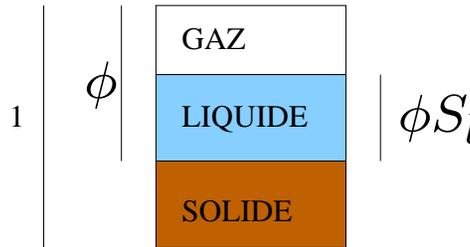
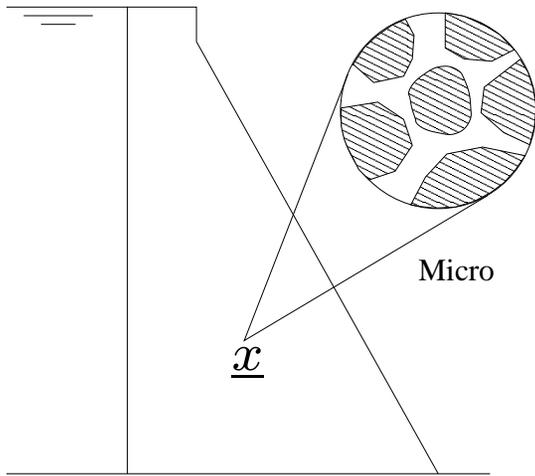


# A1

## Modélisation macroscopique des effets capillaires

- Représentation d'un milieu poreux
- Conservation de la masse fluide
- Thermodynamique
- Courbe capillaire
- Hystérésis

# Représentation macroscopique du milieu poreux



porosité

$$\phi = \frac{V_{pore}}{V}$$

degré de saturation

$$S_l = \frac{V_{liquide}}{V_{pore}}$$

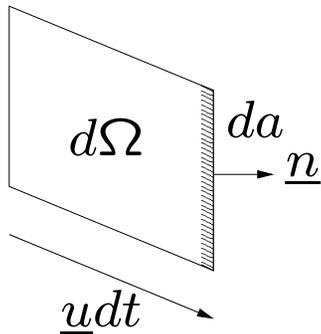
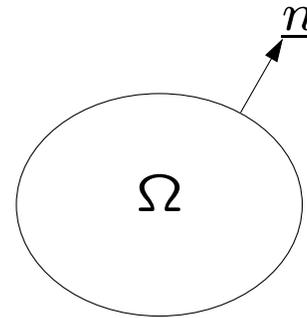
$\rho$  = masse volumique du liquide

$m = \rho \phi S_l$  = masse de liquide / unité de volume poreux

# Conservation de la masse

$$M = \int_{\Omega} m d\Omega$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = - \int_{\partial\Omega} \omega da$$



$\underline{u}$  = vitesse du fluide

$$d\Omega = \underline{u} \cdot \underline{n} da dt$$

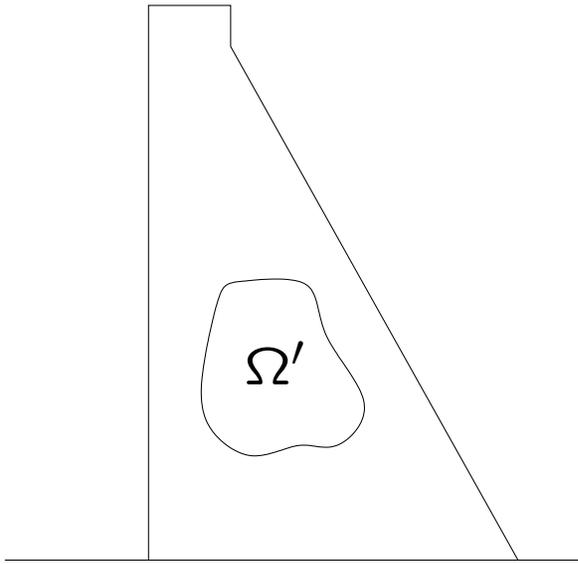
$$\omega da = \frac{m d\Omega}{dt}$$

$$\omega = \underline{w} \cdot \underline{n}$$

avec

$$\underline{w} = m \underline{u}$$

## Conservation de la masse (suite)



$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega'} m d\Omega = - \int_{\partial\Omega'} \underline{w} \cdot \underline{n} da \quad \forall \Omega'$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\text{div} \underline{w}$$

on rappelle que

$$\text{div} \underline{w} = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z}$$

# Thermodynamique

## systemes homogènes fermés

- Premier et deuxième principes :

$$dE = \delta W + \delta Q$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

L'énergie interne  $E$  et l'entropie  $S$  sont des *fonctions d'état* du système dans le sens qu'elles ne dépendent pas de la manière dont le système a été préparé. Elles dépendent de propriétés qui déterminent l'état actuel du système : les *variables d'état*.  $E$  et  $S$  sont des propriétés extensives.

- Inégalité fondamentale de Clausius-Duhem ( $\Psi = E - TS$ )  $T = \text{cste}$ :

$$d\Psi \leq \delta W$$

## Application aux fluides

Pour une masse  $M$  (arbitraire,  $M = 1$ ) de fluide visqueux, les deux premiers principes impliquent l'égalité suivante :

$$d(M\psi) = -pd\left(\frac{M}{\rho}\right) \quad (\delta W \geq -pd\left(\frac{M}{\rho}\right))$$

où  $\psi$  est l'énergie libre spécifique (i.e. par unité de masse). C'est une fonction de  $\frac{1}{\rho}$ .

De même l'enthalpie libre spécifique  $g = \psi + \frac{p}{\rho}$  (ou énergie de Gibbs) est une fonction de  $p$ :

$$dg = \frac{dp}{\rho}$$

Pour un gaz parfait  $g = g_0 + \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0}$  ( $M =$  masse molaire).

# Équation d'état du fluide

L'équation d'état du fluide s'écrit :

$$\frac{1}{\rho} = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$

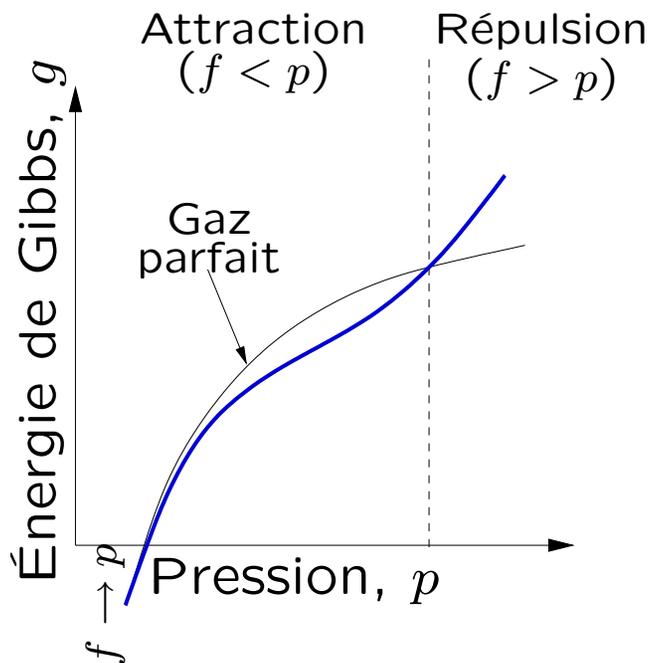
Pour un liquide faiblement compressible on obtient en linéarisant

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{p - p_0}{K_f}$$

$K_f$  = module de compression du fluide.

# Gaz réels

- Pour un gaz parfait :  $g = g_0 + \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$
- Pour un gaz réel :  $g = g_0 + \frac{RT}{M} \ln \left( \frac{f}{p_0} \right)$        $f =$  fugacité



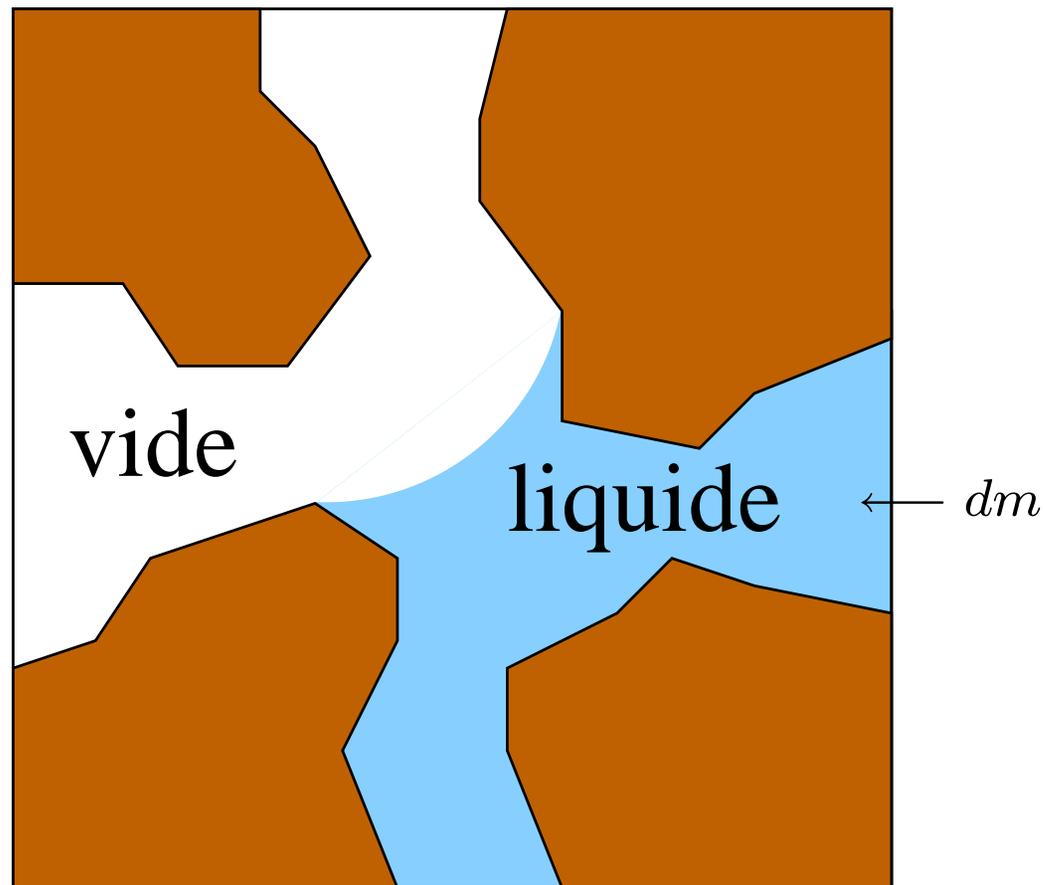
Interactions attractives :

$$g < g_{\text{parfait}} \quad (f < p)$$

Interactions répulsives :

$$g > g_{\text{parfait}} \quad (f > p)$$

Le VER de milieu poreux est un système  
thermodynamique ouvert

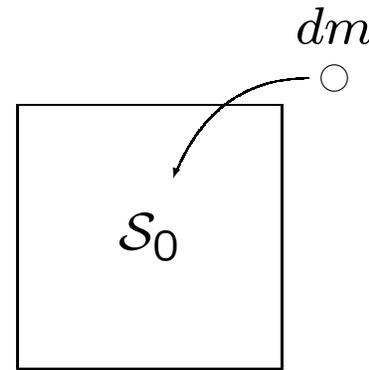


# Thermodynamique (suite)

## généralisation aux systèmes ouverts

- Premier principe :

$$dE = \underbrace{\delta W^{ext} + \delta w + \delta Q}_{dE_0} + edm$$



- Second principe :  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} + sdm$

- Inégalité fondamentale de Clausius-Duhem ( $T = \text{cste}$ ) :

$$d\Psi \leq \delta W^{ext} + \delta w + \psi dm$$

# Le potentiel chimique

- Cas d'un système idéal (pas de forces d'interactions solide-liquide) :

$$\delta w = p \frac{dm}{\rho}$$

$$\text{on a } d\Psi \leq \delta W^{ext} + \underbrace{\left(\psi + \frac{p}{\rho}\right)}_g dm$$

- Cas général (interaction électrostatique, etc...) on pose

$$\delta w + \psi dm = \mu dm$$

$$\mu = \text{potentiel chimique}$$

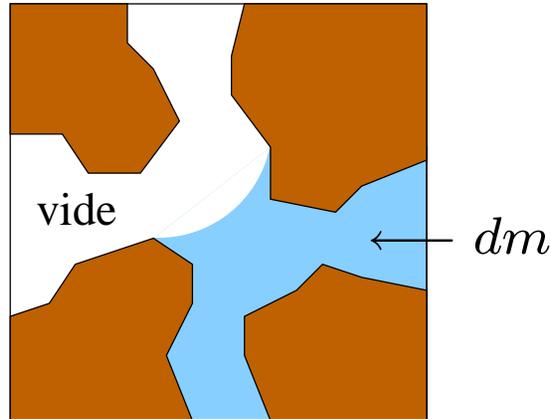
Inégalité fondamentale de Clausius-Duhem :

$$d\Psi \leq \delta W^{ext} + \mu dm$$

# Application à un VER de milieu poreux

- Application au VER du milieu poreux :

$$d\Psi \leq \underbrace{\delta W^{ext}}_{=0} + \mu dm$$



- Application au fluide seul contenu dans le VER :

$$d(m\psi) = -pd(\phi S_l) + gdm \quad (\delta W_l^{ext} \geq -pd(\phi S_l))$$

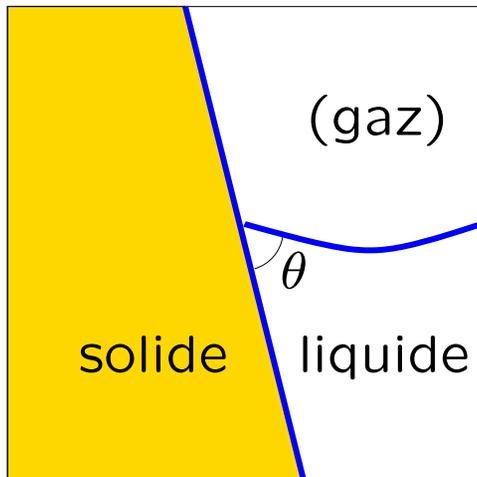
- Pas d'interaction solide-liquide :  $\mu = g$

- Appellons  $\Psi_s = \Psi - m\psi$  d'où :

$$d\Psi_s \leq p\phi dS_l$$

$$\Psi_s?$$

# Décomposition des énergies



$\gamma_{\alpha\beta}(T)$  = tension superficielle

$\omega_{\alpha\beta}$  = aire de l'interface  $\alpha\beta$

$$\Psi_{\text{int}} = \gamma_{lg}\omega_{lg} + \gamma_{sl}\omega_{sl} + \gamma_{sg}\omega_{sg}$$

	$\gamma_{lg}$ (N/m)
Eau	0.072
Mercure	0.472
Hexane	0.018

En l'absence d'interaction l'énergie libre totale se décompose :

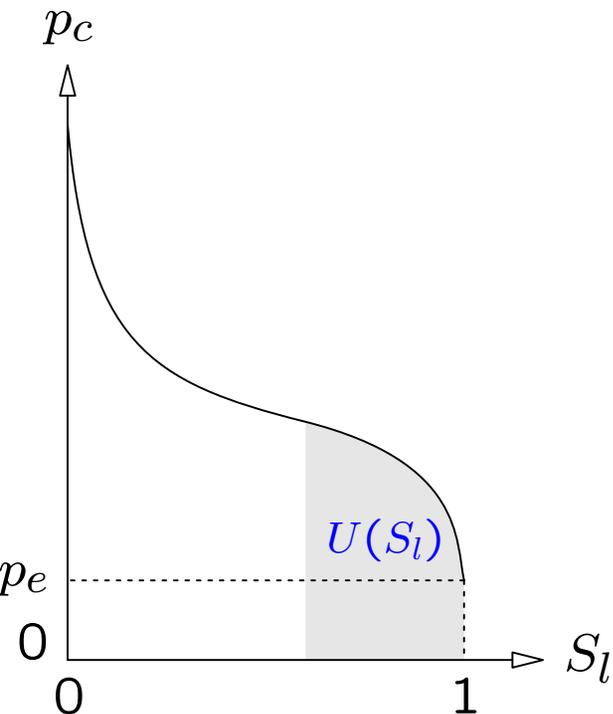
$$\Psi = \underbrace{\Psi_{\text{sol}} + \Psi_{\text{int}}}_{\Psi_s} + m\psi \quad (+m_g\psi_g)$$

$\Psi_s$  = énergies du *squelette* ie du solide et des interfaces

## Courbe capillaire sans hystérésis

Supposant les évolutions réversibles le bilan d'énergie libre des interfaces s'écrit:

$$d\Psi_{\text{int}} = p\phi dS_l = -\phi p_c dS_l \quad \Rightarrow \quad \Psi_{\text{int}} = \phi U(S_l)$$

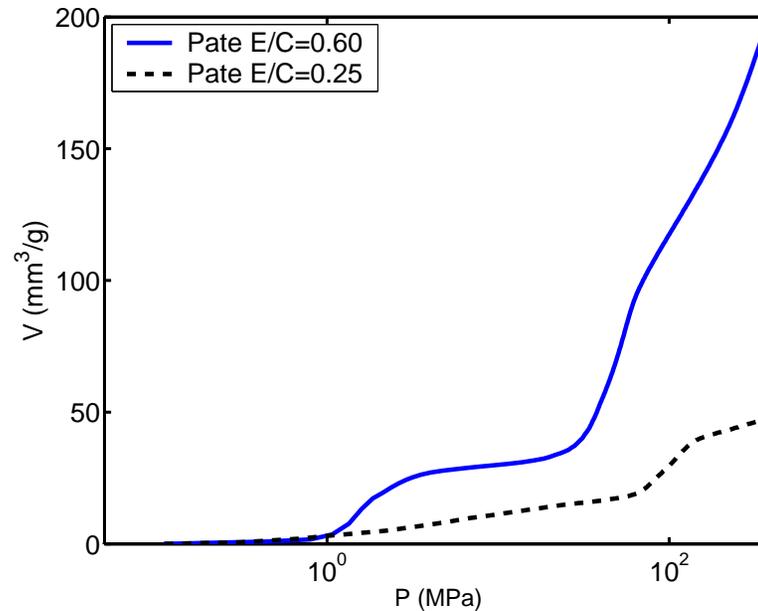


$U(S_l)$  = variation d'énergie libre des interfaces par unité de volume poreux (état de référence  $S_l = 1$ ).

$$p_c = -\frac{dU}{dS_l}$$

$$U(S_l) = \int_{S_l}^1 p_c(s) ds$$

# Application à la mesure de la surface spécifique par porosimétrie au mercure ( $H_g$ )

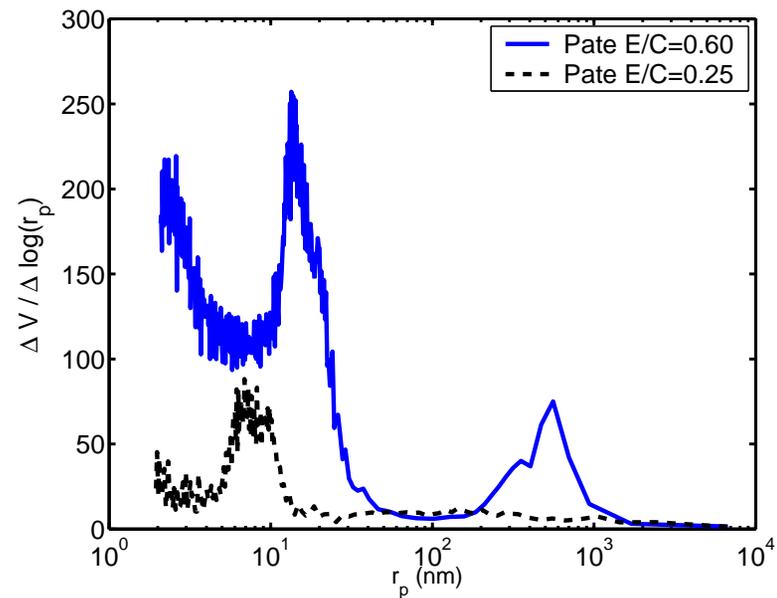


$$d\Psi_{\text{int}} = pdV_l$$

$$\Delta\Psi_{\text{int}} = \int_0^V pdV_l = S_m(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) = S_m\gamma_{H_g} \cos\theta$$

$$S_m = \frac{1}{\gamma_{H_g} \cos\theta} \int_0^V pdV_l$$

## Courbe de distribution porale

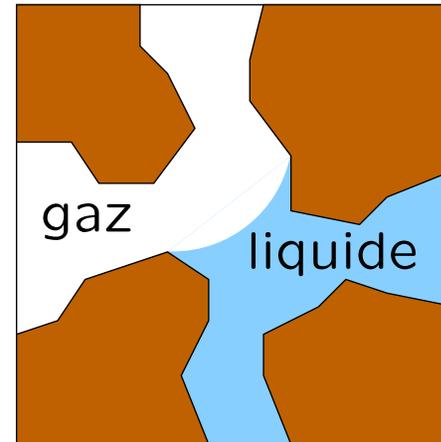


Distribution porale ( $p = \frac{2\gamma_{Hg} \cos \theta}{r_p}$ ) :  $\frac{dV}{d \ln r_p} = F(r_p)$

# Présence de gaz, pression capillaire

Généralisation :

- $d\Psi \leq \delta W^{ext} + \sum_i \mu_i dm_i$
- $\Psi = \Psi_{sol} + \Psi_{int} + \sum_i m_i \psi_i$
- $i = l, g, \dots$



Appliquée à un mélange de liquides :

$$d(m_l \psi_l) = -p d(\phi S_l) + \sum_i \mu_i dm_i$$

Appliquée au gaz :

$$d(m_g \psi_g) = -p_g d(\phi S_g) + \mu_g dm_g \quad (S_g = 1 - S_l)$$

$$d\Psi_{int} = -(p_g - p_l) \phi dS_l = -p_c \phi dS_l$$

$p_c = p_g - p_l =$  pression capillaire

# Dissipation, stabilité thermodynamique

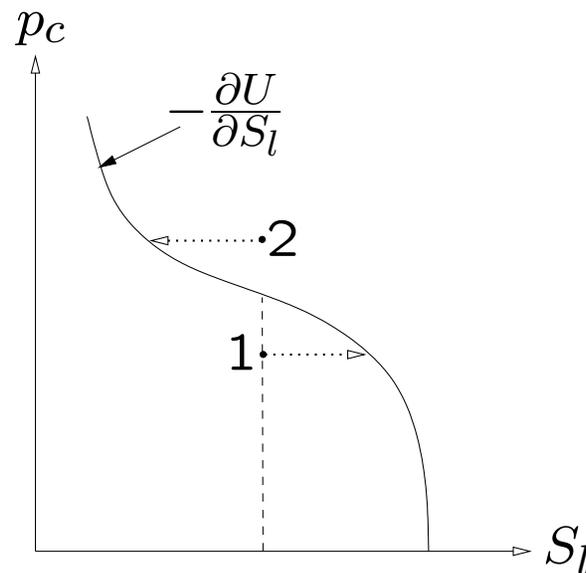
Dans le cas général on a :  $-\phi p_c dS_l - d\Psi_{\text{int}} \geq 0$ .

Hors équilibre cette inégalité se transforme en

$$-\phi p_c \frac{\partial S_l}{\partial t} - \frac{\partial \Psi_{\text{int}}}{\partial t} \geq 0$$

Supposons que l'on ait toujours  $\Psi_{\text{int}} = \phi U(S_l)$  :

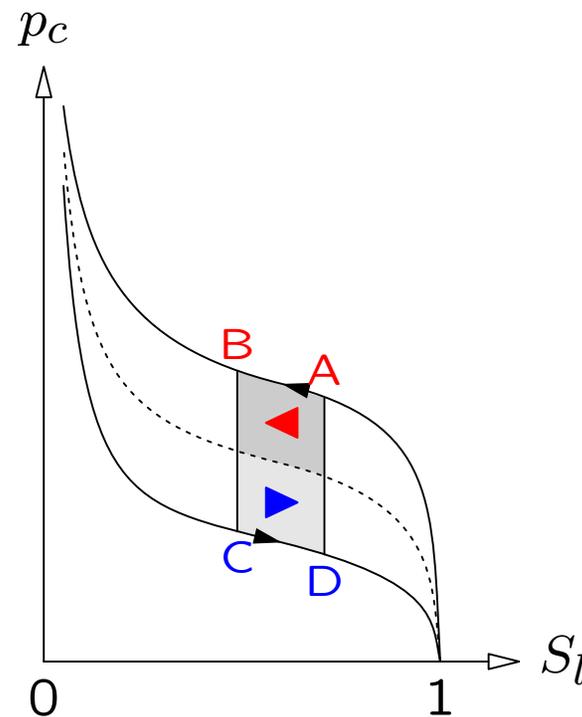
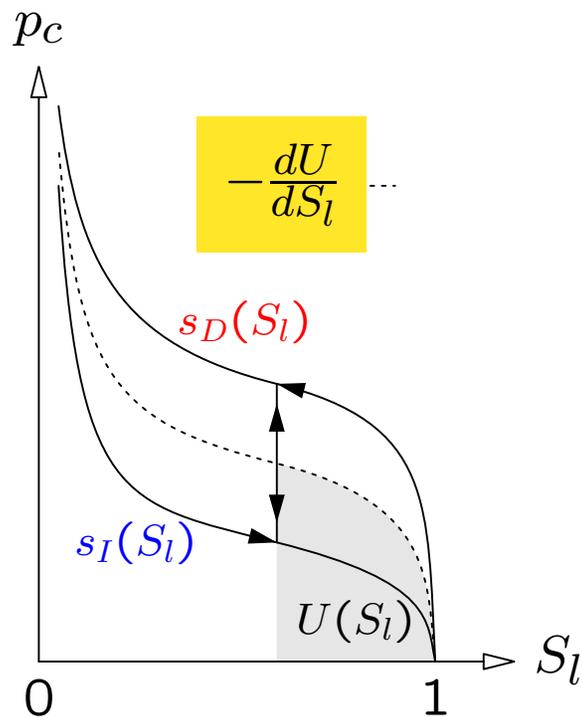
$$\phi \left( -p_c - \frac{dU}{dS_l} \right) \frac{\partial S_l}{\partial t} \geq 0$$



# Hystéresis

- Hypothèse :  $\Psi_{\text{int}} = \phi U(S_l)$  mais pas de loi d'état :  $p_c \neq -\frac{dU}{dS_l}$  (?)

- Processus dissipatif :  $-\phi p_c dS_l - \phi dU \geq 0 \Rightarrow s_I \leq -\frac{dU}{dS_l} \leq s_D$



# Un modèle de réseau poreux

