

Développement d'une formulation unifiée de transport multi-espèces et multi-physiques dans les milieux poreux

E. Hossou^{1,2}, A. Jelea², F. Perales², L. Stainier¹

¹ Nantes Université, École Centrale Nantes, GeM, Nantes,

edouard.hossou@ec-nantes.fr & laurent.stainier@ec-nantes.fr

² PSN/RES/SEMIA, ASNR, Cadarache,

andrei.jelea@asnr.fr & frederic.perales@asnr.fr

Résumé —

Les milieux poreux et hétérogènes présentent des phénomènes de transport complexes, impliquant des espèces chimiques multiples couplées à des gradients thermiques, mécaniques et électrochimiques. Ces interactions multi-physiques limitent la capacité des modèles classiques à prédire le comportement à long terme. Ce travail propose une formulation unifiée du transport multi-espèces et multi-physiques dans les milieux poreux discontinus, fondée sur le potentiel chimique comme variable principale, permettant de représenter de manière cohérente diffusion, migration et effets couplés. Des cas tests numériques, formulés variationnellement et implémentés dans FEniCSx, démontrent la validité et la cohérence des formulations en termes de concentration et de potentiel chimique.

Mots clés — transport multi-espèces, multi-physiques, potentiel chimique, formulation variationnelle.

1 Introduction

Les matériaux poreux et hétérogènes présentent des comportements de transport complexes qui relèvent de l'interaction simultanée de multiples espèces chimiques et de champs physiques variés. La diffusion et la migration d'ions tels que Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ s'effectuent dans un environnement où la porosité [19], la connectivité des canaux et les discontinuités locales influencent fortement les mécanismes de transport [3, 20]. Ces processus sont souvent couplés à des gradients thermiques et à des sollicitations mécaniques, conduisant à des comportements non linéaires et fortement dépendants des conditions locales [19, 17].

Les modèles classiques de diffusion, basés sur la loi de Fick [11, 13], supposent généralement des milieux homogènes et des espèces indépendantes. Ces hypothèses apparaissent insuffisantes pour décrire des systèmes multi-espèces où les interactions électrostatiques, la migration sous champ électrique, la barodiffusion ou la thermodiffusion jouent un rôle significatif [15, 9]. La complexité est accrue par la présence de discontinuités physiques, comme des interfaces ou des fissures, qui modifient localement les mécanismes de transport et peuvent générer des gradients de concentration ou de potentiel chimique importants.

Dans ce cadre, la formulation proposée repose sur l'utilisation du **potentiel chimique** [19, 13] comme variable principale du transport. Ce choix permet d'unifier, dans un même cadre théorique, la diffusion classique, la migration électrique, la barodiffusion et la thermodiffusion, tout en restant cohérent avec les principes de la thermodynamique hors équilibre. Cette approche offre un formalisme rigoureux pour la modélisation des systèmes multi-espèces et multi-physiques dans des milieux poreux et discontinus, ouvrant la voie à des simulations prédictives capables de capturer les effets couplés et non linéaires propres à ces environnements complexes.

2 Contexte

Dans les installations nucléaires, les enceintes de confinement en béton sont conçues pour garantir la sûreté en cas d'accident (Figure 1). Cependant, ces structures massives sont sujettes à des pathologies complexes, souvent aggravées par le vieillissement, qui peuvent affecter leur étanchéité.

L'une des pathologies les plus significatives des matériaux cimentaires est la réaction sulfatique in-

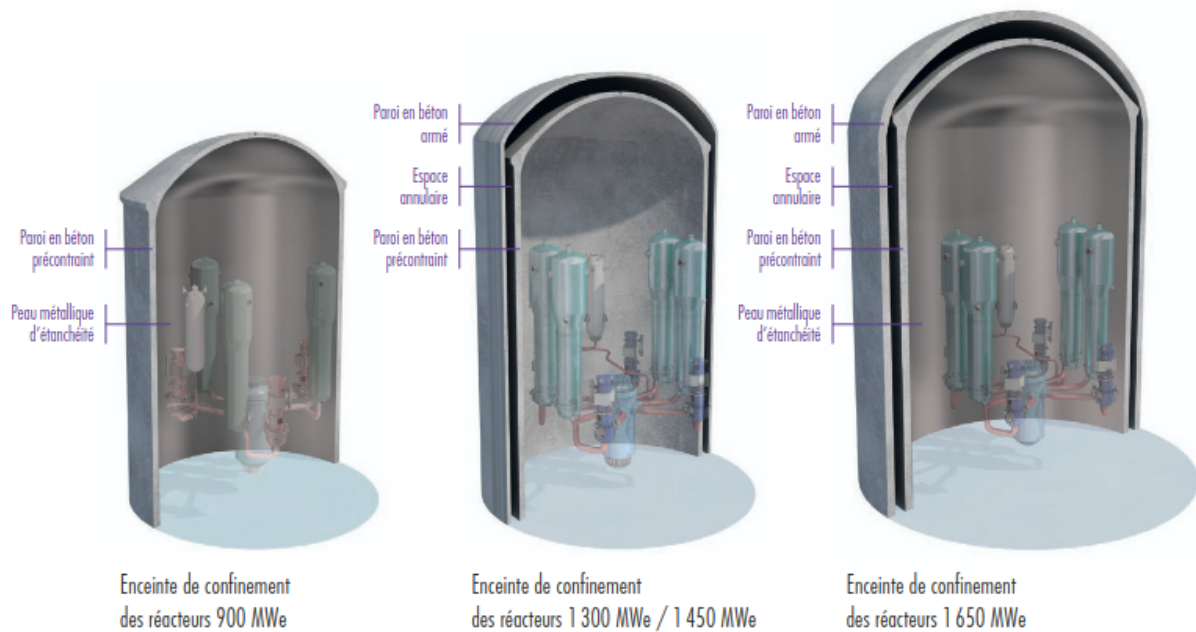


FIGURE 1 – L’enceinte de confinement d’un réacteur nucléaire 1650 MWe (ASN-Les centrales nucléaires d’EDF) [2]

terne (RSI), résultant de la précipitation de phases expansives (comme l’ettringite) issues du transport de composés chimiques réactifs tels que le sulfate SO_4^{2-} et les ions calcium Ca^{2+} [19]. Il s’agit d’un phénomène de dégradation endogène du béton qui survient lorsque certaines conditions particulières sont réunies : d’une part un environnement fortement hydraté, d’autre part des températures élevées au jeune âge du matériau [21, 19].

La présence simultanée de teneurs élevées en sulfates et en aluminates favorise alors la formation différée de cristaux d’ettringite. Or, cette formation tardive entraîne des phénomènes de gonflement interne dans la matrice cimentaire, ce qui se traduit progressivement par l’apparition de fissures et donc par une perte significative de durabilité du béton (Figure 2) [19].



FIGURE 2 – Conséquences mécaniques de béton atteint de réaction sulfatique interne (Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées) [10]

Pour mieux comprendre ces mécanismes, il est essentiel de s'intéresser à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire l'échelle intermédiaire entre la vision macroscopique de la structure et la vision microscopique de la chimie. À cette échelle, échelle des granulats, les phénomènes de transport réactif (transport et chimie) sont pris en compte.

La modélisation de ces phénomènes repose généralement sur des équations de type diffusion de "Fick" [11, 13], décrivant les flux de matière en fonction des gradients de concentration. Toutefois, ces approches présentent plusieurs limitations majeures :

- La faible et difficile prise en compte des *interactions entre espèces chimiques chargées*, essentielles dans les mélanges ioniques.
- Les phénomènes de gonflement liés à la précipitation des espèces chimiques génèrent de forts gradients de contrainte, et donc des phénomènes de *baro-diffusion*. La baro-diffusion est la diffusion par gradient de contrainte, pouvant se produire en l'absence de gradient de concentration. Ces gradients de contrainte peuvent s'avérer cruciaux dans les milieux cimentaires soumis à des sollicitations complexes et sont pris en compte dans les modèles macroscopiques par des paramètres empiriques difficilement identifiables, ne respectant pas toujours les principes fondamentaux de la thermodynamique, notamment le second principe [16].
- Les lois de transport dans les discontinuités, notamment les fissures, requièrent des modélisations ad hoc [19].

Pour pallier ces limites, une approche est la formulation unifiée du transport multi-espèces et multi-physiques en potentiel chimique, ce dernier étant potentiellement fonction des concentrations des autres espèces, permettant d'exprimer les lois de transport de manière générale et cohérente avec la thermodynamique des systèmes hors équilibre.

3 Le potentiel chimique

L'objectif est de savoir comment établir une loi de diffusion, de manière rigoureuse, dans un contexte où plusieurs espèces interagissent, sous forts gradients de température et de pression, et dans un milieu discontinu. Pour répondre à cette question, l'idée est de développer une approche numérique unifiée du transport d'espèces. L'approche retenue ici est de considérer *le potentiel chimique*, noté μ , comme variable fondamentale. Cette variable permettra de décrire, dans un cadre rigoureux, la diffusion et le transport en prenant en compte les couplages thermo-hydro-poromécaniques dans un matériau fissuré.

Thermodynamiquement, le potentiel chimique d'une espèce i se définit comme la variation de l'énergie libre de Gibbs du système lorsqu'on ajoute une petite quantité de cette espèce, à température et pression constantes, et en maintenant les quantités des autres espèces fixes [14, 19, 13] :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

où G est l'énergie libre de Gibbs et n_i la quantité de matière de l'espèce i . Cette approche a plusieurs avantages :

- cadre rigoureux sur le plan thermodynamique : le potentiel chimique est la variable conjuguée au nombre de moles d'une espèce [19, 13] ;
- formalisme général : les équations de Fick classiques sont obtenus comme un cas particulier [13, 8] ;
- plusieurs moteurs de la diffusion [19] : non seulement les gradients de concentration sont pris en compte, mais aussi les gradients de pression et de température ;
- interactions entre ions [13, 18] ;
- discontinuités (fissures) [20] : prise en compte rigoureuse de celles-ci, sans avoir à recourir à des écritures *ad hoc* ;
- formulation variationnelle générale [8, 7, 4] : celle-ci permet notamment une implémentation numérique plus systématique.

L'équation de conservation de la matière (seconde loi de Fick) est [5] :

$$\dot{c}_i + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = r_i \quad (2)$$

Cette équation peut être réécrite en équation d'uniformisation du potentiel chimique.

Soit $\mu_i(A_j, c_j)$, où les A_j sont les champs de variables d'état du système thermomécanique et c_j est la concentration de l'espèce j .

$$\dot{\mu}_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial A_j} \cdot \dot{A}_j + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \dot{c}_j \quad (3)$$

$$\dot{\mu}_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial A_j} \cdot \dot{A}_j + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_j + r_j) \quad (4)$$

$$\dot{\mu}_i + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \nabla \cdot \mathbf{J}_j = \frac{\partial \mu_i}{\partial A_j} \cdot \dot{A}_j + \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} r_j \quad (5)$$

Par exemple, la loi de Nernst-Planck Poisson peut être écrite en termes de potentiel chimique [12, 19] :

$$\mathbf{J}_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \nabla \mu_i \quad (6)$$

où le potentiel chimique s'écrit [12] :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log a_i \quad (7)$$

avec a_i l'activité chimique de l'espèce i .

Dans le cas d'une diffusion mono-espèce, l'activité se réduit à $a_i = \frac{c_i}{c_0}$ et le potentiel chimique peut être dérivé de l'énergie libre $G(c_i, T) = RT \cdot [c_i \log \left(\frac{c_i}{c_0} \right) - (c_i - c_0)]$

Si on prend en compte l'élasticité du matériau dans lequel la diffusion a lieu, l'énergie libre de Helmholtz s'écrit par exemple

$$W(\underline{\underline{\varepsilon}}, c_i, T) = \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}} : \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}} : (\mathbb{C} : \underline{\underline{\alpha}}) (c_i - c_0) + RT \cdot [c_i \log \left(\frac{c_i}{c_0} \right) - (c_i - c_0)] \quad (8)$$

où $\underline{\underline{\alpha}}$ est un tenseur de dilatation et \mathbb{C} le tenseur d'élasticité (à concentration constante). On rappelle que les énergie libre de Helmholtz et de Gibbs sont reliées par $G(\underline{\underline{\sigma}}, c_i, T) = W(\underline{\underline{\varepsilon}}, c_i, T) - \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}$.

$$\mu_i(\underline{\underline{\varepsilon}}, c_i, T) = \frac{\partial W}{\partial c_i} \quad (9)$$

$$= -\underline{\underline{\varepsilon}} : \mathbb{C} : \underline{\underline{\alpha}} + RT \cdot \log \left(\frac{c_i}{c_0} \right) \quad (10)$$

Une variation du potentiel chimique est due à une variation soit de la déformation (barodiffusion), soit de la concentration (diffusion), soit de la température (thermodiffusion) ou de plusieurs de ces champs.

4 Une application

Une première application consiste à reformuler la loi de Fick classique dans un cadre thermodynamique en exprimant le flux diffusif d'une espèce chimique en fonction du gradient de son potentiel chimique.

On considère une espèce chimique diffusant dans un milieu donné. La quantité locale de cette espèce est décrite par un champ de concentration noté $c(x, t)$ où $x \in \Omega$ est la position spatiale, et $t \in \mathbb{R}_+$ le temps.

L'objectif est ici d'écrire et d'implémenter un premier modèle de diffusion mono-espèce en concentration (Fick) en potentiel chimique, dans le cas linéaire et le cas non linéaire. Le coefficient de diffusion D est supposé uniforme.

4.1 Ecriture des équations de transport

Dans ce cas, les équations de conservation s'écrivent :

- **en termes de concentration** : le modèle de Fick postule un flux proportionnel au gradient de concentration [1, 6] :

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \quad (11)$$

où D est le coefficient de diffusion (en m^2/s), supposé constant ou dépendant de l'état local. Il en résulte la formulation en concentration suivante :

$$\dot{c} - \nabla \cdot (D\nabla c) = r \quad (12)$$

- **en termes de potentiel chimique μ - non linéaire** : pour des solutions diluées idéales, le potentiel chimique s'écrit [1] :

$$\mu(c) = \mu_0 + H \cdot \log\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (13)$$

où H est le facteur de proportionnalité (typiquement $H = RT$ pour un gaz parfait).

Le flux est modélisé à partir du gradient de potentiel chimique :

$$\mathbf{J} = -D_\mu \nabla \mu \quad (14)$$

où :

- μ est le potentiel chimique (J/mol),
- D_μ est un coefficient de mobilité généralisé.

En prenant $D_\mu = Mc$, c'est-à-dire une mobilité dépendante de la concentration, on obtient :

$$\mathbf{J} = -Mc\nabla \left(\mu_0 + H \cdot \log\left(\frac{c}{c_0}\right) \right) \quad (15)$$

On modélise alors un flux :

$$\dot{\mu}(c) = \frac{H}{c} \dot{c} \Rightarrow \dot{c} = \frac{c}{H} \dot{\mu} \quad \text{et} \quad c = c_0 \exp\left(\frac{\mu - \mu_0}{H}\right) \quad (16)$$

et

$$\mathbf{J} = -D_\mu \nabla \mu = -Mc\nabla \mu = -Mc \frac{H}{c} \nabla c = -MH\nabla c \quad (17)$$

ou encore

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \implies D = MH \quad (18)$$

Nous avons donc

$$\frac{c}{H} \dot{\mu} + \nabla \cdot (-Mc\nabla \mu) = r \quad (19)$$

conduisant à la formulation en potentiel suivante :

$$\exp\left(\frac{\mu}{H}\right) \dot{\mu} - MH\nabla \cdot (\exp\left(\frac{\mu}{H}\right) \nabla \mu) = \exp\left(\frac{\mu_0}{H}\right) \cdot \frac{H}{c_0} r \quad (20)$$

- **en termes de potentiel chimique μ - linéaire (approximation affine)** : sous une approximation linéaire [1], on a :

$$\mu(c) \approx \mu_0 + \frac{H}{c_0}(c - c_0), \quad \text{avec} \quad \left| \frac{c - c_0}{c_0} \right| < 1, \quad (21)$$

et

$$\dot{\mu} - MH \cdot \Delta \mu = \frac{H}{c_0} r \quad (22)$$

Le flux est modélisé à partir du gradient de potentiel chimique :

$$\mathbf{J} = -D_\mu \nabla \mu \quad (23)$$

où :

- μ est le potentiel chimique (J/mol),
- D_μ est un coefficient de mobilité généralisé, égal à Mc_0 .

On a alors

$$\dot{\mu} = \frac{H}{c_0} \dot{c} \quad \Rightarrow \quad \dot{c} = \frac{c_0}{H} \dot{\mu} \quad (24)$$

conduisant à la formulation en potentiel suivante :

$$\dot{\mu} - MH \nabla \cdot (\nabla \mu) = \frac{H}{c_0} r \quad (25)$$

Soient les espaces fonctionnels \mathcal{V}_c et \mathcal{V}_μ tels que :

$$\mathcal{V}_c := \{c \in \mathbb{H}^1 \mid c(x) = 0, \forall x \in \partial\Omega_c\}$$

$$\mathcal{V}_\mu := \{\mu \in \mathbb{H}^1 \mid \mu(x) = 0, \forall x \in \partial\Omega_\mu\}$$

Les formulations faibles s'écrivent alors :

— **en termes de concentration :**

$$\int_{\Omega} \dot{c} v dV + D \int_{\Omega} \nabla c \cdot \nabla v dV - \int_{\Omega} r v dV = 0 \quad \forall v \in \mathcal{V}_c$$

— **en termes de μ linéaire :**

$$\int_{\Omega} \dot{\mu} v dV + MH \int_{\Omega} \nabla \mu \cdot \nabla v dV - \int_{\Omega} \frac{H}{c_0} r v dV = 0 \quad \forall v \in \mathcal{V}_\mu$$

— **en termes de μ non-linéaire :**

$$\int_{\Omega} \exp\left(\frac{\mu}{H}\right) \dot{\mu} v dV + MH \int_{\Omega} \exp\left(\frac{\mu}{H}\right) \nabla \mu \cdot \nabla v dV - \int_{\Omega} \exp\left(\frac{\mu_0}{H}\right) \frac{H}{c_0} r v dV = 0 \quad \forall v \in \mathcal{V}_\mu$$

Dans ces formulations faibles, on a considéré des conditions aux limites de type Neumann homogènes (flux nul) et des conditions aux limites de type Dirichlet basées de façon équivalente soit sur la concentration, soit sur le potentiel chimique ($\partial_c \Omega = \partial_\mu \Omega$).

4.2 Cas test

Un cas test permettant de comparer les différentes formulations de la section précédente a été implémenté dans un code éléments finis avec FEniCSx.

Soit un carré bidimensionnel Ω de dimension 1. Soit un intervalle de temps $T = [0, 1]$. Un terme source volumique est imposé sur tout le domaine Ω tel que $r(x, y) = 20 \cdot \sin(\pi x) \cdot \sin(\pi y)$. La concentration de référence et le potentiel chimique de référence sont imposés respectivement à $c_0 = 1$ et $\mu_0 = 0$. Le coefficient de diffusion et de mobilité sont imposés respectivement à $D = 1.8$, $M = 2$.

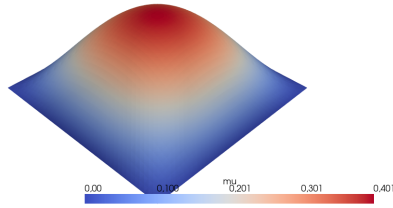
Les Figure 3b et Figure 3a montrent respectivement l'évolution du potentiel chimique linéaire et non-linéaire.

En déduisant les concentrations des potentiels chimiques, on constate après comparaison une correspondance parfaite avec le modèle initial (en concentration), que ce soit pour le modèle en potentiel linéaire que le modèle en potentiel non-linéaire (Figure 3c), les trois courbes sont parfaitement superposées.

Par ailleurs, en faisant les mêmes comparaisons en ramenant les concentrations en potentiels chimiques linéaire et non-linéaire (Figure 3d), une équivalence est encore constaté même si les deux modèles en potentiel chimique ne sont évidemment pas équivalentes, le cas linéaire étant une approximation affine du cas non-linéaire pour de petites variations de concentration autour de la concentration de référence. Cela montre une équivalence des formulations en concentration et en potentiel chimique.

Les trois formulations du flux diffusif — classique, linéaire et non linéaire — peuvent donc s'inscrire dans un cadre unifié fondé sur le potentiel chimique. Ce formalisme thermodynamique permet d'intégrer naturellement les réactions chimiques, les gradients thermiques, les contraintes mécaniques et les interactions multiphysiques complexes dans la modélisation du transport.

Time: 1.00e+00

(a) *Potentiel chimique non-linéaire*

Time: 1.00e+00

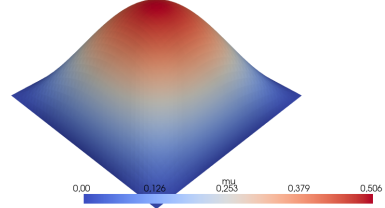
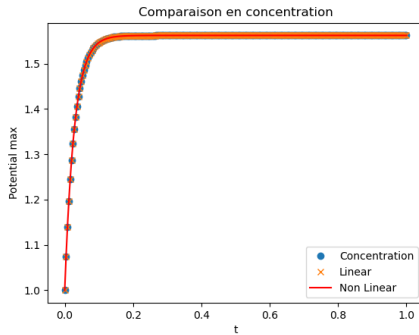
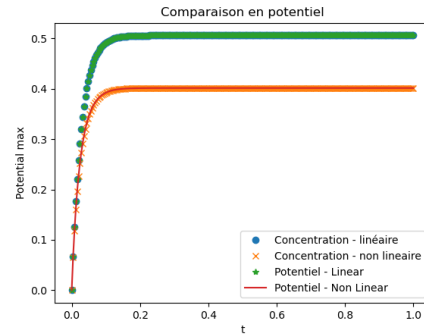
(b) *Potentiel chimique linéaire*(c) *Comparaison des 3 modèles (Concentration)*(d) *Comparaison des 3 modèles (Potentiel chimique)*

FIGURE 3 – Comparaison des trois modèles

5 Conclusion et perspectives

Le problème de diffusion peut être formulé alternativement en concentration ou en potentiel chimique. Cette dernière formulation implique une écriture plus complexe dans le cas non-linéaire de diffusion pure, mais est par ailleurs mieux adaptée à l'introduction de termes de couplages.

Comme montré dans [8], le cas couplé peut se formuler variationnellement, permettant une implémentation naturelle dans des outils comme FEniCSx.

Références

- [1] L. Anand and S. Govindjee. *Continuum Mechanics of Solids*. Oxford University Press, 07 2020.
- [2] Autorité de sûreté nucléaire (ASN). Chapitre 12 – les centrales nucléaires d'edf. Technical report, ASN / Reglementation-Contrôle, 2025.
- [3] Bogdanov, I. I. and Mourzenko, V. V. and Thovert, J.-F. and Adler, P. M. Effective permeability of fractured porous media in steady state flow. *Water Resources Research*, 39(1) :2001WR000756, January 2003.
- [4] L. Brassart, L. Stainier, I. Doghri, and L. Delannay. Homogenization of elasto-(visco) plastic composites based on an incremental variational principle. *International Journal of Plasticity*, 36 :86–112, September 2012.
- [5] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 2. ed., reprint edition, 1976.
- [6] Cussler, E. L. *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 3rd edition, 2009.
- [7] J. De Anda Salazar. Development of variational models and algorithmic strategies for coupled problems.
- [8] J. De Anda Salazar, T. Heuzé, and L. Stainier. Multifield variational formulations of diffusion initial boundary value problems. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 33(2) :563–589, March 2021.
- [9] S.R. De Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2013.
- [10] L. Divet. La formation différée de l'ettringite dans les bétons de parties d'ouvrages massives. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 244-245 :91–111, 2003. Réf. 4473.

- [11] A. Fick. On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100(1) :33–38, 1995. The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.
- [12] G. Gagneux and O. Millet. A survey on properties of Nernst–Planck–Poisson system. Application to ionic transport in porous media. *Applied Mathematical Modelling*, 40(2) :846–858, January 2016.
- [13] Gibbs, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*, 16(96) :441–458, 1878.
- [14] T. A. Kaplan. The Chemical Potential, August 2005. arXiv :cond-mat/0408103.
- [15] Dilip Kondepudi. Modern Thermodynamics.
- [16] J. Lemaitre, J.L. Chaboche, A. Benallal, and R. Desmorat. *Mécanique des matériaux solides - 3e éd.* Dunod, 2020.
- [17] Peter C. Lichtner. *Reactive Transport in Porous Media*. Number v.34 in Reviews in Mineralogy and Geochemistry Series. Walter de Gruyter GmbH, Boston, 1st ed edition, 2018.
- [18] R.E. Robson. Transport Phenomena in the Presence of Reactions : Definition and Measurement of Transport Coefficients. *Australian Journal of Physics*, 44(6) :685–692, October 1991.
- [19] A. Socié. *Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires*. PhD thesis, Université Montpellier, November 2019.
- [20] Socié, A. and Dubois, F. and Monerie, Y. and Perales, F. Multibody approach for reactive transport modeling in discontinuous-heterogeneous porous media. *Comput Geosci*, 25(5) :1473–1491, October 2021.
- [21] A. Tognevi. *Modélisation multi-échelle et simulation du comportement thermo-hydro-mécanique du béton avec représentation explicite de la fissuration*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, November 2012.