensemble des constituants, on obtient, en sommant les bilans de masse de chaque constituant.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -(\rho \cdot v^k)_{,k} \quad (25.1)$$

b.- BILANS DE QUANTITE DE MOUVEMENT.

§27.- Forme générale des bilans.

Pour un constituant, le bilan de quantité de mouvement s'écrit¹ :

$$\rho_i \gamma_i^k = \rho_i (v_i^k)' = - p_{i,m}^{km} + \rho_i f_i^k - \lambda_i^k \quad (27.1)$$

γ_i^k : accélération du constituant i,

p_i^{km} : contrainte partielle relative au constituant i,

f_i^k : force à distance par unité de masse sur le constituant i,

λ_i^k : source de quantité de mouvement pour le constituant i par unité de volume de milieu poreux.

§28.- Phase solide.

L'équilibre de la phase solide se traduit par :

$$0 = - p_{1,m}^{km} + \rho_1 f_1^k - \lambda_1^k \quad (28.1)$$

§29.- Phase liquide.

Le bilan de quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho_e \gamma_e^k = - p_{e,m}^{km} + \rho_e f_e^k - \lambda_e^k \quad (29.1)$$

§30.- Air et vapeur d'eau.

Pour l'air :

$$\rho_a \gamma_a^k = - p_{a,m}^{km} + \rho_a f_a^k - \lambda_a^k \quad (30.1)$$

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2, p. 567]; dans (27.1) nous utilisons le tenseur défini par ces auteurs p. 544 et appelé "pression tensor"; le bilan de quantité de mouvement devient alors identique au bilan utilisé par PRIGOGINE I. et MAZUR P. [1951,3, p. 667].

Pour la vapeur d'eau :

$$\rho_v \gamma_v^k = - P_{v,m}^{km} + \rho_v \bar{f}_v^k - \lambda_v^k \quad (30.2)$$

§31.- Ensemble des constituants et phase gazeuse.

Formellement le bilan de quantité de mouvement pour l'ensemble des constituants s'écrit :

$$\rho \gamma^k = \rho \dot{v}^k = - P_{,m}^{km} + \rho \bar{f}^k \quad (31.1)$$

P^{km} : tenseur de contrainte totale dans le milieu poreux; ce tenseur sera défini §32, en fonction des contraintes partielles.

\bar{f}^k : force à distance par unité de masse sur l'ensemble de la mixture :

$$\rho \bar{f}^k = \sum_{i=1,e,a,v} \rho_i \bar{f}_i^k \quad (31.2)$$

De même le bilan de quantité de mouvement pour la phase gazeuse s'écrit de manière purement formelle :

$$\rho_g \gamma_g^k = \rho_g (\dot{v}_g^k)' = - P_{g,m}^{km} + \rho_g \bar{f}_g^k - \lambda_g^k \quad (31.3)$$

P_g^{km} : tenseur de contrainte totale dans la phase gazeuse ; ce tenseur sera défini §33.

\bar{f}_g^k : force à distance par unité de masse de la phase gazeuse :

$$\rho_g \bar{f}_g^k = \rho_a \bar{f}_a^k + \rho_v \bar{f}_v^k \quad (31.4)$$

§32.- Contrainte totale et contraintes partielles; relations entre sources de quantité de mouvement, vitesse de changement de phase et flux de diffusion.

Appliquons la relation (16.10) à la quantité ρv^k :

$$(\rho \dot{v}^k) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} v^m \quad (32.1)$$

D'après le bilan de masse (25.1) il vient :

$$\rho \dot{v}^k = \rho \gamma^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho v^k v^m)_{,m} \quad (32.2)$$

Ce qui entraîne d'après (31.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) = (-p^{km} - \rho v^k v^m)_{,m} + \rho f^k \quad (32.3)$$

Appliquons la relation (16.11) aux quantités $\rho_i v_i^k$; $i=1,e,a,v$

$$(\rho_i v_i^k)' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i^k) + (\rho_i v_i^k)_{,m} v_i^m \quad (32.4)$$

D'après les bilans de masse (21.1), il vient :

$$\rho_i (v_i^k)' = \rho_i \gamma_i^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i^k) + (\rho_i v_i^k v_i^m)_{,m} - \hat{C}_i v_i^k \quad (32.5)$$

Compte tenu des bilans de quantité de mouvement (27.1), en sommant (32.5) pour $i=1,e,a,v$ et compte tenu de (16.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) = \sum_{i=1,e,a,v} [(-p_i^{km} - \rho_i v_i^k v_i^m)_{,m} + \rho_i f_i^k - \lambda_i^k] + \sum_{i=e,a,v} \hat{C}_i v_i^k \quad (32.6)$$

En identifiant (32.3) et (32.6), compte tenu de (16.4) et de (31.2) il vient¹:

$$p^{km} = \sum_{i=1,e,a,v} (p_i^{km} + \frac{J_i^k J_i^m}{\rho_i}) \quad (32.7)$$

¹ MAZUR P., PRIGOGINE I. [1951,2, p. 682]. TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2, p. 567].

et :

$$\sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k - \sum_{i=e,a,v} \bar{C}_i v_i^k = 0 \quad (32.3)$$

Cette dernière relation conduit d'après (16.4) et dans le cas particulier de cette étude, où l'on ne prend en compte que le changement de phase de l'eau, c'est-à-dire $\bar{C}_e = -J$, $\bar{C}_v = J$, $\bar{C}_a = 0$, à l'expression :

$$\sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k + J \left(\frac{J_e^k}{\rho_e} - \frac{J_v^k}{\rho_v} \right) = 0 \quad (32.9)$$

§33.- Contrainte totale dans la phase gazeuse et contraintes partielles de l'air et de la vapeur d'eau; expression de la source de quantité de mouvement de la phase gazeuse.

Appliquons la relation (16.11) à $\rho_i v_i^k$ en dérivant suivant le mouvement des trois phases :

$$(\rho_i v_i^k)' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i^k) + (\rho_i v_i^k)_{,m} v_i^m \quad i=1,e,g \quad (33.1)$$

D'après les bilans de masse (22.1), (23.1) et (24.5), (33.1) peut s'écrire :

$$\rho_i (v_i^k)' = \rho \gamma_i^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i^k) + (\rho_i v_i^k v_i^m)_{,m} - \bar{C}_i v_i^k \quad (33.2)$$

Compte tenu des bilans de quantité de mouvement (28.1), (29.1) et (31.3), en sommant pour $i=1,e,g$ et compte tenu de (16.3), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) = \sum_{i=1,e,g} [(-P_i^{km} - \rho_i v_i^k v_i^m)_{,m} + \rho_i \bar{r}_i^k - \lambda_i^k] + \sum_{i=e,g} \bar{C}_i v_i^k \quad (33.4)$$

En comparant (33.4) à (32.3), compte tenu de (31.2), (31.4), (16.4) et (16.5), il vient :

$$p^{km} = \sum_{i=1,e,g} (p_i^{km} + \frac{J_i^k \cdot J_i^m}{\rho_i}) \quad (33.5)$$

et :

$$\sum_{i=1,e,g} \lambda_i^k - \sum_{i=e,g} \hat{c}_i v_i^k = 0 \quad (33.6)$$

(33.6) peut également s'écrire compte tenu de (16.4), (16.5) et avec $\hat{c}_e = -J$, $\hat{c}_g = J$:

$$\sum_{i=1,e,g} \lambda_i^k + J \left(\frac{J_e^k}{\rho_e} - \frac{J_g^k}{\rho_g} \right) = 0 \quad (33.7)$$

En comparant (32.7) et (33.5), compte tenu des définitions des flux (16.4), (16.5) et (16.8), on obtient :

$$p_g^{km} = \sum_{i=a,v} \left(p_i^{km} + \frac{J_i'^k J_i'^m}{\rho_i} \right) \quad (33.8)$$

La pression partielle de la phase gazeuse sera définie par :

$$p_g = \frac{1}{3} p_g^{kk} \quad (33.9)$$

soit, d'après (17.1) :

$$p_g = \sum_{i=a,v} \left(p_i + \frac{1}{3} \frac{J_i'^{k^2}}{\rho_i} \right) \quad (33.10)$$

La comparaison de (32.9) et (33.7), donne :

$$\lambda_g^k = \lambda_a^k + \lambda_v^k - J \frac{J_v'^k}{\rho_v} \quad (33.11)$$

c.- BILANS D'ENERGIE INTERNE.

§35.- Forme générale des bilans.

Pour chaque constituant, le bilan d'énergie interne est de la forme¹ :

$$\rho_i (u_i)' = -p_i^{km} \cdot v_{i,m}^k - J_{qi,k}^k + \hat{u}_i \quad (35.1)$$

- u_i : énergie interne par unité de masse du constituant i ,
 J_{qi}^k : flux de chaleur par unité de surface et de temps,
 \hat{u}_i : apport de chaleur au constituant i par unité de volume de milieu poreux et de temps en provenance d'autres constituants.

Les apports d'énergie interne à distance (rayonnement essentiellement) ont été négligés.

§36.- Phase solide.

Pour la phase solide, ce bilan s'écrit :

$$\rho_1 (u_1)' = -J_{q1,k}^k + \hat{u}_1 \quad (36.1)$$

Compte tenu de $\rho_1 = \text{cte}$, le bilan sur place s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 = -J_{q1,k}^k + \hat{u}_1 \quad (36.2)$$

§37.- Phase liquide.

$$\rho_e (u_e)' = -p_e^{km} \cdot v_{e,m}^k - J_{qe,k}^k + \hat{u}_e \quad (37.1)$$

Compte tenu du bilan de masse (23.1) l'expression sur place du bi-

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2, p. 613].

lan d'énergie interne pour la phase liquide s'exprime par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e u_e = -(\rho_e u_e v_e^k + J_{qe}^k)_{,k} - P_e^{km} \cdot v_{e,m}^k - J \cdot u_e + \hat{u}_e \quad (37.2)$$

§38.- Air et vapeur d'eau.

Pour l'air :

$$\rho_a (u_a)' = -P_a^{km} \cdot v_{a,m}^k - J_{qa,k}^k + \hat{u}_a \quad (38.1)$$

Compte tenu du bilan de masse (24.3) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a u_a = -(\rho_a u_a v_a^k + J_{qa}^k)_{,k} - P_a^{km} \cdot v_{a,m}^k + \hat{u}_a \quad (38.2)$$

Pour la vapeur d'eau :

$$\rho (u_v)' = -P_v^{km} \cdot v_{v,m}^k - J_{qv,k}^k + \hat{u}_v \quad (38.3)$$

Compte tenu du bilan de masse (24.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v u_v = -(\rho_v u_v v_v^k + J_{qv}^k)_{,k} - P_v^{km} \cdot v_{v,m}^k + \hat{u}_v + J \cdot u_v \quad (38.4)$$

§39.- Expression sur place du bilan d'énergie interne totale et de l'ensemble liquide-gaz.

Compte tenu de la définition (18.1) de l'énergie totale de la mixture et du fait que le tenseur P_I^{km} défini par (17.2) est symétrique, le bilan d'énergie interne totale s'écrit¹ :

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,2, p. 614, relation (243.9)] avec les conventions de signe de MAZUR P., PRIGOGINE I. [1951,2, p. 683].

$$\begin{aligned} \rho \dot{u} = & - \sum_{i=e,a,v} p_i^{km} \cdot v_{i,m}^k - \sum_{i=1,e,a,v} J_{q_i,k}^k - \sum_{i=1,e,a,v} (u_i J_i^k)_{,k} \\ & + \sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k \frac{J_i^k}{\rho_i} - \frac{1}{2} J \left(\frac{J_v^{k^2}}{\rho_v^2} - \frac{J_e^{k^2}}{\rho_e^2} \right) \end{aligned} \quad (39.1)$$

Les transformations qui suivent ont pour but d'écrire ce bilan sur place en faisant apparaître la vitesse de la phase gazeuse, la vitesse de la phase liquide, et le flux de diffusion de la vapeur d'eau par rapport au mouvement de la phase gazeuse.

La conservation de la masse pour l'ensemble de constituants entraîne :

$$\rho \dot{u} = \frac{\partial}{\partial t} \rho u + (\rho u v^k)_{,k} \quad (39.2)$$

La dérivée sur place de l'énergie interne totale s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho u = & - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i u_i v_i^k)_{,k} - \sum_{i=1,e,a,v} J_{q_i,k}^k - \sum_{i=e,a,v} p_i^{km} \cdot v_{i,m}^k \\ & + \sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k \cdot \frac{J_i^k}{\rho_i} - \frac{1}{2} J \left(\frac{J_v^{k^2}}{\rho_v^2} - \frac{J_e^{k^2}}{\rho_e^2} \right) \end{aligned} \quad (39.3)$$

D'après (16.4), et compte tenu de (32.9), l'avant dernier terme de (39.3) s'écrit :

$$\sum_{i=1,e,a,v} \lambda_i^k \frac{J_i^k}{\rho_i} = \sum_{e,a,v} \lambda_i^k v_i^k + v^k \cdot J (v_e^k - v_v^k)$$

D'après (16.4), le dernier terme de (39.3) devient :

$$\frac{1}{2} J \left(\frac{J_v^{k^2}}{\rho_v^2} - \frac{J_e^{k^2}}{\rho_e^2} \right) = J \cdot v^k (v_e^k - v_v^k) + \frac{1}{2} J (v_v^{k^2} - v_e^{k^2})$$

Le bilan sur place s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho u = - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i u_i v_i^k)_{,k} - \sum_{i=1,e,a,v} J_{qi,k}^k - \sum_{i=e,a,v} P_i^{km} \cdot v_{i,m}^k + \sum_{i=e,a,v} \lambda_i^k v_i^k - \frac{1}{2} J (v_v^{k^2} - v_e^{k^2}) \quad (39.4)$$

Compte tenu des relations (16.2), (16.8), (16.9) et (18.2), le bilan sur place d'énergie interne peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho u = - (\rho_e u_e v_e^k + \rho_g u_g v_g^k)_{,k} - \sum_{i=1,e,a,v} J_{qi,k}^k - [J_v^{'k} (u_v - u_a)]_{,k} - \sum_{i=e,a,v} P_i^{km} \cdot v_{i,m}^k + \sum_{i=e,a,v} \lambda_i^k v_i^k - \frac{1}{2} J (v_v^{k^2} - v_e^{k^2}) \quad (39.5)$$

Posons :

$$\Pi_e^{km} = P_e^{km} - p_e \delta^{km}$$

$$\Pi_i^{km} = P_i^{km} - (p_i + \frac{1}{3} \frac{J_i^{'k^2}}{\rho_i}) \delta^{km} ; i=a,v \quad (39.6)$$

$$\Pi_{Ig}^{km} = \Pi_a^{km} + \Pi_v^{km} \quad (39.7)$$

Avec (16.8), (16.9), (33.10), (39.6) et (39.7), le quatrième terme de (39.5) devient :

$$- \sum_{i=e,a,v} P_i^{km} v_{i,m}^k = - \Pi_e^{km} v_{e,m}^k - p_e v_{e,k}^k - \Pi_{Ig}^{km} v_{g,m}^k - p_g v_{g,k}^k - \sum_{i=a,v} P_i^{km} \left(\frac{J_i^{'k}}{\rho_i} \right)_{,m} \quad (39.8)$$

Compte tenu de (33.11), l'avant dernier terme de (39.5) s'écrit :

$$\sum_{i=e,a,v} \lambda_i^k v_i^k = \lambda_e^k v_e^k + \lambda_g^k v_g^k + J_v'^k \left(\frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right) + J v_g^k \frac{J_v'^k}{\rho_v} \quad (39.9)$$

En reportant (39.8) et (39.9) dans (39.5), le bilan sur place de l'énergie interne totale s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho u = & - (\rho_e \cdot u_e \cdot v_e^k + \rho_g \cdot u_g \cdot v_g^k)_{,k} - \sum_{i=e,a,v} J_{qi,k}^k - \Pi_e^{km} \cdot v_{e,m}^k \\ & - \Pi_{I_g}^{km} \cdot v_{g,m}^k - p_e \cdot v_{e,k}^k - p_g \cdot v_{g,k}^k - \frac{1}{2} J \left[v_g^{k^2} - v_e^{k^2} + \left(\frac{J_v'^k}{\rho_v} \right)^2 \right] \\ & + \lambda_e^k \cdot v_e^k + \lambda_g^k \cdot v_g^k - \left[J_v'^k (u_v - u_a) \right]_{,k} - p_v^{km} \left(\frac{J_v'^k}{\rho_v} \right)_{,m} + p_a^{km} \left(\frac{J_v'^k}{\rho_a} \right)_{,m} \\ & + J_v'^k \left(\frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right) \end{aligned} \quad (39.10)$$

Le bilan (39.10) est à comparer au bilan obtenu par PRIGOGINE et MAZUR¹. Ces auteurs ne font pas apparaître les termes contenant $J_v'^k$ car dans cette étude les phénomènes de diffusion à l'intérieur de chaque phase n'ont pas été pris en compte dans l'expression du bilan d'énergie interne totale.

Compte tenu du bilan d'énergie interne pour la phase solide (36.2), le bilan sur place d'énergie interne pour l'ensemble phase liquide - phase gazeuse s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_2 u_2 = & \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=e,a,v} \rho_i u_i = \frac{\partial}{\partial t} \rho u - \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 \quad (39.11) \\ = & \frac{\partial}{\partial t} \rho u + J_{q1,k}^k - \dot{u}_1 \end{aligned}$$

¹ MAZUR P., PRIGOGINE I. [1951,2, p. 683].

Le squelette poreux étant invariant et incompressible, l'apport d'énergie volumique \bar{u}_1 ne peut provenir que d'échanges calorifiques.

d.- BILANS D'ENTROPIE.

§41.- Forme générale des bilans d'entropie.

D'après l'hypothèse de base du §5 et l'hypothèse de l'équilibre local¹, la relation de Gibbs peut être écrite pour le système composé par la phase i contenue dans l'unité de masse de milieu poreux, à condition d'effectuer les dérivations le long du mouvement de la phase considérée.

Pour aborder les problèmes avec transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases, nous introduirons deux températures :

- T_1 : température de la phase solide;
- T_2 : température de la phase liquide et de la phase gazeuse.

Dans ces conditions, la relation de Gibbs entraîne², pour la phase solide contenue dans l'unité de masse de milieu poreux :

$$T_1 \left(\frac{\rho_1 s_1}{\rho} \right)'_1 = \left(\frac{\rho_1 u_1}{\rho} \right)'_1 + P_1 \left(\frac{1}{\rho} \right)'_1 - \mu_1 \left(\frac{\rho_1}{\rho} \right)'_1 \quad (41.1)$$

Pour la phase liquide contenue dans l'unité de masse de milieu poreux :

$$T_2 \left(\frac{\rho_e s_e}{\rho} \right)'_e = \left(\frac{\rho_e u_e}{\rho} \right)'_e + P_e \left(\frac{1}{\rho} \right)'_e - \mu_e \left(\frac{\rho_e}{\rho} \right)'_e \quad (41.2)$$

Pour la phase gazeuse contenue dans l'unité de masse de milieu poreux :

¹ GERMAIN P. [1973,3, pp. 143-145].

² Se reporter Annexe A, §70, relation (70.7).

$$T_2 \left(\frac{\rho_g s_g}{\rho} \right)'_g = \left(\frac{\rho_g u_g}{\rho} \right)'_g + p_g \left(\frac{1}{\rho} \right)'_g - \mu_a \left(\frac{\rho_a}{\rho} \right)'_g - \mu_v \left(\frac{\rho_v}{\rho} \right)'_g \quad (41.3)$$

μ_i : potentiel chimique massique du constituant i de la phase considérée.

Soit ϕ une quantité scalaire; la dérivée de ϕ suivant le mouvement de la phase i s'écrit :

$$(\phi)'_i = \frac{\partial}{\partial t} \phi + v_i^k \phi_{,k}$$

D'après (23.1) et (24.5), les bilans de masse des phases sont de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = \bar{c}_i - (\rho_i v_i^k)_{,k}$$

ce qui entraîne :

$$\rho_i (\phi)'_i = \frac{\partial}{\partial t} \rho_i \phi - \bar{c}_i \phi + (\rho_i \phi v_i^k)_{,k} \quad (41.4)$$

§42.- Bilan sur place d'entropie pour la phase solide.

La phase solide étant supposée inerte, la relation intégrale¹ s'écrit :

$$-T_1 \rho_1 s_1 + \rho_1 u_1 + p_1 - \rho_1 \mu_1 = 0$$

En appliquant (16.11) aux deux membres de (41.1) et compte tenu de la relation ci-dessus, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 s_1 = \frac{1}{T_1} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 \quad (42.1)$$

¹ Se reporter Annexe A, §70, relation (70.3)

§43.- Bilan sur place d'entropie pour la phase liquide.

En posant successivement $\phi = \frac{\rho_e s_e}{\rho}, \frac{\rho_e u_e}{\rho}, \frac{1}{\rho}, \frac{\rho_e}{\rho}$ dans (41.4); en reportant dans (41.2), compte tenu de (23.1) et de la relation¹:

$$- T_2 \rho_e s_e + \rho_e u_e + p_e - \rho_e \mu_e = 0 \quad (43.1)$$

le bilan sur place d'entropie pour la phase liquide s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_e s_e &= \frac{1}{T_2} \frac{\partial}{\partial t} \rho_e u_e - (\rho_e s_e v_e^k)_{,k} + \frac{1}{T_2} (\rho_e u_e v_e^k)_{,k} \\ &+ \frac{p_e}{T_2} v_{e,k}^k + J \frac{\mu_e}{T_2} \end{aligned} \quad (43.2)$$

§44.- Bilan sur place d'entropie pour la phase gazeuse.

En posant successivement $\phi = \frac{\rho_g s_g}{\rho}, \frac{\rho_g u_g}{\rho}, \frac{1}{\rho}, \frac{\rho_a}{\rho}, \frac{\rho_v}{\rho}$ dans (41.4); en reportant dans (41.3), compte tenu de (24.1), (24.4) et de la relation¹ :

$$- T_2 \rho_g s_g + \rho_g u_g + p_g - \mu_a \rho_a - \mu_v \rho_v = 0 \quad (44.1)$$

le bilan d'entropie sur place pour la phase gazeuse s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_g s_g &= \frac{1}{T_2} \frac{\partial}{\partial t} \rho_g u_g - (\rho_g s_g v_g^k)_{,k} + \frac{1}{T_2} (\rho_g u_g v_g^k)_{,k} \\ &+ \frac{p_g}{T_2} v_{g,k}^k - J_{v,k}^k \left[\frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right] - J \frac{\mu_v}{T_2} \end{aligned} \quad (44.2)$$

¹ Se reporter annexe A, §70, relation (70.8).

§46.- Bilan sur place d'entropie pour l'ensemble des phases.

Compte tenu de la définition (18.3), de l'entropie de l'ensemble des phases; le bilan sur place d'entropie pour le milieu poreux s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_s &= \frac{1}{T_1} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 + \frac{1}{T_2} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_e u_e + \frac{\partial}{\partial t} \rho_g u_g \right) \\ &- (\rho_e s_e v_e^k + \rho_g s_g v_g^k)_{,k} + \frac{1}{T_2} (\rho_e u_e v_e^k + \rho_g u_g v_g^k)_{,k} \\ &+ \frac{p_e}{T_2} v_{e,k}^k + \frac{p_g}{T_2} v_{g,k}^k - J_{v,k}^k \left(\frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right) + J \left(\frac{\mu_e - \mu_v}{T_2} \right) \quad (46.1) \end{aligned}$$

D'après (18.2), (36.2), (39.10) et (39.11), ce bilan s'écrit également :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_s &= - \frac{1}{T_1} J_{q1,k}^k + \frac{\hat{u}_1}{T_1} - \frac{1}{T_2} J_{q2,k}^k - \frac{\hat{u}_1}{T_2} - (\rho_e s_e v_e^k + \rho_g s_g v_g^k)_{,k} \\ &- \frac{\bar{\Pi}_e^{km}}{T_2} v_{e,m}^k - \frac{\bar{\Pi}_g^{km}}{T_2} v_{g,m}^k + \frac{1}{T_2} \lambda_e^k v_e^k + \frac{1}{T_2} \lambda_g^k v_g^k + \frac{J}{T_2} [(\mu_e - \mu_v) \\ &- \frac{1}{2} ((v_e^k)^2 - (v_g^k)^2) + \left(\frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2] - J_{v,k}^k \left(\frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right) + \frac{1}{T_2} [- (J_v^k (u_v - u_a))_{,k} \\ &- p_v^{km} \left(\frac{J_v^k}{\rho_v} \right)_{,m} + p_a^{km} \left(\frac{J_v^k}{\rho_a} \right)_{,m} + J_v^k \left(\frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right)] \quad (46.2) \end{aligned}$$

En posant :

$$J_{q2}^k = J_{qe}^k + J_{qv}^k + J_{qa}^k \quad (46.3)$$

Ce bilan peut se mettre sous la forme d'une divergence et d'une source:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho s = - \phi^k_{,k} + S \quad (46.4)$$

avec :

$$\begin{aligned} \phi^k = & \rho_e s_e v_e^k + \rho_g s_g v_g^k + \frac{J_{q1}^k}{T_1} + \frac{J_{q2}^k}{T_2} + \frac{J_v'^k}{T_2} (u_v - u_a) \\ & + \frac{J_v'^k}{T_2} (\mu_a - \mu_v) + \frac{P_v^{km}}{T_2} \frac{J_v'^k}{\rho_v} - \frac{P_a^{km}}{T_2} \frac{J_v'^k}{\rho_a} \end{aligned} \quad (46.5)$$

et :

$$\begin{aligned} S = & - \frac{\Pi_e^{km} v_{e,m}^k}{T_2} - \frac{\Pi_g^{km} v_{g,m}^k}{T_2} - J_{q1}^k \frac{T_{1,k}}{T_1^2} - J_{q2}^k \frac{T_{2,k}}{T_2^2} \\ & + \frac{1}{T_2} \lambda_e^k v_e^k + \frac{1}{T_2} \lambda_g^k v_g^k + J_v'^k \left[+ \left(\frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right)_{,k} \right. \\ & \left. - \frac{u_v - u_a}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{1}{\rho_v} \left(\frac{P_v^{km}}{T_2} \right)_{,m} - \frac{1}{\rho_a} \left(\frac{P_a^{km}}{T_2} \right)_{,m} + \frac{1}{T_2} \left(\frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right) \right] \\ & + \frac{J}{T_2} \left[(\mu_e - \mu_v) - \frac{1}{2} (v_g^k{}^2 - v_e^k{}^2) - \frac{1}{2} \left(\frac{J_v'^k}{c_v} \right)^2 \right] \\ & + \hat{u}_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (46.6)$$

Le terme contenant $J_v'^k$ peut se décomposer en deux parties :

$$\frac{J_v'^k}{T_2} \left[\frac{1}{\rho_v} p_{v,m}^{km} - \frac{1}{\rho_a} p_{a,m}^{km} + \frac{\lambda_v^k}{\rho_v} - \frac{\lambda_a^k}{\rho_a} \right] \quad (46.7)$$

et :

$$J_v'^k \left[+ \left(\frac{\mu_a - \mu_v}{T_2} \right)_{,k} - \frac{u_v - u_a}{T_2^2} T_{2,k} - \left(\frac{p_v^{km}}{\rho_v} - \frac{p_a^{km}}{\rho_a} \right) \frac{T_{2,m}}{T_2^2} \right] \quad (46.8)$$

compte tenu de (30.1) et (30.2), (46.7) devient :

$$\frac{J_v'^k}{T_2} \left[-\gamma_v^k + f_v^k + \gamma_a^k - f_a^k \right] \quad (46.9)$$

compte tenu de la relation thermodynamique¹:

$$T \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_{,k} = (\mu_i)_{T,k} - \frac{h_i}{T} T_{,k} ; i = a, v \quad (46.10)$$

où l'indice T indique que le gradient doit être évalué à température constante et h_i représente l'enthalpie par unité de masse du constituant i , (46.8) devient :

$$J_v'^k \left[\frac{1}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} + (h_v - h_a - u_v + u_a) \frac{T_{2,k}}{T_2^2} - \left(\frac{p_v^{km}}{\rho_v} - \frac{p_a^{km}}{\rho_a} \right) \frac{T_{2,m}}{T_2^2} \right] \quad (46.11)$$

En définissant l'enthalpie de l'air et de la vapeur d'eau par :

$$h_i = u_i + p_i \cdot \frac{1}{\rho_i} ; i = a, v \quad (46.12)$$

¹ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969,2, p. 26].

(46.11) peut encore s'écrire :

$$J_v'^k \left[\frac{1}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \left(\frac{p_v}{\rho_v} - \frac{p_a}{\rho_a} \right) \frac{T_{2,k}}{T_2^2} - \left(\frac{p_v^{km}}{\rho_v} - \frac{p_a^{km}}{\rho_a} \right) \frac{T_{2,m}}{T_2^2} \right]$$

ou :

$$J_v'^k \left[\frac{1}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \frac{T_{2,m}}{T_2^2} \left[- \left(\frac{p_v^{km} - \delta^{km} \cdot p_v}{\rho_v} \right) + \left(\frac{p_a^{km} - \delta^{km} \cdot p_a}{\rho_a} \right) \right] \right]$$

ou encore :

$$J_v'^k \left[\frac{1}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} \right] - \frac{T_{2,k}}{T_2^2} \left[J_v'^m \left[\left(\frac{p_v^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_v}{\rho_v} \right) - \left(\frac{p_a^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_a}{\rho_a} \right) \right] \right]$$

le terme :

$$J_v'^m \left[\left(\frac{p_v^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_v}{\rho_v} \right) - \left(\frac{p_a^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_a}{\rho_a} \right) \right]$$

représente le travail des parties déviatoriques des contraintes partielles des constituants de la phase gazeuse au cours de la diffusion; nous conviendrons de la grouper avec le flux de chaleur en posant :

$$J_{q_2}'^k = J_{q_2}^k + J_v'^m \left[\left(\frac{p_v^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_v}{\rho_v} \right) - \left(\frac{p_a^{mk} - \delta^{mk} \cdot p_a}{\rho_a} \right) \right] \quad (46.13)$$

Compte tenu de (46.9) et (46.13) la source d'entropie devient :

$$\begin{aligned}
 s = & - \frac{\Pi_e^{km}}{T_2} v_{e,m}^k - \frac{\Pi_{I_g}^{km}}{T_2} v_{g,m}^k - J_{q1}^k \frac{T_{1,k}}{T_1^2} - J_{q2}^k \frac{T_{2,k}}{T_2^2} \\
 & + \frac{1}{T_2} (\lambda_g^k v_g^k + \lambda_e^k v_e^k) + \frac{J_v^k}{T_2} [(\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + r_v^k - r_a^k] \\
 & + \frac{J}{T_2} \left[(\mu_e - \mu_v) + \frac{1}{2} (v_e^{k2} - v_g^{k2}) - \frac{1}{2} \left(\frac{J_v^k}{\rho_v} \right)^2 \right] \\
 & + \bar{u}_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \geq 0 \quad (46.14)
 \end{aligned}$$

Cette source fait apparaître la contribution des divers phénomènes élémentaires irréversibles à la production d'entropie :

- dissipation d'énergie dans les phases en mouvement,
- dissipation d'énergie par friction entre les phases,
- conduction thermique dans chaque phase,
- diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse,
- changement de phase de l'eau,
- transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases.

* *

*

C.- FONCTIONS D'ÉTAT

§47.- Hypothèse de l'équilibre local - Paramètres phénoménologiques et paramètres accessibles à la mesure.

Afin de rendre le modèle exploitable, il est nécessaire d'explicitier :

- les énergies internes de la phase solide, de la phase liquide, des constituants de la phase gazeuse.
- les potentiels chimiques massiques de l'eau liquide, de la vapeur d'eau et de l'air,
- les pressions phénoménologiques de la phase liquide (p_e) et de la phase gazeuse (p_g) définies par (17.1),

en fonction des variables d'état.

L'hypothèse de l'équilibre local¹ est à la base de la détermination des fonctions d'état; bien que le milieu poreux ne soit pas en équilibre, cette hypothèse permet de conserver pour les fonctions d'état la même expression qu'en thermostatique.

Nous ferons au préalable quelques rappels sur :

- la pression d'équilibre de la vapeur d'eau dans un milieu poreux,
- le potentiel de transport de l'eau liquide,
- l'expression à l'échelle des pores de la pression de la phase gazeuse et des pressions partielles de l'air et de la vapeur d'eau en fonction des variables d'état.

Dans un milieu poreux, l'existence de surfaces de séparation courbes entre phases, de grande extension, se traduit

¹ GERMAIN P. [1973,3, pp. 143-145].

dans l'expression des énergies internes et des potentiels chimiques massiques par des termes correctifs par rapport à ces mêmes grandeurs exprimées pour des phases normales; nous entendons par phase normale une phase dans laquelle les surfaces de séparation sont suffisamment faibles pour que leur influence sur les propriétés thermodynamiques puisse être négligée.

Les pressions partielles phénoménologiques (p_e et p_g), introduites de manière purement formelle dans les bilans ne peuvent être déterminées théoriquement en fonction des variables d'état; à ce niveau se pose le problème de leur comparaison aux grandeurs correspondantes accessibles à la mesure :

- ψ succion capillaire,
- p_g^* pression totale de la phase gazeuse à l'échelle des pores.

§48.- Pression d'équilibre de la vapeur d'eau dans un milieu poreux non saturé.

L'expérience montre que pour un milieu poreux donné il existe une teneur en eau au-dessous de laquelle la pression d'équilibre de la vapeur d'eau est inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau libre à la même température. Cette teneur en eau, appelée teneur en eau d'adsorption maximale (w_c), est généralement faible de l'ordre de quelques % ; elle permet de définir le domaine hygroscopique ($w < w_c$) et le domaine humide ($w > w_c$)¹.

Dans le domaine hygroscopique on distingue généralement deux mécanismes de fixation de l'eau : l'adsorption moléculaire et l'adsorption capillaire. Dans le cas de l'adsorption moléculaire, l'eau est liée aux grains sous forme de couches de très faible épaisseur alors que dans le cas de l'adsorption capillaire, l'eau occupe les microcapillaires. Le rayon des ménisques dans les microcapillaires est suffisamment faible (10^{-7} cm $< r < 10^{-5}$ cm) pour provoquer une déviation de la pression d'équilibre p_{vs} de la vapeur d'eau par rapport à la pression de vapeur saturante de l'eau libre p_{vs}^0 ; cette déviation

¹ Pour un exposé détaillé on se reportera à GHALLEB K. [1972,3, pp. 4-14] et à DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A., EVERETT D.H. [1966,1, pp. 222-227].

est donnée par la formule de Kelvin¹ :

$$\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^{\circ}} = - \frac{2 \sigma}{r} \cdot \frac{v'}{R.T} \quad (48.1)$$

Avec :

- σ : tension superficielle,
- r : rayon du ménisque,
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue,
- v' : volume molaire de l'eau.

Dans le domaine humide ($w > w_c$), le rayon des ménisques est suffisamment grand ($r > 10^{-5}$ cm) pour que la déviation de p_{vs} par rapport à p_{vs}° puisse être négligée; la pression d'équilibre de la vapeur d'eau est alors donnée par la relation² :

$$p_{vs}^{\circ}(T) = 9,81 \cdot 10^4 \left(10^{5,978 - \frac{2225}{T}} \right) \quad (48.2)$$

Avec T en °K et $p_{vs}^{\circ}(T)$ en Pa.

§49.- Potentiel de transport de l'eau liquide dans les milieux poreux non saturés.

Le mouvement de l'eau en phase liquide dans les milieux poreux non saturés isothermes est lié à l'existence d'un potentiel de transport. Ce potentiel peut être décomposé en plusieurs potentiels³:

$$\psi_T = \psi_M + \psi_p + \psi_g + \psi_{\pi} + \psi_{\Omega} \quad (49.1)$$

ψ_M : potentiel capillaire qui est la dépression qu'il faut appliquer derrière un tensiomètre pour obtenir l'équilibre avec l'eau du sol, la pression de référence de l'appareil de mesure étant la la pression de la phase gazeuse dans le milieu poreux .

¹ DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A., EVERETT D.H. [1966, 1, p. 220].

² HOUBERECHTS A. [1968, 3, tome I, p. 368].

³ BOLT G.H., MILLER R.D. [1958, 1]; BAVER L.D., GARDNER W.H., GARDNER W.R. [1972, 1, pp. 291-302].

- ψ_p : Potentiel de pression créé par la pression de la phase gazeuse.
- ψ_g : Potentiel gravitaire dû à l'action de la pesanteur.
- ψ_π : Potentiel osmotique lié à l'existence d'ions dans la phase liquide.
- ψ_Ω : Potentiel créé par les surpressions dues aux déformations du squelette poreux.

Dans le cadre de cette étude, eau pure et squelette indéformable, les deux derniers potentiels sont supposés nuls. Le potentiel de transport exprimé en hauteur d'eau s'écrit :

$$\psi_T = \psi_M + \psi_p + \psi_g \quad (49.2)$$

La partie $\psi = \psi_M + \psi_p$ du potentiel de transport est reliée à la pression capillaire (p_c) par la relation¹ :

$$\psi = \frac{-p_c}{\rho_w \cdot g} \quad (49.3)$$

avec² :

$$p_c = p_g^* - p_e^* \quad (49.4)$$

p_e^* et p_g^* représentent respectivement la pression de l'eau liquide et la pression de la phase gazeuse à l'échelle des pores. Ces deux pressions n'ont un sens physique que pour la partie continue de la phase considérée, c'est-à-dire non contenue dans des éléments de volume fermés et susceptible de s'écouler.

§50.- Expression de la pression totale de la phase gazeuse et des pressions partielles de l'air et de la vapeur d'eau à l'échelle des pores en fonction des variables d'état.

Nous noterons p_g^* , p_v^* , p_a^* , les pressions prises à l'échelle des pores. Les relations de ce paragraphe ne sont strictement valables que si la phase gazeuse est continue, c'est à dire non contenue dans des

¹ SCHEIDEGGER A.E. [1974, 1, p. 57].
² SCHEIDEGGER A.E. [1974, 1, p. 248].

éléments de volume fermés¹.

Dans un milieu poreux non saturé, le volume occupé par la phase gazeuse est donné par :

$$\Delta V_g = \Delta V \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w} \right) \quad (50.1)$$

Soit ρ_a^* la masse volumique de l'air à la pression p_a^* et à la température T_2 , d'après la loi des gaz parfaits.

$$\rho_a^* = \frac{M_a \cdot p_a^*}{R \cdot T_2}$$

La masse volumique apparente de l'air du milieu poreux est donnée par :

$$\rho_a = \rho_a^* \cdot \frac{\Delta V_g}{\Delta V}$$

d'où :

$$\rho_a = \frac{M_a}{R \cdot T_2} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w} \right) p_a^* \quad (50.2)$$

La pression partielle de l'air :

$$p_a^* = \frac{R \cdot T_2 \cdot \rho_a}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w} \right) \cdot M_a} \quad (50.3)$$

Toujours d'après la loi des gaz parfaits, supposée également applicable à la vapeur d'eau :

$$\frac{p_v^*}{p_a^*} = \frac{p_g^* - p_a^*}{p_a^*} = \frac{\rho_v^* / M_e}{\rho_a^* / M_a} = \frac{\rho_v / M_e}{\rho_a / M_a} = \frac{M_a \cdot \rho_v}{M_e \cdot \rho_a}$$

¹ Lorsque une partie de la phase gazeuse est contenue dans des éléments de volume fermés, les pressions p_a^* , p_v^* , p_g^* ne sont pas forcément identiques dans les éléments de volume fermés et dans la phase gazeuse continue. Une étude expérimentale s'impose alors pour déterminer ces pressions en fonction des variables d'état. Ces recherches restent à effectuer; compte tenu du fait que les transferts en phase gazeuse prennent toute leur importance dans le domaine des teneurs en eau faibles-donc lorsque la phase gazeuse est continue- nous conserverons par la suite les relations du §50.

Ce qui donne finalement la pression de la phase gazeuse en fonction des variables d'état :

$$p_g^* = \frac{R \cdot T_2}{M_a \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w}\right)} \rho_a \left(1 + \frac{M_a \cdot \rho_v}{M_e \cdot \rho_a}\right) \quad (50.4)$$

De même :

$$p_v^* = \frac{R \cdot T_2 \cdot \rho_v}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w}\right) M_e} \quad (50.5)$$

et :

$$\rho_v = \frac{M_e}{R \cdot T_2} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w}\right) p_v^* \quad (50.6)$$

d'autre part :

$$\rho_g = \rho_a + \rho_v$$

$$\rho_g = \frac{1}{R \cdot T_2} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w}\right) (M_a \cdot p_a^* + M_e \cdot p_e^*) \quad (50.7)$$

Par la suite, nous poserons :

$$n_1 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w} \quad (50.8)$$

§52.- Potentiels chimiques massiques.

En admettant que la phase gazeuse du milieu poreux se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits, les potentiels chimiques massiques de l'air et de la vapeur d'eau s'écrivent¹ :

$$u_v = (R \cdot T_2 \cdot \ln p_v^* + n_v(T_2)) / M_e \quad (52.1)$$

¹ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, pp. 204-205].

$$\mu_a = (R \cdot T_2 \cdot \ln p_a^* + \eta_a(T_2)) / M_a \quad (52.2)$$

$\eta_a(T_2)$ et $\eta_v(T_2)$ ne dépendent que de la température¹.

Le potentiel chimique massique de l'eau liquide à surface de séparation plane s'écrit en négligeant la compressibilité de l'eau² :

$$\mu_e^o = \frac{\mu_e^+(T_2)}{M_e} + p_e^* \frac{v_{em}}{M_e} = \frac{\mu_e^+(T_2)}{M_e} + \frac{p_e^*}{\rho_w} \quad (52.3)$$

où :

$\mu_e^+(T_2)$ ne dépend que de la température.

p_e^* est la pression de l'eau,

v_{em} est le volume molaire de l'eau liquide

Aux très faibles teneurs en eau, les propriétés thermodynamiques de l'eau du milieu poreux diffèrent des propriétés de l'eau libre; cette modification est liée au phénomène d'adsorption de l'eau par la phase solide et à l'existence de surfaces de séparations liquide-gaz courbes. Dans le cas le plus général, cette déviation dépend de la température, de la teneur en eau et des caractéristiques morphologiques du milieu poreux que nous symboliserons par $P(M)$; nous poserons :

$$\mu_e = \mu_e^o - \frac{\Delta\mu_e(T_2, p_e^*, P(M))}{M_e} \quad (52.4)$$

Pour évaluer $\Delta\mu_e$, considérons la vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide à surface de séparation plane d'une part et la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau du milieu poreux d'autre part; l'égalité des potentiels chimiques massiques de la vapeur d'eau et de l'eau³ dans les deux cas implique :

¹ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p. 205].

² GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, pp. 122-123].

³ GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p. 35].

pour des surfaces de séparation planes :

$$\mu_e^{\circ} = \mu_v (p_v^* = p_{vs}^{\circ}) = (R \cdot T_2 \cdot \ln p_{vs}^{\circ} + \eta_v(T_2)) / M_e \quad (52.5)$$

pour l'eau du milieu poreux :

$$\mu_e = \mu_v (p_v^* = p_{vs}) = (R \cdot T_2 \cdot \ln p_{vs} + \eta_v(T_2)) / M_e \quad (52.6)$$

Ce qui entraîne :

$$\Delta \mu_e (T_2, p_e, P (M)) = R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{p_{vs}^{\circ}}{p_{vs}} \quad (52.7)$$

La relation (52.7) montre que $\Delta \mu_e$ est nul lorsque la pression d'équilibre p_{vs} est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau p_{vs}° . D'après (52.3), (52.4) et (52.7), il vient :

$$\mu_e = \frac{\mu_e^+(T_2)}{M_e} + \frac{p_e^*}{\rho_w} + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^{\circ}} \quad (52.8)$$

A partir des relations ci-dessus, nous pouvons établir un certain nombre de relations utiles par la suite. Pour une transformation quelconque :

$$\begin{aligned} \mu_e - \mu_v &= \frac{1}{M_e} \left[\mu_e^+(T_2) - \eta_v(T_2) - \Delta \mu_e (T_2, p_e, P (M)) \right] \\ &\quad - \frac{1}{M_e} (R \cdot T_2 \cdot \ln p_v^* - p_e^* \cdot v_{em}) \end{aligned}$$

Nous nous plaçons dans cette étude dans des conditions de température et de pression ordinaires (températures de l'ordre de 100°C et pressions inférieures à dix bars); dans ces conditions compte tenu de la faible compressibilité de l'eau et de son faible coefficient de dilatation thermique, le volume molaire de l'eau reste

voisin de $1,8 \cdot 10^{-5}$ m³/mole et le terme $p_e^* V_{em}$ reste négligeable devant $RT_2 \ln p_v^*$ et ceci d'autant plus que p_v^* est voisin de p_{vs} . Une application numérique montre que pour $p_e^* = 2 \cdot 10^5$ Pa, $p_v^* = 0,1 \cdot 10^5$ Pa et $T_2 = 80^\circ\text{C}$, $p_e^* V_{em} = 1,4 \cdot 10^{-4} RT_2 \ln p_v^*$. Nous négligerons par la suite le terme $p_e^* V_{em}$ devant $RT_2 \ln p_v^*$:

$$\mu_e - \mu_v = \frac{1}{M_e} [\mu_e^+(T_2) - \eta_v(T_2) - \Delta\mu_e(T_2, \rho_e, P(M))] - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln p_v^* \quad (52.9)$$

D'après (52.1) et (52.2) :

$$[(\mu_a - \mu_v)_T]_{,k} = R \cdot T_2 \left(\frac{1}{M_a} \ln p_a^* - \frac{1}{M_e} \ln p_v^* \right)_{,k} \quad (52.10)$$

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

$$[(\mu_a - \mu_v)_{T, p_g^*}]_{,k} = - \frac{R \cdot T_2 \cdot M_g}{p_v^* \cdot M_a \cdot M_e} \cdot \frac{p_g^*}{p_g^* - p_v^*} \cdot p_{v,k}^* \quad (52.11)$$

La masse molaire fictive de la phase gazeuse étant définie par :

$$M_g = M_a \left(1 - \frac{p_v^*}{p_g^*} \right) + M_e \frac{p_v^*}{p_g^*} \quad (52.12)$$

§53.- Relations entre les pressions phénoménologiques p_e et p_g et les pressions p_e^* et p_g^* des phases à l'échelle des pores.

La relation de Gibbs-Duhem (relation 70-9 de l'Annexe A) pour l'eau liquide contenue dans l'unité de volume de milieu poreux s'écrit :

$$dp_e = p_e \cdot d\mu_e + p_e \cdot s_e \cdot dT_2 \quad (53.1)$$

Cette même relation s'écrit pour la phase gazeuse:

$$dp_g = p_a \cdot d\mu_a + p_v \cdot d\mu_v + p_g \cdot s_g \cdot dT_2 \quad (53.1 \text{ bis})$$

En reportant (52.8) dans (53.1) il vient:

$$\frac{dp_e^*}{\rho_w} + \frac{R.T_2}{M_e} d\left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*}\right) - \frac{dp_e}{\rho_e} + \left(\left(\frac{\partial u_e}{\partial T_2} \right)_{p_e^*} + s_e \right) dT_2 = 0 \quad (53.2)$$

Compte tenu de la relation thermodynamique ¹:

$$s_e = - \left(\frac{\partial u_e}{\partial T_2} \right)_{p_e^*}$$

la relation (53.2) entraîne :

$$dp_e = \frac{\rho_e}{\rho_w} dp_e^* + \frac{\rho_e \cdot R.T_2}{M_e} d\left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*}\right) \quad (53.3)$$

Ce qui peut se mettre sous la forme, d'après (49.3) et (49.4) :

$$dp_e = \rho_e \cdot g \cdot d\psi + \frac{\rho_e}{\rho_w} dp_g^* + \frac{\rho_e \cdot R.T_2}{M_e} d\left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*}\right) \quad (53.5)$$

Pour la phase gazeuse, en reportant (52.1) et (52.2) dans (53.1 bis)

$$-dp_g + \rho_a \frac{R.T_2}{M_a \cdot p_a^*} dp_a^* + \rho_v \frac{R.T_2}{M_v \cdot p_v^*} dp_v^* + \left(\rho_a \left(\frac{\partial u_a}{\partial T_2} \right)_{p_g^*} + \rho_v \left(\frac{\partial u_v}{\partial T_2} \right)_{p_g^*} + \rho_g \cdot s_g \right) dT_2 = 0 \quad (53.6)$$

Compte tenu de la relation thermodynamique ²:

$$s_g = - \frac{\rho_a}{\rho_g} \left(\frac{\partial u_a}{\partial T_2} \right)_{p_g^*} - \frac{\rho_v}{\rho_g} \left(\frac{\partial u_v}{\partial T_2} \right)_{p_g^*}$$

et des relations (50.2) et (50.6), (53.6) entraîne :

$$\begin{aligned} dp_g &= \rho_a \frac{R.T_2}{M_a \cdot p_a^*} dp_a^* + \rho_v \frac{R.T_2}{M_v \cdot p_v^*} dp_v^* \\ &= n_1 (dp_a^* + dp_v^*) = n_1 \cdot dp_g^* \end{aligned} \quad (53.7)$$

n_1 représente le volume occupé par la phase gazeuse par unité de volume géométrique; en supposant (comme dans le §50) que la phase gazeuse est continue:

$$dp_g = \frac{\rho_g}{\rho_g^*} dp_g^* \quad (53.8)$$

¹ GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p.27]

² GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p.206]

Pour un milieu poreux saturé par l'eau liquide, la relation (53.3) peut être intégrée en tenant compte du fait que l'on se trouve dans le domaine humide ($p_{vs} = p_{vs}^{\circ}$) :

$$p_{es} = \frac{\rho_{es}}{\rho_w} \cdot p_{es}^* \quad (53.10)$$

L'indice s indiquant que la grandeur considérée doit être prise pour le milieu poreux saturé par l'eau liquide.

§54.- Energies internes et enthalpies des phases et constituants.

Compte tenu des relations de bilan de masse, les relations de bilan sur place d'énergie interne (§36 à 39) sont indépendantes du choix de l'état de référence et de la valeur de l'énergie interne affectée à cet état de référence. Les énergies internes des phases et constituants seront évaluées en prenant comme état de référence :

- le squelette poreux à la température $T_0 = 273,15^{\circ}\text{K}$,
- l'eau sous forme liquide à la température T_0 et à la pression $P_0 = 101\,325\text{ Pa}$,
- l'air à la température T_0 et à la pression P_0 ;

ces différents constituants étant séparés. Les énergies internes de ces constituants à l'état de référence seront posées égales à zéro.

a)- Constituants à l'"état normal", hors du milieu poreux.

Nous noterons u_i° ($i=1,e,a,v$) l'énergie interne massique de l'espèce i à "l'état normal" c'est-à-dire non contenu dans le milieu poreux pour la distinguer de u_i ($i=1,e,a,v$), énergie interne de l'espèce i dans le milieu poreux.

Solide :

Pour la phase solide, en négligeant sa dilatation :

$$u_1^o = \int_{T_0}^{T_1} c_{p,1} dT_1 \quad (54.1)$$

$c_{p,1}$: chaleur massique de la phase solide; pour le quartz et le sable, $c_{p,1}$ est pratiquement indépendant de la température; la valeur généralement adoptée¹ est de 300 J. (kg.°K)⁻¹.

Liquide :

Pour la phase liquide en négligeant également sa dilatation volumique :

$$u_e^o = \int_{T_0}^{T_2} c_{p,e} dT_2 \quad (54.2)$$

$c_{p,e}$: chaleur massique de l'eau. Entre 0°C et 100°C, $c_{p,e}$ varie entre 4225 et 4210 J. (kg.°K)⁻¹ et peut être considérée constante².

Air et vapeur d'eau :

L'énergie interne de l'air s'écrit :

$$u_a^o = \int_{T_0}^{T_2} c_{v,a} dT_2 \quad (54.3)$$

La chaleur massique de l'air à volume constant est donnée par la formule empirique³ $c_{v,a} = 0,172 + 0,000036 (T_2 - T_0)$, en Kcal. (kg.°K)⁻¹; entre 0 et 100°C, $c_{v,a}$ ne varie pratiquement pas : $c_{v,a} = 720$ J. (kg.°K)⁻¹.

En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant le volume molaire de la vapeur d'eau et en admettant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait⁴ :

$$u_v^o = \int_{T_0}^{T_2} c_{p,e} dT_2 + L (T_2) - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \quad (54.4)$$

¹ TIDESTROM [1961, 1, p. 613].

² HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS [1976, 3, table D-158].

³ HOUBERECHTS [1968, 3, tome I, p. 108].

⁴ BRUHAT G. [1968, 2, pp. 257-261].

$L(T_2)$: chaleur latente de vaporisation de l'eau est donnée, entre 0 et 100°C par la formule de Regnault¹ :

$$L(T_2) = 2,54 \cdot 10^6 - 2,90 \cdot 10^3 (T_2 - T_0) \quad (54.5)$$

T_2 en °K, $L(T_2)$ en J/kg.

b)- Constituants dans le milieu poreux.

Air et vapeur d'eau :

L'influence des couches superficielles sur les propriétés thermodynamiques des gaz étant très faible et la phase gazeuse étant considérée comme un mélange idéal de gaz parfaits², les énergies internes par unité de masse de l'air et de la vapeur d'eau dans le milieu poreux sont égales aux grandeurs correspondantes pour ces constituants pris séparément à l'état libre à la température T_2 et aux pressions respectives p_a^* et p_v^* :

$$u_v = u_v^0 = c_{p,e} (T_2 - T_0) + L(T_2) - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \quad (54.6)$$

$$u_a = u_a^0 = c_{v,a} (T_2 - T_0) \quad (54.7)$$

Solide :

Si comme nous l'avons posé les phases superficielles font partie de la phase liquide :

$$u_1 = u_1^0 = c_{p,1} (T_2 - T_0) \quad (54.8)$$

Liquide :

Le mélange de l'eau liquide avec la phase solide s'accompagne d'échanges de travail et de chaleur avec l'extérieur. Cet échange d'énergie représente la déviation de u_e par rapport à u_e^0 et est

¹ HOUBERECHTS A. [1968, 3, Tome I, p. 383].
² BRUHAT G. [1968, 2, pp. 184-188].

liée à la formation de phases superficielles.

Pour évaluer la variation d'énergie interne de l'eau liquide lors du passage de "l'état normal" à la température T_2 à l'état d'eau contenue dans le milieu poreux de masse volumique apparente ρ_e et de température T_2 , considérons les deux transformations suivantes :

Transformation 1 : Passage isotherme de l'eau à "l'état normal" à la température T_2 à l'état d'eau saturant le milieu poreux (la masse volumique apparente et l'énergie interne de l'eau par unité de masse de l'eau dans ce dernier état sont notées respectivement ρ_{es} et u_{es}).

Transformation 2 : Passage isotherme de l'eau saturant le milieu poreux à l'état d'eau dans le milieu poreux de masse volumique apparente ρ_e .

Evaluation de la variation de l'énergie interne de l'eau, par unité de masse, pour la transformation 1.

Le passage de l'eau à "l'état normal" à l'état d'eau contenue dans le milieu poreux saturé à la même pression et à la même température ne nécessite aucun travail mais s'accompagne d'un échange de chaleur appelée chaleur de mouillage¹.

$$u_{es} - u_e^0 = Q_m(T_2) \quad (54.9)$$

$Q_m(T_2)$ représente la chaleur échangée avec l'extérieur par unité de masse d'eau liquide à la température T_2 lors de la formation des couches superficielles solide-liquide par saturation isotherme du milieu poreux.

Evaluation de la variation de l'énergie interne de l'eau, par unité de masse, pour la transformation 2.

La variation d'énergie interne par unité de masse d'eau liquide du milieu poreux au cours d'une transformation réversible et isotherme qui modifie la masse volumique apparente de $d\rho_e$ sans

¹ PERRIER E.R., OM PRAKASH [1977,4].

changement de phase est donnée par (formule 70-6 de l'Annexe A) :

$$du_e = T_2 \cdot ds_e - p_e d \left(\frac{1}{\rho_e} \right) \quad (54.10)$$

$T_2 \cdot ds_e$ représente la quantité de chaleur échangée par l'unité de masse d'eau liquide; cet échange provient de l'extension isotherme de la surface de séparation liquide-gaz; cette quantité se met sous la forme :

$$T_2 \cdot ds_e = q_{mT} \cdot d\rho_e \quad (54.11)$$

q_{mT} est la chaleur d'extension¹ isotherme de la surface de séparation liquide-gaz par unité de masse d'eau.

La relation (54.10) s'écrit :

$$du_e = q_{mT} \cdot d\rho_e - d \left(\frac{p_e}{\rho_e} \right) + \frac{1}{\rho_e} dp_e \quad (54.12)$$

En intégrant (54.12) entre l'état saturé et un état quelconque caractérisé par les variables (T_2, ρ_e, p_e^*) le long d'une transformation isotherme, en tenant compte que pour l'état saturé $p_{vs} = p_{vs}^0$, il vient :

$$\int_{\text{état saturé}}^{\text{état quelconque}} \frac{dp_e}{\rho_e} = \frac{p_e^* - p_{es}^*}{\rho_w} + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^0} \quad (54.13)$$

En intégrant (54.12) entre l'état saturé et un état quelconque, compte tenu de (54.10) et de (54.13), il vient :

$$u_e - u_{es} = \int_{\text{état saturé}}^{\text{état quelconque}} q_{mT} \cdot d\rho_e - \frac{p_e}{\rho_e} + \frac{p_e^*}{\rho_w} + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^0} \quad (54.14)$$

¹ DEFAY R., PRIGOGINE I. [1951, 1, p. 32].

D'après (49.3) et (49.4) cette relation s'écrit

$$u_e - u_{es} = \int_{\text{état saturé}}^{\text{état quelconque}} q_{mT} \cdot d\rho_e - \frac{p_e}{\rho_e} + g \cdot \psi + \frac{1}{\rho_w} p_g^* + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \quad (54.15)$$

En posant :

$$\Delta q_{mT} = Q_m (T_2) + \int_{\text{état saturé}}^{\text{état quelconque}} q_{mT} \cdot d\rho_e \quad (54.16)$$

et compte tenu de (54.9), de (54.14) et de (54.2), l'énergie interne de l'eau liquide du milieu poreux par unité de masse s'écrit :

$$u_e = c_{p,e} (T_2 - T_0) + \Delta q_{mT} - \frac{p_e}{\rho_e} + g \cdot \psi + \frac{1}{\rho_w} p_g^* + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \quad (54.17)$$

L'énergie interne par unité de masse de l'ensemble phase liquide - phase gazeuse s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_2 \cdot u_2 = \rho_e \cdot u_e + \rho_a \cdot u_a + \rho_v \cdot u_v = & \left((\rho_e + \rho_v) c_{p,e} + \rho_a \cdot c_{v,a} \right) (T_2 - T_0) \\ & + \rho_v \left(L (T_2) - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \right) + \Delta q_{mT} - \frac{p_e}{\rho_e} + g \cdot \psi + \frac{1}{\rho_w} p_g^* + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \end{aligned} \quad (54.18)$$

L'énergie interne de la phase gazeuse s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_g \cdot u_g = \rho_a \cdot u_a + \rho_v \cdot u_v = & \left(\rho_a \cdot c_{v,a} + \rho_v \cdot c_{p,e} \right) (T_2 - T_0) \\ & + \rho_v \left(L (T_2) - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \right) \end{aligned} \quad (54.19)$$

L'enthalpie de l'eau liquide s'écrit d'après (54.17) :

$$h_e = u_e + \frac{p_e}{\rho_e} = c_{p,e} (T_2 - T_0) + \Delta q_{mT} + g \cdot \psi + \frac{1}{\rho_w} p_g^* + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \quad (54.20)$$

La phase gazeuse se comportant comme un mélange idéal de gaz parfaits :

$$h_v = h_v^o = u_v^o + \frac{p_v^*}{\rho_v^*} = u_v^o + \frac{R \cdot T_2}{M_e} = c_{p,e} (T_2, T_0) + L (T_2) \quad (54.21)$$

$$h_a = h_a^o = u_a^o + \frac{p_a^*}{\rho_a^*} = u_a^o + \frac{R \cdot T_2}{M_a} = c_{v,a} (T_2 - T_0) + \frac{R \cdot T_2}{M_a} \quad (54.22)$$

* *

*

D.- RELATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES TIRÉES DE
LA SOURCE D'ENTROPIE

§55.- Forces et flux. Hypothèse de linéarité. Principe de Curie.
Relations de Onsager.

La source d'entropie se présente sous la forme d'une somme de produits de flux par des forces thermodynamiques :

$$S = \sum J_i X_i > 0 \quad (55.1)$$

Nous nous placerons dans l'hypothèse de la thermodynamique des phénomènes irréversibles linéaires¹ et nous supposons qu'il existe un système de relations linéaires entre les flux et les forces :

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (55.2)$$

Nous supposons que le système est isotrope à l'équilibre ce qui permet d'appliquer le principe de Curie² qui interdit tout couplage entre flux et forces d'ordre de tensorialité différent. Enfin les relations de Onsager³ permettent d'écrire :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (55.3)$$

§56.- Relations phénoménologiques dans le cas général.

Dans le cas général, les relations phénoménologiques s'écrivent d'après (46.14) et (55.2) :

¹ GLANSDOUFF P., PRIGOGINE I. [1971, 1, p. 41].
² DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p. 31].
³ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p. 35].

Relations tensorielles

$$\pi_{e}^{km} = -\frac{\eta_e^{km}}{T_2} \cdot v_{e,m}^k - \frac{\eta_{eg}^{km}}{T_2} \cdot v_{g,m}^k \quad (56.1)$$

$$\pi_{Ig}^{km} = -\frac{\eta_{eg}^{km}}{T_2} \cdot v_{e,m}^k - \frac{\eta_g^{km}}{T_2} \cdot v_{g,m}^k \quad (56.2)$$

Relations vectorielles

$$\begin{bmatrix} J_{q1}^k \\ J_{q2}^k \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^k \end{bmatrix} = [L_1] \begin{bmatrix} -\frac{T_{1,k}}{T_1} \\ -\frac{T_{2,k}}{T_2} \\ \frac{v_e^k}{T_2} \\ \frac{v_g^k}{T_2} \\ \frac{1}{T_2} [(\mu_a - \mu_v) T_{,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + \bar{r}_v^k - \bar{r}_a^k] \end{bmatrix} \quad (56.3)$$

Relations scalaires

$$\begin{bmatrix} J \\ \bar{u}_1 \end{bmatrix} = [L_2] \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} [(\mu_e - \mu_v) + \frac{1}{2} (v_e^{k2} - v_g^{k2}) - \frac{1}{2} (\frac{J_v^k}{O_v})^2] \\ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \end{bmatrix} \quad (56.4)$$

$[L_1]$ et $[L_2]$ sont des matrices symétriques.

§57.- Incidence de la constitution du milieu poreux sur les couplages entre flux et forces thermodynamiques.

L'hypothèse du § 5 qui est liée à la distribution spatiale des phases dans le milieu poreux implique que la distribution des vitesses microscopiques dans une phase est indépendante des distributions des vitesses microscopiques dans les autres phases; les flux et les forces étant des manifestations macroscopiques de ces distributions de vitesses, on peut poser que les flux qui se développent à l'intérieur d'une phase se découplent des forces qui se développent dans les autres phases :

$$\Pi_e^{km} \text{ se découple de } v_{g,m}^k$$

$$J_{q1}^k \text{ se découple de } v_e^k, \text{ de } v_g^k, \text{ de } T_{2,k} \text{ et de la force thermodynamique de diffusion;}$$

$$J_v'^k \text{ se découple de } v_e^k$$

Les surfaces de séparation liquide - solide et liquide - gaz étant disjointes pour la même raison que précédemment, J se découple de \hat{u}_1 . Compte tenu des relations de Onsager et du principe d'indifférence matérielle¹ appliqué aux relations (56.1) et (56.2) les relations phénoménologiques s'écrivent :

Relations tensorielles :

$$\Pi_e^{km} = - \eta_e \cdot v_{e,k}^k \cdot \delta^{km} - 2 v_e \cdot v_{e,m}^k \quad (57.1)$$

$$\Pi_{Ig}^{km} = - \eta_g \cdot v_{g,k}^k \cdot \delta^{km} - 2 v_g \cdot v_{g,m}^k \quad (57.2)$$

Relations vectorielles :

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

¹ GERMAIN P. [1973, 3, p. 126].

$$\begin{bmatrix} J_{q2}^{\prime k} \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^{\prime k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{22} & L_{2e} & L_{2g} & L_{2d} \\ L_{2e} & L_{ee} & L_{eg} & 0 \\ L_{2g} & L_{eg} & L_{gg} & L_{gd} \\ L_{2d} & 0 & L_{gd} & L_{dd} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\frac{F_{2,k}}{F_2^2} \\ \frac{v_e^k}{F_2} \\ \frac{v_g^k}{F_2} \\ F_D \end{bmatrix} \quad (57.4)$$

$$\begin{bmatrix} J_{q2}^{\prime k} \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^{\prime k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{22} & L_{2e} & L_{2g} & L_{2d} \\ L_{2e} & L_{ee} & L_{eg} & 0 \\ L_{2g} & L_{eg} & L_{gg} & L_{gd} \\ L_{2d} & 0 & L_{gd} & L_{dd} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\frac{F_{2,k}}{F_2^2} \\ \frac{v_e^k}{F_2} \\ \frac{v_g^k}{F_2} \\ F_D \end{bmatrix} \quad (57.5)$$

$$\begin{bmatrix} J_{q2}^{\prime k} \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^{\prime k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{22} & L_{2e} & L_{2g} & L_{2d} \\ L_{2e} & L_{ee} & L_{eg} & 0 \\ L_{2g} & L_{eg} & L_{gg} & L_{gd} \\ L_{2d} & 0 & L_{gd} & L_{dd} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\frac{F_{2,k}}{F_2^2} \\ \frac{v_e^k}{F_2} \\ \frac{v_g^k}{F_2} \\ F_D \end{bmatrix} \quad (57.6)$$

$$\begin{bmatrix} J_{q2}^{\prime k} \\ \lambda_e^k \\ \lambda_g^k \\ J_v^{\prime k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{22} & L_{2e} & L_{2g} & L_{2d} \\ L_{2e} & L_{ee} & L_{eg} & 0 \\ L_{2g} & L_{eg} & L_{gg} & L_{gd} \\ L_{2d} & 0 & L_{gd} & L_{dd} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\frac{F_{2,k}}{F_2^2} \\ \frac{v_e^k}{F_2} \\ \frac{v_g^k}{F_2} \\ F_D \end{bmatrix} \quad (57.7)$$

Avec :

$$F_D = \frac{1}{T_2} \left[(\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + f_v^k - f_a^k \right] \quad (57.8)$$

Relations scalaires :

$$J = L_{rr} \cdot \frac{1}{T_2} \left[(\mu_e - \mu_v) + \frac{1}{2} (v_e^k - v_g^k) - \frac{1}{2} \left(\frac{J_v^{\prime k}}{\rho_v} \right)^2 \right] \quad (57.9)$$

$$\hat{u}_1 = L_{qq} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (57.10)$$

En l'absence de transfert de matière entre la phase solide et les autres phases (ce qui est le cas dans cette étude), la source de quantité de mouvement λ_1^k est due au frottement et s'inverse lorsque les vitesses s'inversent; d'après (16.4), (33.7) s'écrit :

$$\lambda_e^k + \lambda_g^k = J (v_e^k - v_g^k) - \lambda_1^k \quad (57.11)$$

ce qui entraîne que $\lambda_e^k + \lambda_g^k$ change de signe lorsque les vitesses des phases liquides et gazeuses changent de signe.

D'après (57.5) et (57.6) :

$$\lambda_e^k + \lambda_g^k = - [L_{2e} + L_{2g}] \frac{T_{2,k}}{T_2} + (L_{ee} + L_{eg}) \frac{v_e^k}{T_2} + (L_{eg} + L_{gg}) \frac{v_g^k}{T_2} + \frac{L_{gd}}{T_2} \left((\mu_a - \mu_v) T_{,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + f_v^k - f_a^k \right) \quad (57.12)$$

L'inversion des vitesses v_e^k et v_g^k n'implique pas l'inversion du gradient de température et de la force thermodynamique de diffusion et il faut nécessairement que :

$$L_{2e} + L_{2g} = 0 \quad (57.13)$$

et

$$L_{gd} = 0 \quad (57.14)$$

TABLEAU RECAPITULATIF DES RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES

Relations tensorielles

$$\Pi_e^{km} = - \eta_e \cdot v_{e,k}^k \cdot \delta^{km} - 2 v_e \cdot v_{e,m}^k$$

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

Relations vectorielles

$$J_{q2}^k = - L_{22} \frac{T_{2,k}}{T_2} + \frac{L_{2e}}{T_2} (v_e^k - v_g^k) + \frac{L_{2d}}{T_2} \left[(\mu_a - \mu_v) T_{,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + f_v^k + f_a^k \right] \quad (57.15)$$

$$\lambda_e^k = -\frac{L_{2e}}{T_2} T_{2,k} + \frac{L_{ee}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{eg}}{T_2} v_g^k \quad (57.16)$$

$$\lambda_g^k = \frac{L_{2e}}{T_2} T_{2,k} + \frac{L_{eg}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{gg}}{T_2} v_g^k \quad (57.17)$$

$$J_v^k = -\frac{L_{2d}}{T_2} T_{2,k} + \frac{L_{dd}}{T_2} [(\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \gamma_a^k - \gamma_v^k + \bar{r}_v^k - \bar{r}_a^k] \quad (57.18)$$

Remarque : En l'absence de changement de phase, les sources de quantité de mouvement λ_i^k ($i=1,e,g$) se réduisent à des forces de friction qui s'inversent lorsque les vitesses s'inversent, dans ce cas $L_{2e} = 0$

Relations scalaires :

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

$$\hat{u}_1 = L_{qq} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

§58.- Restriction au cas où les évolutions sont lentes. Relations phénoménologiques de filtration des phases liquide et gazeuse.

Dans de nombreuses applications :

- les vitesses et par conséquent, les flux de diffusion sont faibles;
- les accélérations sont faibles,
- les phases liquides et gazeuses peuvent être considérées comme des fluides parfaits;
- les seules forces à distance sont les forces de pesanteur : $\bar{r}_i^k = g^k$.

Les bilans de quantité de mouvement (29.1) et (31.3) pour

¹ GERMAIN P. [1973, 3, p. 125].

les phases liquide et gazeuse, s'écrivent :

$$- p_{i,k} + \rho_i g^k - \lambda_i^k = 0 \quad ; \quad i = e, g \quad (58.1)$$

En négligeant les vitesses et les accélérations dans les forces thermodynamiques de diffusion et de changement de phase, les relations phénoménologiques deviennent, en notant que $J_{q2}^{\prime k} = J_{q2}^k$:

$$J_{q1}^k = - \frac{L_{11}}{T_1^2} T_{1,k} \quad (58.2)$$

$$J_{q2}^k = - \frac{L_{22}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{2d}}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} + \frac{L_{2e}}{T_2} (v_e^k - v_g^k) \quad (58.3)$$

$$J_v^{\prime k} = - \frac{L_{2d}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{dd}}{T_2} (\mu_a - \mu_v)_{T,k} \quad (58.4)$$

$$\lambda_e^k = - \frac{L_{2e}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{ee}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{eg}}{T_2} v_g^k \quad (58.5)$$

$$\lambda_g^k = + \frac{L_{2e}}{T_2^2} T_{2,k} + \frac{L_{eg}}{T_2} v_e^k + \frac{L_{gg}}{T_2} v_g^k \quad (58.6)$$

$$J = + \frac{L_{rr}}{T_2} (\mu_e - \mu_v) \quad (58.7)$$

$$\hat{u}_1 = L_{qq} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (58.8)$$

Compte tenu de (58.1), les relations (58.5) et (58.6) s'écrivent :

$$v_e^k = - \frac{T_2}{L_{ee}} (p_{e,k} - \rho_e \cdot g^k) - \frac{L_{eg}}{L_{ee}} v_g^k + \frac{L_{2e}}{L_{ee}} \frac{T_{2,k}}{T_2} \quad (58.9)$$

$$v_g^k = - \frac{T_2}{L_{gg}} (p_{g,k} - \rho_g \cdot g^k) - \frac{L_{eg}}{L_{gg}} v_e^k - \frac{L_{2e}}{L_{gg}} \frac{T_{2,k}}{T_2} \quad (58.10)$$

Le deuxième terme du membre de droite des relations ci-dessus, est un terme qui rend compte de l'entraînement mutuel des deux phases; lorsque les forces à distance et les forces intérieures sont suffisamment importantes, ce terme pourra être négligé.

D'après (53.3), (58.9) s'écrit :

$$v_e^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_e}{L_{ee} \cdot \rho_w} (p_{e,k}^* - \rho_w g^k) - \frac{T_2 \cdot \rho_e \cdot R \cdot T_2}{L_{ee} \cdot M_e} \left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^*} \right)_{,k} - \frac{L_{eg}}{L_{ee}} v_g^k + \frac{L_{2e}}{L_{ee}} \frac{T_{2,k}}{T_2} \quad (58.11)$$

Le deuxième terme du second membre de cette relation est nul lorsque $w > w_c$; en général pour $w < w_c$ les transferts en phase liquide sont inexistantes (coefficients nuls) et ce terme pourra être négligé dans tous les cas.

D'après (53.3), (58.10) s'écrit :

$$v_g^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_g}{L_{gg} \cdot \rho_g^*} (p_{g,k}^* - \rho_g^* g^k) - \frac{L_{eg}}{L_{gg}} v_e^k - \frac{L_{2e}}{L_{gg}} \frac{T_{2,k}}{T_2} \quad (58.12)$$

Remarque : Cette relation comme la relation (53.8) n'est valable que si toute la phase gazeuse est continue; en fait on pourra conserver cette relation dans le cas général en considérant que p_g^* est la pression totale de la partie de la phase continue et en apportant une correction sur le coefficient phénoménologique.

§59.- Relation phénoménologique de changement de phase de l'eau dans un milieu poreux, vitesses et accélérations faibles.

En reportant (52.9) dans (58.7), la relation phénoménologique de changement de phase s'écrit :

$$J = - \frac{L_{rr}}{M_e} R \ln p_v^* + \frac{L_{rr}}{M_e T_2} \left(u_e^+ (T_2) - n_v (T_2) - \Delta u_e (T_2, \rho_e, P(M)) \right) \quad (59.1)$$

La force thermodynamique de changement de phase peut se décomposer en deux parties bien distinctes, la première :

$$A_1 = - \frac{R}{M_e} \ln p_v^* \quad (59.2)$$

ne dépend que de la pression partielle de la vapeur d'eau; la seconde :

$$A_2 = \frac{1}{M_e T_2} (\mu_e^+(T_2) - \eta_v(T_2) - \Delta\mu_e(T_2, \rho_e, P(M))) \quad (59.3)$$

ne dépend pas de p_v^* .

Pour évaluer A_2 en un point M d'un élément de milieu poreux ΔV , au cours d'une transformation thermodynamique quelconque : $\tau(T_2(M,t), \rho_e(M,t), \rho_a(M,t), \rho_v(M,t))$, nous considérons un élément de volume de milieu poreux ΔV^* aux limites duquel nous imposons des flux d'eau liquide, d'air, de vapeur d'eau et d'énergie calorifique tels qu'à tout instant les champs des variables T_2, ρ_e, ρ_a au voisinage d'un point M^* de ΔV^* soient identiques aux champs de ces mêmes variables dans un voisinage ΔV de M et qu'en tout point de ΔV^* la pression partielle de la vapeur d'eau soit égale à la pression d'équilibre p_{vs} ; la masse volumique apparente de la vapeur d'eau est alors notée ρ_{vs} . Le point M^* évolue suivant une transformation thermodynamique $\tau^*(T_2(M^*,t), \rho_e(M^*,t), \rho_a(M^*,t), \rho_{vs}(M^*,t))$. La force thermodynamique A_2 est identique le long de τ et de τ^* puisqu'elle ne dépend pas de p_v^* .

Le bilan de masse de vapeur d'eau au cours de la transformation τ^* s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} = - (\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln p_{vs} + L_{rr} A_2$$

ce qui par comparaison avec le bilan de masse de vapeur d'eau le long de la transformation τ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = - (\rho_v v_v^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln p_v^* + L_{rr} A_2$$

donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = - (\rho_v v_v^k)_{,k} + \frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} + (\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln \frac{p_v^*}{p_{vs}} \quad (59.4)$$

La comparaison de (24.1) et de (59.4) permet d'expliciter la relation phénoménologique de changement de phase dans un milieu poreux sous la forme :

$$J = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} + (\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln \frac{p_v^*}{p_{vs}} \quad (59.5)$$

Le dernier terme de (59.5) représente la vitesse de changement de phase liée à la déviation de la pression partielle de la vapeur d'eau p_v^* par rapport à la pression d'équilibre p_{vs} . Lorsque $p_v^* = p_{vs}$ en un point d'un milieu poreux, les transformations τ et τ^* sont identiques en ce point et la relation (59.5) se réduit aux deux premiers termes; c'est cette situation qui est envisagée par LUIKOV¹.

En utilisant (50.6) et (50.8), le premier terme du second membre de (59.5) se met sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} = \frac{M_e}{R} \left[n_1 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_{vs}}{T_2} \right) - \frac{p_{vs}}{\rho_w T_2} \frac{\partial}{\partial t} \rho_e \right] \quad (59.6)$$

Le premier terme du second membre de (59.6) représente le changement de phase provoqué par la variation sur place de $\left(\frac{p_{vs}}{T_2} \right)$; dans la mesure où p_{vs} est voisin de p_{vs}^0 , ce terme est lié à la variation sur place de la température.

Le deuxième terme de (59.5) représente le changement/créé de phase par la divergence du flux de vapeur d'eau exprimé au point considéré le long de τ^* . D'après (16.3), ce terme peut se mettre sous la forme:

$$(\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} = J_{vs,k}^k + (\rho_{vs} v_{gs}^k)_{,k} \quad (59.7)$$

¹ LUIKOV A.V. [1965,3].

J_{vs}^k et v_{gs}^k sont respectivement le flux de diffusion de la vapeur d'eau et la vitesse de la phase gazeuse au point considéré calculés le long de τ^* . Ces deux quantités s'expriment (dans le cas des vitesses et accélérations faibles) à partir de (58.4) et (58.10) en évaluant les coefficients phénoménologiques pour $p_v^* = p_{vs}$.

* *
*

E.- COMPARAISON DES RELATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES AUX
RÉSULTATS SIMILAIRES OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT
OU PAR DES MÉTHODES DIFFÉRENTES DES MÉTHODES DE
LA THERMODYNAMIQUE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

§60.- Méthode adoptée.

Le modèle que nous avons développé est basé sur deux hypothèses essentielles :

- hypothèse de l'équilibre local pour chaque phase en suivant son mouvement (hypothèse du §5),
- hypothèse de linéarité.

Suivant une démarche classique, le modèle sera reconnu acceptable tant qu'il ne sera pas mis en défaut par les résultats expérimentaux. Le but des paragraphes qui suivent est de confronter les relations phénoménologiques aux résultats similaires connus à ce jour, obtenus expérimentalement ou par des méthodes ne faisant pas appel aux deux hypothèses ci-dessus.

Les résultats expérimentaux concernent essentiellement le cas des vitesses et accélérations faibles de telle sorte que la vérification ne peut être effectuée que dans ce cadre et concerne les relations du §58.

§61.- Conduction thermique.

La relation expérimentale de conduction thermique dans une phase, en absence de mouvement de cette phase et de diffusion à l'intérieur de cette phase, est la loi de Fourier¹ :

¹ Pour l'historique se reporter à HINZELIN P. [1972, 5, pp. 2-6].

$$J_{qi}^k = - \lambda_i T_{i,k} \quad (61.1)$$

λ_i : conduction thermique de la phase i .

Pour la phase solide invariante, il y a concordance directe entre (58.2) et (61.1), avec :

$$\lambda_1 = \frac{L_{11}}{T_1^2}$$

Pour la phase gazeuse, l'hypothèse d'un flux de diffusion de la vapeur d'eau nul entraîne, d'après (58.4) :

$$(\mu_a - \mu_v) T_{,k} = \frac{L_{2d}}{L_{dd} \cdot T_2} T_{2,k} \quad (61.2)$$

Si de plus, les vitesses des phases gazeuse et liquide sont nulles, (58.3) s'écrit :

$$J_{q2}^k = - \left(\frac{L_{22}}{T_2^2} - \frac{L_{2d}^2}{T_2^2 \cdot L_{dd}} \right) T_{2,k} \quad (61.3)$$

Ce qui correspond bien à la loi de Fourier (61.1), avec :

$$\lambda_2 = \left(\frac{L_{22}}{T_2^2} - \frac{L_{2d}^2}{T_2^2 \cdot L_{dd}} \right) \quad (61.4)$$

Lorsque toutes les phases sont à la même température, le flux total de chaleur se met sous la forme :

$$J_q^k = J_{q1}^k + J_{q2}^k = - \lambda T_{,k}$$

La conductivité thermique totale du milieu poreux est alors reliée aux coefficients phénoménologiques par :

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{L_{22}}{T^2} - \frac{L_{2d}^2}{T^2 \cdot L_{dd}} + \frac{L_{11}}{T^2} \quad (61.5)$$

§62.- Filtration de la phase liquide et de la phase gazeuse.

La généralisation des lois de Darcy pour un milieu poreux contenant deux phases, sans changement de phase, conduit à poser le système d'équations¹ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = - (\rho_w \cdot c_e^k)_{,k} \quad (62.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g = - (\rho_g^* \cdot c_g^k)_{,k} \quad (62.2)$$

avec :

$$c_e^k = -k \left(\frac{k_e}{\mu_e} \right) (p_{e,k}^* - \rho_w g^k) \quad (62.3)$$

$$c_g^k = -k \left(\frac{k_g}{\mu_g} \right) (p_{g,k}^* - c_g^* g^k) \quad (62.4)$$

$$p_g^* - p_e^* = p_c \quad (62.5)$$

$$p_c = -c_w \cdot g \cdot \psi \quad (62.6)$$

k est la perméabilité totale, k_e et k_g sont les perméabilités relatives des deux phases et μ_e et μ_g sont les viscosités dynamiques des phases.

¹ SCHREIBEGGER A.E. [1974, 1, p. 248]. Pour ramener les notations de cet auteur aux notations de cette étude, il faut poser : $c_1 = c_w$, $c_2 = c_g^*$, $p_1 = p_e^*$, $p_2 = p_g^*$, $c_1 s_1 P = c_e$, $c_2 s_2 P = c_g$; s_i étant le degré de saturation volumique de la phase i et P la porosité.

En négligeant les termes de couplage, les relations phénoménologiques de filtration des phases (58.11) et (58.12) s'écrivent:

$$v_e^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_e}{L_{ee} \cdot \rho_w} (p_{e,k}^* - \rho_w g^k) \quad (62.9)$$

$$v_g^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_g}{L_{gg} \cdot \rho_g^*} (p_{g,k}^* - \rho_g^* g^k) \quad (62.10)$$

Ces relations de filtration correspondent à des bilans de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = - (\rho_e v_e^k)_{,k} - J \quad (62.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g = - (\rho_g v_g^k)_{,k} + J \quad (62.12)$$

D'après (62.1) et (62.11) d'une part et (62.2) et (62.12) d'autre part:

$$q_e^k = \frac{\rho_e}{\rho_w} v_e^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_e^2}{L_{ee} \cdot \rho_w^2} (p_{e,k}^* - \rho_w g^k) \quad (63.13)$$

$$q_g^k = \frac{\rho_g}{\rho_g^*} v_g^k = - \frac{T_2 \cdot \rho_g^2}{L_{gg} \cdot \rho_g^{*2}} (p_{g,k}^* - \rho_g^* g^k) \quad (62.14)$$

En comparant (62.3) à (62.13) et (62.4) à (62.14), on constate que les relations phénoménologiques tirées de la source d'entropie sont parfaitement conformes aux lois de Darcy pour chaque phase avec :

$$k \left(\frac{k_e}{\mu_e} \right) = \frac{T_2 \cdot \rho_e^2}{L_{ee} \cdot \rho_w^2} \quad (62.15)$$

$$k \left(\frac{k_g}{\bar{\mu}_g} \right) = \frac{T_2 \cdot \rho_g^2}{L_{gg} \cdot \rho_g^{*2}} \quad (62.16)$$

Les lois de Darcy pour les phases liquide et gazeuse du milieu poreux, peuvent être déduites de la source d'entropie, en faisant l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles, en utilisant la relation de Gibbs-Duhem et les bilans de quantité de mouvement des deux phases.

En prenant l'axe z dirigé vers le haut, compte tenu de (49.3) et (49.4), la relation de filtration de la phase liquide se met sous la forme :

$$v_e^k = - \frac{\rho_w}{\rho_e} k \left(\frac{k_e}{v_e} \right) \left[\psi + \frac{p_g^*}{\rho_w \cdot g} + z \right]_{,k} \quad (62.17)$$

où v_e est la viscosité cinématique de l'eau liquide :

$$v_e = \frac{\bar{\mu}_e}{\rho_w \cdot g} \quad (62.18)$$

§63.- Diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse du milieu poreux.

Le phénomène de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air en absence de milieu poreux et à pression totale de la phase gazeuse uniforme obéit à la relation¹ :

$$\tilde{c}_{vm}^k = - \frac{M_a}{M_g} \rho_g^* \left[d \cdot \left(\frac{n_v}{n} \right)_{,k} + d' \cdot \frac{1}{T} T_{,k} \right] \quad (63.1)$$

avec :

- \tilde{c}_{vm}^k : flux de diffusion exprimé en nombre de moles de vapeur d'eau par unité de surface et de temps.
- n_v/n : concentration molaire de la vapeur d'eau.
- M_a : masse molaire fictive de l'air (28,96 g/mole)²
- M_g : masse molaire fictive de la phase gazeuse (définie par (52.12)).
- d : coefficient de diffusion pour un flux molaire.
- d' : coefficient de diffusion thermique pour un flux molaire.

¹ ECKERT E.R.G. [1959, 1, p. 451].
² HOUWERICHTS A. [1968, 3, Tome II, p. 692].

L'hypothèse des gaz parfaits appliqués à la phase gazeuse et à la vapeur d'eau permet de mettre (63.1) sous la forme :

$$J_v^k = - \frac{M_a \cdot M_e}{R \cdot T \cdot M_g} \left[d \cdot p_{v,k}^* + d' \cdot \frac{p_g^*}{T} \cdot T_{2,k} \right] \quad (63.2)$$

J_v^k : flux de diffusion exprimé en masse de vapeur d'eau par unité de temps et de surface.

La diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse d'un milieu poreux sera contrariée par la présence des autres phases; cependant la loi (63.2) peut être conservée dans sa forme, la présence des autres phases se traduisant par des corrections sur les coefficients d et d' .

La relation (58.4) dans la cas d'une phase gazeuse à pression totale uniforme se met sous la forme suivante, compte tenu (52.11):

$$J_v^k = - L_{dd} \frac{R \cdot M_g \cdot p_g^*}{M_a \cdot M_e \cdot p_v^* \cdot (p_g^* - p_v^*)} p_{v,k}^* - \frac{L_{2d}}{T_2^2} T_{2,k} \quad (63.3)$$

Cette relation est bien identique dans sa forme à (63.2).

§64.- Changement de phase de l'eau dans un milieu poreux.

L'étude du changement de phase de l'eau dans un milieu poreux est généralement abordée sous deux aspects bien distincts : soit on admet que la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à la pression d'équilibre² et la relation de changement de phase (59.5) se réduit aux deux premiers termes, soit on adopte une approche globale pour expliquer l'évolution d'un front de vaporisation¹. A notre connaissance le changement de phase tel qu'il est envisagé dans cette étude, c'est-à-dire lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau peut être

¹ BAVER L.D., GARDNER W.H., GARDNER W.R. [1972, 1, pp. 238-246].

² LUIKOV A.V. [1965, 3].

³ RUBIN A., SCHWEITZER S. [1972, 9]; MOALEM D. [1976, 4]; MOALEM D., COHEN S. [1979, 3].

inférieure à la pression d'équilibre n'a pas été étudié; tout au plus, peut-on se référer aux résultats sur l'évaporation à surface libre plane¹.

Pour les conditions suivantes :

- température constante et uniforme,
- masse volumique de la vapeur d'eau très faible devant la masse volumique de la phase gazeuse,
- masse volumique de la phase gazeuse constante et uniforme,

la masse d'eau évaporée par unité de surface et de temps est donnée par la relation² :

$$J_r = \frac{h_D}{R \cdot T} M_e (p_{vs} - p_v^*) \quad (64.1)$$

Cette relation est vraie au niveau de l'élément de surface de séparation liquide gaz; dans la mesure où l'on admet l'uniformité de la phase gazeuse dans l'unité de volume de milieu poreux, la forme de la relation (64.1) est conservée par intégration sur toute la surface de séparation contenue dans l'unité de volume de milieu poreux. Une configuration complexe de l'interface liquide-gaz se traduit par une modification du coefficient h_D .

Les conditions de validité de (64.1) entraînent que p_v^* est très voisin de p_{vs} et (59.5) peut s'écrire :

$$J = \frac{L_{rr}}{M_e \cdot p_{vs}} (p_{vs} - p_v^*) \quad (64.2)$$

Forme comparable à (64.1).

La relation phénoménologique de changement de phase dans le cas général, fera l'objet d'une vérification expérimentale dans la partie II de cette étude.

¹ LOVET D.A. [1975, 5, p. 112].
² ECKERT E.R.G. [1959, 1, p. 471].

§65.- Transfert de chaleur entre la phase solide et les autres phases.

Le flux de chaleur par unité de surface et de temps à travers une surface plane séparant deux corps à températures différentes, s'écrit¹ :

$$q = h_q (T_2 - T_1) \quad (65.1)$$

h_q : coefficient d'échange.

Comme précédemment, cette relation reste vraie au niveau de l'élément de surface de séparation entre phases et sa forme est conservée par intégration sur l'unité de volume à condition d'admettre l'uniformité des températures dans les phases.

Cette relation concorde avec la relation phénoménologique (58.8) :

$$\hat{u}_1 = \frac{L_{qq}}{T_1 \cdot T_2} (T_2 - T_1) \quad (65.2)$$

* *
*

¹ ECKERT E.R.G. [1959, 1, p. 470].

F.- APPLICATIONS

Nous aborderons plus particulièrement le cas des vitesses et accélérations faibles qui correspond à un domaine très vaste d'applications actuelles; parmi ces applications nous pouvons citer :

- la récupération d'énergie géothermique dans les roches poreuses sous forme de vapeur,
- le stockage d'énergie dans les sols,
- le séchage des milieux poreux,
- l'étude de la couche superficielle des sols.

Les relations phénoménologiques du §58 font apparaître trois coefficients de couplage : L_{2d} , L_{2e} , L_{eg} .

Le coefficient L_{2d} est un coefficient de couplage entre le flux de diffusion de la vapeur et le gradient de température; comme nous le verrons au §75, l'expérience montre que ce coefficient est faible et peut être en général négligé dans les applications.

Les coefficients L_{eg} et L_{2e} apparaissent dans les lois de filtration de la phase liquide (58.11) et de la phase gazeuse (58.12); le premier rend compte de l'entraînement mutuel des deux phases, le second de l'action du gradient de température sur la filtration des phases. Bien qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de résultats expérimentaux sur ces coefficients, on peut penser qu'ils rendent compte de phénomènes secondaires par rapport à la filtration des phases sous l'action des forces intérieures et à distance; pour éviter d'alourdir l'écriture des modèles, nous supposerons que, sur le plan des applications, il est possible de négliger ces phénomènes secondaires; une étu-

de expérimentale s'impose cependant pour étayer cette hypothèse.

Comme nous l'avons noté §48, p_{vs} ne diffère notablement de p_{vs}^o que pour des teneurs en eau très faibles ($w < w_c$); à ces teneurs en eau, comme nous le verrons §73, l'expérience montre que les transferts en phase liquide sont inexistantes et le deuxième terme du deuxième membre de (58.11) peut être négligé dans tous les cas.

Dans les paragraphes qui suivent, nous montrons comment dégénère le modèle (dans le cas des vitesses et accélérations faibles) lorsqu'on introduit des hypothèses simplificatrices. Parmi les modèles obtenus, l'utilisateur pourra choisir celui qui correspond à l'application considérée.

§66.- Modèle mathématique dans le cas des vitesses et accélérations faibles.

Dans de nombreuses applications :

- la vitesse, les flux de diffusion et les accélérations (mais pas forcément leurs dérivées spatiales) sont très faibles;
- les phases liquide et gazeuse peuvent être considérées comme des fluides parfaits¹:

$$p_i^{km} = p_i \cdot \delta^{km}$$

- les seules forces à distances sont les forces de pesanteur;
- les coefficients de couplage peuvent être négligés dans les relations du §58.

Sous ces conditions :

- $(p_i \cdot v_i^k)_{,k}$ peut être approximé par $p_i \cdot v_{i,k}^k$ (en négligeant $p_{i,k} \cdot v_i^k$); (66.1)

- d'après (46.13), $J_{q2}^{'k} = J_{q2}^k$ (flux de diffusion faibles) (66.2)

En négligeant les termes contenant les vitesses et les flux de diffusion et en utilisant (66.1) et (66.2), d'après (39.3) et

¹ GERMAIN P. [1973,3, p. 125].

(39.11), le bilan d'énergie interne pour l'ensemble phase liquide - phase gazeuse s'écrit :

$$\sum_{i=e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - \sum_{i=e,a,v} ((\rho_i u_i + p_i) v_i^k)_{,k} - J_{q2,k}^k - \hat{u}_1 \quad (66.3)$$

D'après la définition (70.11) de l'enthalpie des phases et constituants :

$$\sum_{i=e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i h_i v_i^k)_{,k} - J_{q2,k}^k - \hat{u}_1 \quad (66.4)$$

Le modèle s'écrit dans le système S.I avec la température en °K :

- Inconnues du modèle :

$$\rho_e, \rho_v, \rho_a, T_1, T_2 ; \rho_1 = \text{constante}$$

- Relations de bilan :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = - (\rho_e \cdot v_e^k)_{,k} - J \quad (66.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = - (\rho_v \cdot v_g^k)_{,k} - J_{v,k}'^k + J \quad (66.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a = - (\rho_a \cdot v_g^k)_{,k} + J_{v,k}'^k \quad (66.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_i = - J_{q1,k}^k + \hat{u}_1 \quad (66.8)$$

$$\sum_{i=e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - \sum_{i=e,a,v} (\rho_i h_i v_i^k)_{,k} - J_{q2,k}^k - \bar{u}_1 \quad (66.9)$$

- Relations phénoménologiques¹ (en utilisant les notations usuelles lorsque cela est possible)

$$J_{q1}^k = - \lambda_1 \cdot T_{1,k} \quad (66.10)$$

$$J_{q2}^k = - \lambda_2 \cdot T_{2,k} \quad (66.11)$$

D'après (52.10), (58.4), peut s'écrire :

$$J_v'^k = + L_{dd} \cdot R \cdot T_2 \left[\frac{1}{M_a} \ln p_a^* - \frac{1}{M_e} \ln p_v^* \right]_{,k} \quad (66.12)$$

$$v_e^k = - k \left(\frac{k_e}{v_e} \right) \frac{\rho_e}{\rho_w} \left[\psi + \frac{p_g^*}{\rho_w \cdot g} + z \right]_{,k} \quad (66.13)$$

$$v_g^k = - k \left(\frac{k_g}{\mu_g} \right) \frac{\rho_g}{\rho_g^*} (p_{g,k}^* - \rho_g^* g^k) \quad (66.14)$$

$$J = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} + (\rho_{vs} \cdot v_{vs}^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln \frac{p_v^*}{p_{vs}^*} \quad (66.15)$$

$$\bar{u}_1 = L_{qq} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (66.16)$$

- Fonctions d'état.

Nous supposons que les fonctions d'état :

$$\psi (\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_2) \quad (66.17)$$

¹ Relations du §58 en supposant que les coefficients de couplage sont nuls.

$$\Delta q_{mT} (\rho_e, \rho_a, \rho_v, T_2) \quad (66.18)$$

$$p_{vs} (\rho_e, T_2) \quad \text{pour } w \leq w_c \quad (66.19)$$

sont déterminées expérimentalement; toutes les autres fonctions d'état sont alors déterminées en fonction des variables d'état :

$$p_a^* = \frac{R \cdot T_2}{M_a \cdot n_1} \rho_a \quad (\text{d'après (50.2)}) \quad (66.20)$$

$$p_v^* = \frac{R \cdot T_2}{M_e \cdot n_1} \rho_v \quad (\text{d'après (50.5)}) \quad (66.21)$$

$$p_g^* = p_a^* + p_v^* \quad (66.22)$$

$$p_e^* = p_g^* + \rho_w \cdot g \cdot \psi \quad (\text{d'après (49.3) et (49.4)}) \quad (66.23)$$

$$u_1 = c_{p,1} (T_2 - T_0) \quad (\text{d'après (54.8)}) \quad (66.24)$$

$$h_e = c_{p,e} (T_2 - T_0) + \Delta q_{mT} + g \cdot \psi + \frac{1}{\rho_w} p_g^* + \frac{R T_2}{M_e} \ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^0} \quad (\text{d'après (54.20)}) \quad (66.25)$$

$$h_v = c_{p,e} (T_2 - T_0) + L (T_2) \quad (\text{d'après (54.21)}) \quad (66.26)$$

$$h_a = c_{v,a} (T_2 - T_0) + \frac{R \cdot T_2}{M_a} \quad (\text{d'après (54.22)}) \quad (66.27)$$

$$u_v = h_v - \frac{R \cdot T_2}{M_e} \quad (\text{d'après (54.6)}) \quad (66.28)$$

$$u_a = h_a - \frac{R \cdot T_2}{M_a} \quad \text{(d'après (54.7))} \quad (66.29)$$

$$u_e = h_e + \frac{p_e}{\rho_e} \quad \text{(d'après (70.11))} \quad (66.30)$$

D'après (66.30) la pression partielle p_e intervient dans le modèle dans le premier membre de (66.9) sous forme d'une dérivée partielle par rapport au temps, cette dérivée sera déterminée par la relation (53.5) :

$$\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial t} p_e = g \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{\rho_w} \frac{\partial}{\partial t} p_g^* + \frac{R \cdot T_2}{M_e} \frac{\partial}{\partial t} \left(\ln \frac{p_{vs}}{p_{vs}^0} \right) \quad (66.31)$$

- Relations complémentaires :

La vitesse v_{vs}^k qui intervient dans (66.15) sera déterminée par (66.12) et (66.14) en prenant les coefficients qui interviennent dans ces relations pour $p_v = p_{vs}$.

$$n_1 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_s} - \frac{\rho_e}{\rho_w} \quad (66.32)$$

$$p_{vs} = 9,81 \cdot 10^4 \left(10^{5,978 - \frac{2225}{T_2}} \right) \text{ pour } w \geq w_c \quad (66.33)$$

$$L(T_2) = 2,54 \cdot 10^6 - 2,90 \cdot 10^3 (T_2 - T_0) \quad (66.34)$$

$$\rho_{vs} = \frac{M_e \cdot n_1}{R \cdot T_2} p_{vs} \quad (66.35)$$

- Constantes du modèle :

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \text{est arbitraire} \\ \rho_w &= 1000 \text{ kg/m}^3 \\ R &= 8,3147 \text{ J } (^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole})^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_a &= 28,96 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mole} \\
 M_e &= 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mole} \\
 c_{p,e} &= 4210 \text{ J}(\text{kg} \cdot ^\circ\text{K})^{-1} \text{ entre } 0 \text{ et } 100^\circ\text{C} \\
 c_{v,a} &= 720 \text{ J}(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})^{-1} \text{ entre } 0 \text{ et } 100^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Dans le cas des sols :

$$\begin{aligned}
 \rho_s &= 2650 \text{ kg/m}^3 \\
 c_{p,1} &= 800 \text{ J}(\text{kg} \cdot ^\circ\text{K})^{-1}
 \end{aligned}$$

Ce modèle peut paraître très lourd; il reflète la complexité des milieux poreux non saturés; il peut cependant être utilisé numériquement en rendant les équations de bilan linéaires et indépendantes par des approximations¹ et en effectuant des simplifications complémentaires dues à la nature du problème physique.

§67.- Modèle mathématique dans le cas des vitesses et accélérations faibles d'une pression de la phase gazeuse uniforme et constante et d'une température identique pour toutes les phases.

- Inconnues du modèle.

Si p_g^* est uniforme et constante la variable d'état ρ_a se déduit de ρ_v par l'intermédiaire des relations (66.20), (66.21) et (66.22) :

$$\rho_a = \frac{M_a \cdot n_1}{R \cdot T} \left(p_g^* - \frac{R \cdot T}{M_e \cdot n_1} \rho_v \right) \quad (67.1)$$

En posant $T = T_1 = T_2$ les inconnues sont au nombre de trois :

$$\rho_e, \rho_v, T$$

- Relations de bilan.

Si l'on néglige l'action de la pesanteur dans le mouvement de la phase gazeuse, la vitesse de celle-ci est nulle et les

¹ JOUANNA P., BENET J.C., POMADE P., BOUILLEAU M., GUIRAUD M.T. [1980,2].

relations de bilan utiles sont :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = - (\rho_e v_e^k)_{,k} - J \quad (67.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_v = - J_{v,k}^{'k} + J \quad (67.3)$$

$$\sum_{i=1,e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - [\rho_e h_e v_e^k + (h_v - h_a) J_v^{'k}]_{,k} - J_{q,k}^k \quad (67.4)$$

- Relations phénoménologiques.

Les relations phénoménologiques utiles sont :

$$J_q^k = J_{q1}^k + J_{q2}^k = - \lambda \cdot T_{,k} \quad (67.5)$$

D'après (52.11), la relation phénoménologique de diffusion se met sous une forme plus traditionnelle :

$$J_v^{'k} = - \frac{M_e}{R \cdot T} D \frac{p_g^*}{p_g^* - p_v^*} \cdot p_{v,k}^* \quad (67.6)$$

$$v_e^k = - k \left(\frac{k_e}{v_e} \right) \frac{\rho_e}{\rho_w} (\psi + z)_{,k} \quad (67.7)$$

$$J = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{vs} + (\rho_{vs} v_{vs}^k)_{,k} - L_{rr} \frac{R}{M_e} \ln \frac{p_v^*}{p_{vs}^*} \quad (67.8)$$

- Fonctions d'état.

Les fonctions d'état utiles seront tirées du §66.

§68.- Modèle mathématique dans le cas des vitesses et accélérations faibles, d'une pression de la phase gazeuse uniforme et constante, d'une température identique pour toutes les phases et lorsque la vapeur d'eau est en équilibre avec l'eau liquide.

Ce modèle connu sous le nom de modèle de la thermomigration a été particulièrement développé¹ car il correspond à des conditions généralement jugées suffisantes dans la modélisation des couches superficielles des sols du point de vue des applications relatives à l'agronomie.

- Inconnues du modèle.

Il n'est plus nécessaire de faire appel à une équation de bilan pour déterminer ρ_v :

$$\rho_v = \rho_{vs} = \frac{M_e \cdot n_1}{R \cdot T} P_{vs} \quad (68.1)$$

P_{vs} est déterminé expérimentalement pour $w \leq w_c$ et donné par (66.33) pour $w \geq w_c$. ρ_a se déduit de (67.1).

La masse volumique apparente de l'humidité étant définie par :

$$\rho_h = \rho_e + \rho_{vs} \quad (68.2)$$

les inconnues du modèle sont :

$$\rho_h \text{ et } T$$

- Relations de bilan.

Pour éliminer le changement de phase on somme (67.2) et (67.3) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_h = - \sum_{w,k} J_{w,k}^k \quad (68.3)$$

¹ PHILIP J.R., DE VRIES D.A. [1957,1]; LUIKOV A.V. [1965,3].

où :

$$J_w^k = \rho_e \cdot v_e^k + J_{vs}^k \quad (68.4)$$

est le flux total d'humidité.

Le bilan d'énergie s'écrit :

$$\sum_{i=1,e,a,v} \frac{\partial}{\partial t} \rho_i u_i = - J_{qt,k}^k \quad (68.5)$$

avec:

$$J_{qt}^k = \rho_e h_e v_e^k + (h_v - h_a) J_{vs}^k + J_q^k \quad (68.6)$$

- Relations phénoménologiques.

Les deux relations phénoménologiques nécessaires sont :

$$J_w^k = -k \left(\frac{k_e}{v_e} \right) \rho_w (\psi + z)_{,k} - \frac{M_e}{RT} D \frac{p_g^*}{p_g^* - p_{vs}^*} \left(\frac{\partial p_{vs}}{\partial T} \cdot T_{,k} + \frac{\partial p_{vs}}{\partial \rho_e} \cdot \rho_{e,k} \right) \quad (68.7)$$

et :

$$J_{qt}^k = -k \left(\frac{k_e}{v_e} \right) \rho_w h_e (\psi + z)_{,k} + (h_v - h_a) \left[- \frac{M_e}{R \cdot T} D \frac{p_g^*}{p_g^* - p_{vs}^*} \left(\frac{\partial p_{vs}}{\partial T} \cdot T_{,k} + \frac{\partial p_{vs}}{\partial \rho_e} \rho_{e,k} \right) \right] - \lambda \cdot T_{,k} \quad (68.8)$$

D'après (68.2) et (68.1), ρ_e se déduit de ρ_h et de T. Dans le cas où $w \geq w_c$ la dérivée partielle de p_{vs} par rapport à ρ_e est nulle.

Les relations phénoménologiques s'expriment en fonction du

gradient de température et du gradient de ρ_e ; elles se mettent traditionnellement¹ sous la forme :

$$J_w^k = a_m \cdot \rho_{e,k} + a_T \cdot T_{,k} \quad (68.9)$$

$$J_{qt}^k = b_m \cdot \rho_{e,k} + b_T \cdot T_{,k} \quad (68.10)$$

Les relations entre les coefficients a_m , a_T , b_m et les coefficients k ($\frac{k_e}{v_e}$), D , λ , résultent de l'identification des relations (68.7) et (68.8) avec les relations (68.9) et (68.10).

* *
*

¹ LUIKOV A.V. [1965,3].

G.- CONCLUSION DE LA PARTIE I

§69. - Récapitulation des principaux résultats de la partie I.

1/- CAS GENERAL DES VITESSES ET ACCELERATIONS FORTES.

Bien que le cas des vitesses et accélérations fortes sorte du cadre de cette étude, le modèle mathématique développé dans la partie I peut être considéré comme une première approche de ce problème. Les termes de vitesse et d'accélération qui apparaissent aussi bien dans le bilan d'énergie interne (39.10) que dans les relations phénoménologiques du §57 peuvent faire l'objet d'interprétations physiques simples; on notera en particulier que le terme de vitesse qui apparaît dans la relation phénoménologique de changement de phase (57.9) pourrait permettre d'expliquer l'activation du changement de phase lorsque la vitesse de la phase gazeuse est très grande.

2/- CAS DES VITESSES ET ACCELERATIONS FAIBLES.

Dans le cas des vitesses et accélérations faibles, les relations phénoménologiques tirées de la source d'entropie sont parfaitement conformes aux résultats expérimentaux connus. En particulier, la loi de Darcy généralisée se déduit des relations phénoménologiques de filtration des phases en utilisant le bilan de quantité de mouvement et la relation de Gibbs Duhem. Cette conformité apparaît comme une conséquence directe de l'écriture de la source d'entropie du milieu poreux à partir de trois relations de Gibbs - une pour chaque phase écrite suivant le mouvement de la phase considérée.

3/- SUR LA LIAISON ENTRE LES PRESSIONS PHENOMENOLOGIQUES DES PHASES ET LES PRESSIONS "INSTRUMENTALES".

Les développements du §53 permettent de faire la liaison entre la pression phénoménologique des phases liquide et gazeuse inaccessibles à la mesure et les pressions couramment mesurées en physique des milieux poreux : p_g^* pression de la phase gazeuse, p_c pression capillaire.

4/- RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE CHANGEMENT DE PHASE DE L'EAU.

L'examen de la source d'entropie permet d'expliciter la relation phénoménologique de changement de phase de l'eau dans le cas général où la pression partielle de la vapeur d'eau est différente de la pression d'équilibre.

5/- APPLICATIONS

Le modèle théorique obtenu permet de faire face à de nombreuses applications dans des domaines très divers :

- étude des couches superficielles des sols d'un point de vue agronomique,
- récupération d'énergie géothermique "haute énergie" dans les roches,
- stockage d'énergie solaire dans les sols,
- étude du stockage des déchets radioactifs dans les roches et les argiles,
- séchage des milieux poreux.
- stockage d'énergie par changement de phase.

H.- ANNEXE

§70.- Annexe A : Relations thermodynamiques générales.

Cette annexe a pour but de rappeler les relations thermodynamiques générales en utilisant nos notations et nos conventions de signe. Les relations qui figurent dans cette annexe sont des relations d'équilibre; elles peuvent cependant être utilisées pour un système en non équilibre thermodynamique en utilisant l'hypothèse de l'équilibre local¹.

- Relation de Gibbs².

Cette relation permet d'exprimer la différentielle de l'énergie interne (U) d'un système ouvert; l'entropie (S), le volume (V) et la masse des divers constituants (m_i) étant choisis comme variables indépendantes :

$$dU = Tds - P dV + \sum_i \mu_i dm_i \quad (70.1)$$

T est la température, P la pression, μ_i le potentiel chimique massique du constituant i.

- Relation intégrale³.

Le caractère extensif de U,S,V, m_i permet d'intégrer (70.1) :

$$U = TS - PV + \mu_i \cdot m_i \quad (70.2)$$

¹ GERMAIN P. [1973, 3, pp. 143-145].

² GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p. 23].

³ GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p. 25].

- Relation de Gibbs-Duhem¹ :

En différenciant (70.2) et en utilisant (70.1), il vient :

$$SdT - VdP + \sum_i m_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (70.3)$$

- Application aux milieux poreux.

Dans une approche phénoménologique, on suppose que les phases et constituants occupent tout l'espace; le travail échangé avec l'extérieur s'écrit :

$$dw = - p_\alpha \cdot (dV)_\alpha \quad (70.4)$$

p_α est la pression partielle de la phase ou du constituant généralement définie par :

$$p_\alpha = \frac{1}{3} p_\alpha^{ii}$$

p_α^{ii} sont les termes de la diagonale du tenseur de pression.

Dans (70.4) la variation de volume dV est indiquée par α ; ceci signifie que bien que tous les constituants et toutes les phases occupent le même volume géométrique V , la variation de volume à considérer, pour exprimer le travail, est spécifique à la phase ou au constituant considéré et représente la variation du volume géométrique dans lequel est contenue la phase α initialement confondue avec V , en suivant le mouvement de cette phase.

Avec nos notations, pour une phase α , composée de n constituants i , la relation de Gibbs, s'écrit :

$$d(\rho_\alpha \cdot u_\alpha \cdot V) = T \cdot d(\rho_\alpha \cdot s_\alpha \cdot V) - p_\alpha \cdot (dV)_\alpha + \sum_i u_{\alpha i} \cdot d(\rho_{\alpha i} \cdot V) \quad (70.5)$$

Pour l'unité de masse de la phase α : $V = \frac{1}{\rho_\alpha}$:

¹ GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p.28].

$$du_{\alpha} = T ds_{\alpha} - p_{\alpha} \cdot (dv)_{\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} d \left(\frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_{\alpha}} \right) \quad (70.6)$$

Pour l'unité de volume de milieu poreux : $V = 1$:

$$d(\rho_{\alpha} \cdot u_{\alpha}) = T d(\rho_{\alpha} s_{\alpha}) - p_{\alpha} \cdot (dv)_{\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} d\rho_{\alpha i}$$

Pour l'unité de masse de milieu poreux : $V = \frac{1}{\rho}$:

$$d \left(\frac{\rho_{\alpha} \cdot u_{\alpha}}{\rho} \right) = T \cdot d \left(\frac{\rho_{\alpha} \cdot s_{\alpha}}{\rho} \right) - p_{\alpha} \cdot (dv)_{\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} d \left(\frac{\rho_{\alpha i}}{\rho} \right) \quad (70.7)$$

La relation intégrale s'écrit, avec $V = 1$:

$$\rho_{\alpha} \cdot u_{\alpha} = \rho_{\alpha} \cdot T \cdot s_{\alpha} - p_{\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} \cdot \rho_{\alpha i} \quad (70.8)$$

La relation de Gibbs-Duhem s'écrit, avec $V = 1$:

$$\rho_{\alpha} \cdot s_{\alpha} \cdot dT - dp_{\alpha} + \sum_i \rho_{\alpha i} \cdot d\mu_{\alpha i} = 0 \quad (70.9)$$

- Définition de l'enthalpie des phases et constituants.

Compte tenu de l'expression du travail (70.4), pour une phase ou un constituant contenu dans le volume géométrique V , l'enthalpie sera définie par :

$$H_{\alpha} = U_{\alpha} + p_{\alpha} \cdot V \quad (70.10)$$

soit avec nos notations dans le cas où $V = 1$:

$$\rho_{\alpha} h_{\alpha} = \rho_{\alpha} \cdot u_{\alpha} + p_{\alpha} \quad (70.11)$$