

Universite Louis Pasteur de Strasbourg Institut de Mecanique des Fluides et des Solides UMR 7507 ULP-CNRS



# THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

# **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

Spécialité : Mécanique des Fluides

par

Jérôme CARRAYROU

# MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS EN MILIEU POREUX SATURE

Soutenue publiquement le 17 décembre 2001 devant le jury constitué de :

MM.

- M. QUINTARD M. SARDIN Y. REMOND Ph. BEHRA R. MOSE
  - J. van der LEE

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Directeur de thèse Directeur de thèse Membre invité



Thèse préparée au sein de l'Equipe d'Hydrodynamique et Transferts en Milieux Poreux.



# REMERCIEMENTS

#### Préambule

L'étape de rédaction d'une thèse est une expérience parfois longue et pénible, mais instructive et enrichissante à bien des points de vue. J'ai le souvenir d'avoir lu les remerciements de quelques thèses, sans avoir compris l'intérêt d'une telle énumération. Ne s'agirait-il que de ménager les susceptibilités chatouilleuses d'universitaires pointilleux ?

Au cours de la rédaction, je me suis remémoré le parcours suivi depuis le début de cette aventure. Les soutiens, les conseils, les encouragements et les discussions prennent alors un éclairage nouveau. Ces remerciements sont là pour rendre hommage à ces soutiens parfois infimes et pourtant si essentiels. Ils sont écrits pour l'auteur plus que pour le lecteur, il n'est donc pas nécessaire de les lire, je suis heureux de les avoir écrits.

#### Pour Noëlle,

Puisqu'une thèse est le travail d'une équipe, mes remerciements vont ...

à Philippe Behra et Robert Mosé, pour leur soutien sans limite, leur confiance. Merci aussi pour leurs différences, qui m'ont tant appris durant ces trois ans.

aux membres du Laboratoire d'Hydrodynamique et Transferts en Milieu Poreux en particulier, et de l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg en général, pour la chaleur de leur acceuil et leur prodigieuse disponibilité.

à Manuel et Véronique pour m'avoir supporté, à Manuel pour savoir me sortir du travail par sa vitalité et sa bonne humeur, à Veronique pour savoir m'y remettre, par l'exemple.

Puisqu'une thèse est une dépense d'énergie, mes remerciements vont à ma *cuisinière* Noëlle, elle m'a soutenu, encouragé, compris et même fait un bébé. Merci à ma fille Margot, ses sourires m'ont émerveillé et motivé durant cette longue rédaction.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
Сніміе	8
1.1 Introduction	8
1.2 Phénomènes Chimiques	10
1.2.1 Phénomènes Chimiques à l'Equilibre Thermodynamique         1.2.2 Cinétique Chimique en Système Fermé	10 20
1.3 Recherche de l'Equilibre Thermodynamique	28
1.3.1 Système Algébrique         1.3.2 Existence et Unicité         1.3.3 Etude Bibliographique         1.3.4 Méthodes Utilisées par SPECY         1.3.5 Comparaison des Méthodes         1.3.6 Conclusion	28 30 31 43 50 67
1.4 Modélisation de la Cinétique des Réactions	68
1.4.1 Aperçu Bibliographique         1.4.2 Système Thermodynamique-Cinétique	68 74
1.5 Conclusion	87
TRANSPORT	88
2.1 Introduction	88
2.2 Méthode des Eléments Finis Mixtes Hybrides	90
2.2.1 Présentation	90
2.2.2 Méthode de Résolution	91
2.2.3 Quelques Résultats Concernant la Méthode des Eléments Finis Mixtes	99
2.3 Méthode des Eléments Finis Discontinus	100
2.3.1 Présentation	100
2.3.2 Méthode de Résolution	101
2.4 Séparation des Opérateurs d'Advection et de Dispersion	107
2.5 Conclusion	108

COUPLAGE TRANSPORT - CHIMIE	109
3.1 Introduction	_109
3.2 Equations de Transport Réactif	_109
3.2.1 Equation de Continuité	_109
3.2.2 Phénomènes Chimiques	_11(
3.2.3 Equations de Transport Réactif	_111
3.2.4 Méthodes de Résolution	_114
3.3 Couplage Transport–Cinétique Chimique	_110
3.3.1 Approche Analytique	_116
3.3.2 Approche Numérique	-147
3.3.4 Conclusion	170
3.4 Couplage Transport - Chimie à l'Equilibre Thermodynamique	_171
3 4 1 Introduction	_ 171
3.4.2 Méthode de Couplage Transport-Equilibre	_174
3.5 Synthèse	_182
3.5.1 Algorithme de Résolution Général	_182
3.5.2 Méthodes de Résolution des Opérateurs	_183
Conclusion Générale	187
BIBLIOGRAPHIE	191
LISTE DES FIGURES	202
LISTE DES TABLEAUX	206
LISTE DES NOTATIONS	207
ANNEXE	21(

# INTRODUCTION

De nombreuses sources de pollution contribuent à la présence de contaminants dans les sols et les eaux souterraines. Citons parmi celles-ci les dépôts atmosphériques, les phénomènes d'infiltration, la pollution des rivières ou les activités agricoles (utilisation de pesticides et épandage de fertilisants dont les boues de station d'épuration). Les sols constituent de ce fait un réservoir potentiel de contaminants (métaux lourds, molécules organiques) pour les eaux souterraines et les cultures qu'elles supportent. La détermination des risques liés à cette pollution se pose alors en termes de mobilité et/ou biodisponibilité. Les recherches déjà entreprises se sont focalisées soit sur les différentes interactions entre la phase solide et les différents composés chimiques en présence, sans prendre en compte le transport de ces composés avec l'eau présente dans le sol et le sous-sol, soit sur le transport de ces composés avec l'eau présente dans le sol sans prendre en compte les interactions chimiques. Il devient désormais indispensable de s'intéresser au transport de ces espèces chimiques et à sa modélisation en prenant en compte non seulement les différentes interactions physicochimiques (impliquant l'ensemble des espèces présentes dans les différentes phases liquide et/ou solide) mais aussi les processus hydrodynamiques dans les zones non saturée et saturée. Bien que les effets résultant de la présence de plusieurs contaminants transportés simultanément par l'eau soient dans certains cas peu prévisibles, la connaissance de nombreux processus chimiques fondamentaux fait qu'il n'apparaît plus vain de coupler ces modèles physico-chimiques avec des modèles de transport de contaminants dans les sols. Rappelons que dans la dynamique d'une pollution, la "superposition" de l'advection (déplacement moyen) et de la dispersion apparente (diffusion moléculaire et "brassage" mécanique dus aux fluctuations de la vitesse réelle autour de la vitesse moyenne) représente la composante mécanique du transport de polluants. Les phénomènes physico-chimiques et biochimiques constituent l'ensemble des réactions d'échange. Pour rendre compte de la réactivité des solutés, aux équations de conservation de la matière (transport) sont associées les équations décrivant les lois d'équilibre thermodynamique ou d'évolution cinétique des différentes espèces présentes en solution ou fixées sur les surfaces (Behra et al., 2000)

Ainsi, ce travail à pour objectif, à partir de l'ensemble des données phénoménologiques disponibles, de développer un code de calcul du transport de solutés réactifs avec l'ambition de permettre la modélisation de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques actuellement répertoriés dans un code ouvert (sans aucune restriction sur le nombre d'espèces) et évolutif (permettant la prise en compte aisée de nouveaux phénomènes ou la modélisation d'autres milieux, non saturés par exemple). Il s'inscrit dans la démarche du Laboratoire d'Hydrodynamique et Transferts en Milieu Poreux (LHTMP) de l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg. En effet, ce laboratoire a développé des méthodes performantes de calcul de l'écoulement (Mosé, 1990, Mosé *et al.*, 1994) et du transport de soluté en milieu poreux (Siegel *et al.*, 1997), ainsi que l'étude des phénomènes chimiodynamiques aux interfaces liquide-solide (Behra, 1987, Lützenkirschen et Behra, 1996).

Plusieurs modèles de transport réactif ont été développés (Cederberg et al., 1985, Jauzein, 1988, Yeh et Tripathi, 1991, Zysset 1993, Gérard, 1996, Shen et Nikolaidis, 1997, Salignac, 1998) suivant deux types d'approches. L'approche directe (Gérard, 1996, Shen et Nikolaidis, 1997) implique la résolution globale de l'équation de transport réactif, qui se présente alors sous la forme d'un système d'équations différentielles paraboliques et hyperboliques (équation d'advection-dispertion), d'équations algébriques non linéaires (chimie à l'équilibre thermodynamique) et d'équations différentielles ordinaires raides (cinétique chimique). L'approche par séparation d'opérateurs (OS) conduit à résoudre séparément les opérateurs de transport et de chimie (Cederberg et al., 1985, Jauzein, 1988, Yeh et Tripathi, 1991, Zysset, 1993, Salignac, 1998). Yeh et Tripathi (1989) ont montré que l'approche directe est beaucoup plus coûteuse en temps de calcul et en place mémoire que l'approche OS. De plus, l'approche OS permet une très grande modularité et une parallélisation plus aisée des calculs (van der Lee et de Windt 2001). Ainsi, nous nous intéresserons à une approche OS pour la résolution de l'équation de transport réactif. Cette approche conduit à distinguer trois axes de recherche : la résolution de l'opérateur de chimie, la résolution de l'opérateur transport et le couplage des opérateurs transport-chimie.

#### Résolution de l'opérateur de chimie

Le calcul de l'équilibre thermodynamique d'un système chimique complexe à l'aide de la méthode de Newton-Raphson est une technique rapide et fiable (Westall *et al.*, 1976). Cependant, certains auteurs (van der Lee 1997, Brassard et Bodurtha, 2000) ont reporté l'existance de cas de non-convergence avec la méthode de Newton-Raphson. Ainsi, plusieurs codes de calcul de l'équilibre thermodynamique tels que CHESS (van der Lee, 1997) ou PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) sont dotés de techniques pour surmonter ces problèmes : « polishing factor » (CHESS) ou fractions continues (PHREEQC).

La modélisation de la cinétique des réactions en milieux poreux hétérogènes est effectuée le plus souvent au cas par cas, avec des modèles dédiés à chaque situation spécifique : décroissance radioactive, croissance bactérienne ou précipitation-dissolution d'un minéral. L'étude quasi systématique des méthodes de modélisation des phénomènes cinétiques est réalisée pour la chimie atmosphérique (Verwer *et al.*, 1996). La modélisation de ces phénomènes conduit à des systèmes raides d'équations différentielles ordinaires dont la résolution nécessite des méthodes adaptées (Verwer *et al.*, 1996).

## Résolution de l'opérateur de transport

Le modèle de transport de solutés non réactifs en milieux poreux hétérogènes développé par le Laboratoire d'Hydrodynamique et des Transferts en Milieux Poreux (LHTMP), basé sur les techniques des éléments finis discontinus et des éléments finis mixtes (Siegel *et al.*, 1997), permet une résolution robuste et fiable.

#### Couplage des opérateurs transport-chimie

De nombreuses techniques sont possibles pour mettre en œuvre la séparation des opérateurs. Les méthodes non itératives (NI), NI standard et NI Strang-splitting, ont été largement étudiées (Valocchi et Malmstead, 1992, Morshed et Kaluarachchi, 1995, Lanser et Verwer, 1998). Les auteurs ont montré que la séparation des opérateurs induit une erreur systématique. Les méthodes itératives (I) ont été largement utilisées, mais aucune étude des erreurs dues à la séparation des opérateurs n'avait été menée. L'état actuel de la recherche en modélisation du transport de solutés réactifs par séparation d'opérateur soulève plusieurs questions.

#### Résolution de l'opérateur de chimie

Comment obtenir une méthode de calcul des équilibres thermodynamiques vraiment adaptée à la modélisation du transport réactif, c'est-à-dire rapide, robuste et précise? Comment développer une méthode de calcul de l'évolution cinétique compatible avec la diversité des lois envisageables en milieu poreux et permettant l'utilisation des relations thermodynamiques pour les réactions les plus rapides ou pour celles dont les paramètres cinétiques sont inconnus?

#### Résolution de l'opérateur de transport

Les schémas de couplage transport-chimie recensés sont-ils adaptables à la méthode de résolution de l'opérateur de transport développé au sein du LHTMP, à savoir une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixtes-hybrides (EFDM) ? Les EFDM seront-ils aussi performant pour la résolution des équations de transport modifiées par le couplage avec la chimie qu'ils le sont pour la résolution du transport non réactif ?

#### Couplage des opérateurs transport-chimie

Dans l'optique d'une approche par séparation d'opérateurs, quelles sont les erreurs générées par les méthodes I, et quelle est l'approche la plus efficace ? De plus, aucune distinction n'est faite entre couplage transport-chimie à l'équilibre instantané et couplage transport-cinétique chimique. Par ailleurs, les résultats obtenus pour l'un sont souvent directement appliqués à l'autre. Cet amalgame est-il justifié ? Sinon, comment mettre en place une méthode de couplage respectant cette distinction ?

L'approche numérique adoptée nous a conduit à développer et à tester de nouveaux algorithmes et de nouvelles méthodes numériques adaptés à la résolution des équations chimiques en milieu poreux saturé, des équations de transport et des problèmes de couplage transport-chimie. Un code de calcul des phénomènes chimiques à l'équilibre, SPECY a été développé, ainsi qu'un code de calcul des phénomènes chimiques combinant équilibre instantané et cinétique chimique : SPECY-NETIC. Le couplage de SPECY-NETIC avec un code résolution des équations de transport en milieux poreux par EFDM est réalisé pour minimiser les erreurs de séparation d'opérateur.

#### Résolution de l'opérateur de chimie

Un code de calcul de spéciation chimique à l'équilibre thermodynamique complet, SPECY, permet la prise en compte des réactions homogènes en phase aqueuse comme les réactions acides-bases, de complexation et d'oxydoréduction, et des réactions hétérogènes telles que la précipitation-dissolution, l'échange d'ions, la complexation de surface (modèle à capacité constante, à couche diffuse, basic Stern ou triple couche), la précipitation de surface et les équilibres gaz-liquide pour des gaz parfaits et des gaz de van der Waals. La correction d'activité est possible (relation de Davies, Debye-Hückel ou Güntelberg). Les nombres d'espèces et de réactions différentes sont théoriquement infinis (limités par les capacités informatiques). L'introduction de non-linéarités supplémentaires dans le modèle de chimie à l'équilibre thermodynamique (précipitation-dissolution, correction électrostatique pour la complexation de surface et correction d'activité) peut entraîner la non-convergence de la méthode de Newton-Raphson. Ce point est particulièrement important dans la mesure où la convergence doit toujours être obtenue afin de pouvoir effectuer les calculs dans chaque maille et à chaque pas de temps lors de la simulation d'un écoulement réactif. Il a été montré que, pour certains systèmes chimiques, les méthodes proposées dans la littérature (méthode du Simplex, Brassard et Bodurtha, 2000, des fractions continues, Parkhurst et Appelo, 1999, polishing factor, van der Lee, 1997) sont inefficaces. Une nouvelle méthode de résolution des systèmes algébriques non-linéaires, la méthode des Fractions Continues Positives, a donc été développée (Carrayrou et al., 2001a). Elle permet d'obtenir la solution pour tous les cas étudiés. De plus, la robustesse de la méthode de Newton-Raphson est également renforcée en imposant le respect de l'Intervalle Chimiquement Acceptable (CAI, ensemble des valeurs que peuvent prendre les concentrations sans violer les lois de conservation). Utilisée comme préconditionnement et comme re-conditionnement en cas de non-convergence, cette méthode a été associée à la méthode de Newton-Raphson renforcée par le respect du CAI. Ce nouvel algorithme introduit dans le code de calcul SPECY s'est révélé non seulement plus robuste, mais aussi plus rapide que les autres méthodes actuellement utilisées.

Parmi les méthodes développées par les auteurs travaillant sur la cinétique chimique atmosphérique, la méthode Quasi Steady State Approximation (QSSA) (Verwer *et al.* 1996) présente un bon compromis entre rapidité et précision. Nous proposons une méthode de couplage permettant la modélisation simultanée de phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique instantané et de phénomènes contrôlés par la cinétique. Cette méthode permet de faire intervenir des espèces gouvernées par l'équilibre thermodynamique dans les lois cinétiques. SPECY-NETIC est un code de calcul conçu pour modéliser l'évolution cinétique de systèmes chimiques complexes décrits en partie par des équilibres instantanés.

#### Résolution de l'opérateur de transport

À l'erreur sur le bilan de masse, s'ajoutent les erreurs dues à la diffusion numérique que les techniques OS augmentent lors de la résolution du transport. La maîtrise de ces problèmes passe par l'adaptation des méthodes de résolution de l'équation de transport à la formulation obtenue par l'approche SI symétrique. La combinaison des éléments finis discontinus pour la partie advective et des éléments finis mixtes hybrides pour la partie dispersive de l'équation de transport permet une très bonne maîtrise de la diffusion numérique si le critère de Courant est respecté (Carrayrou *et al.*, 2001*b*). Le respect de ce critère est assuré en utilisant un pas de temps adapté aux nouvelles conditions du transport réactif. Il en découle un contrôle de la diffusion numérique.

#### Couplage des opérateurs transport-chimie

Le couplage entre chimie et transport basé sur une technique de séparation d'opérateurs, préconisée par Yeh et Tripathi (1989), a donné des résultats très satisfaisants. Nous avons étudié de façon distincte les problèmes de couplage transport-cinétique chimique d'une part, et transport-chimie à l'équilibre d'autre part. Nous avons ainsi mis en évidence la nécessité de distinguer le couplage transport-chimie cinétique du couplage transport-chimie à l'équilibre. En effet, cette distinction n'étant pas clairement établie dans la littérature, de nombreux auteurs appliquent à l'un des couplage les résultats obtenus pour l'autre, ce qui conduit à des résultats incertains et entretient la confusion.

Dans le cas du couplage avec la cinétique chimique, et par une étude analytique sur les bilans de matière dans le cas d'une cinétique d'ordre un, les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs (erreurs OS) ont été comparées pour plusieurs méthodes de couplage : NI Standard, NI Strang-splitting, I Standard, I Extrapolé et I Symétrique. Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une résolution exacte de chaque opérateur et a ainsi mis en évidence les erreurs OS indépendamment des erreurs introduites par une résolution numérique. De ce fait, les résultats obtenus sont applicables quelles que soient les méthodes numériques choisies pour la résolution de chaque opérateur, transport et chimie. Nous avons montré (Carravrou et al., 2001c) que seule l'approche I Symétrique assure une erreur OS nulle, et que, pour les autres approches, cette erreur est contrôlée par un temps adimensionnel de séparation d'opérateurs. La mise en évidence de ce paramètre permet de prévoir et de quantifier l'erreur OS lors d'une modélisation. Ces résultats obtenus analytiquement en terme de bilan de masse sont vérifiés numériquement, en terme de bilan de masse et de profil de concentration. Les erreurs OS sont alors de deux sortes : des erreurs sur le bilan de masse, étudiées analytiquement et numériquement et des erreurs sur les profils de concentration, étudiées numériquement. On montre ainsi que par un couplage I Symétrique, la séparation des opérateurs n'introduit aucune erreur, ni sur le bilan de masse, ni sur le profil de concentration. Dans le cas du couplage avec une chimie à l'équilibre instantané, seuls les schémas NI Standard et I Standard sont applicables. Par le biais d'études numériques, on montre que le schéma I Standard est plus précis que le schéma NI Standard, conformément aux travaux déjà publiés. La mise en œuvre d'un schéma I Standard associé au modèle de transport par EFDM développé au sein du LHTMP permet alors d'obtenir un algorithme de résolution des problèmes de transport réactif à l'équilibre instantané plus efficace que les méthodes classiques, car générant une diffusion numérique moindre (Carrayrou et al., 2001b).

# **CHAPITRE I**

# Снімі е

# **1.1 INTRODUCTION**

La chimie des milieux aquatiques naturels se caractérise par une très grande diversité, tant en ce qui concerne les phénomènes chimiques que les espèces chimiques, les ordres de grandeurs ou les conditions réactionnelles. De nombreux ouvrages de synthèse (Morel, 1983, Stumm et Morgan, 1996, Sigg *et al.*, 2000) ou orientés vers un sujet précis (Dzombak et Morel, 1990, Davis et Kent, 1990, Stumm, 1992), sont dédiés à ce thème. Depuis les premiers travaux (Ingri *et al.*, 1967, Morel et Morgan, 1972, Westall *et al.*, 1976), les codes de calcul se sont imposés comme des outils privilégiés, les seuls à même de gérer la multiplicité toujours croissante des variables.

De nombreux critères de classement ont été proposés pour ordonner les multiples phénomènes chimiques (Rubin, 1983). Deux critères de classement nous semblent prépondérants : (*i*) la vitesse de réaction et (*ii*) le nombre de phases mises en jeu lors de la réaction.

(*i*) Suivant sa vitesse, une réaction peut être considérée à l'équilibre thermodynamique instantané ou contrôlée par les lois de la cinétique chimique. A priori, toutes les réactions chimiques sont contrôlées par les lois cinétiques, et selon les cas, l'équilibre thermodynamique sera atteint ou non, plus ou moins rapidement. Supposer qu'une réaction est à l'équilibre thermodynamique constitue un choix de modélisation, simplificateur, introduisant des erreurs liées à l'approximation effectuée. Ce choix de modélisation doit donc être effectué au regard de différents paramètres. Il convient de comparer la vitesse de la réaction considérée à l'équilibre instantané avec celle des autres phénomènes. Il sera alors possible d'estimer les erreurs introduites par la simplification du modèle et de les comparer avec les approximations déjà effectuées. Il s'agira alors de choisir entre les erreurs liées à la simplification et les gains en effort de calcul apportés par cette simplification. Enfin, ce choix de modélisation sera bien souvent déterminé par la connaissance (ou l'absence de connaissance) des paramètres chimiques. Ainsi, les bases de données thermodynamiques relatives aux réactions dans les milieux aquatiques naturels sont actuellement assez riches, alors que celles dédiées à la cinétique sont très incomplètes.

(*ii*) Le nombre de phases mises en jeu par une réaction chimique n'est pas un élément déterminant d'un point de vue strictement chimique. Les réactions hétérogènes, bien que parfois plus complexes à modéliser, ne demandent pas une approche différente de celle utilisée pour les réactions homogènes. En revanche, dans l'optique de l'étude du transport réactif, les réactions hétérogènes constituent le biais par lequel l'interaction entre les phénomènes chimique, toutes les phases peuvent être traitées de façon similaire (bien

qu'adaptée à leurs propriétés individuelles). En revanche, il est impératif, et évident, de distinguer d'un point de vue hydrodynamique les phases mobiles des phases immobiles.

La structure du code de calcul développé dans ce travail, SPECY-NETIC, reflète ces deux critères de classement. Ce code est développé en vue de son association avec un code de calcul de transport. Ainsi, les espèces chimiques présentes dans le système sont séparées en espèces en phase aqueuse, espèces en phase solide et espèces en phase gazeuse. La distinction entre phénomènes cinétiques et phénomènes à l'équilibre thermodynamique est également assurée. Un code de calcul de la spéciation à l'équilibre, SPECY, est développé et utilisé comme module par SPECY-NETIC.

Ce premier chapitre sera articulé en trois parties. Dans une première partie, nous présenterons une formulation générale des phénomènes chimiques. Les divers phénomènes chimiques ayant été largement présentés auparavant, nous ne nous attacherons pas à les détailler. Seules seront donnés les éléments nécessaires à la modélisation de ces phénomènes, justifiant les choix effectués quant au développement du modèle numérique de calcul. Un aperçu plus détaillé des méthodes de modélisation spécifiques à chaque type de phénomène chimique pris en compte par SPECY est donné en annexe. La deuxième partie sera consacrée au calcul de la spéciation à l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques complexes assuré par le code de calcul SPECY. Enfin, la troisième partie sera consacrée au développement du code SPECY-NETIC dédié au calcul de l'évolution d'un système chimique comprenant à la fois des réactions à l'équilibre thermodynamique instantané et des réactions cinétiquement contrôlées.

# **1.2 PHENOMENES CHIMIQUES**

La présentation exhaustive des phénomènes chimiques répertoriés dans les milieux poreux naturels serait sans objet dans le cadre de ce travail : le développement d'un code de calcul des équilibres thermodynamiques et de l'évolution cinétique des systèmes chimiques complexes. Une description plus détaillée des différents phénomènes chimiques pris en compte par le code SPECY ainsi que les méthodes de calculs associées sont données en Annexe. Dans cette partie, nous nous attacherons à donner une formulation la plus générale possible des phénomènes chimiques, afin de disposer du formalisme nécessaire au développement des outils de calculs souhaités, pour les phénomènes à l'équilibre thermodynamique instantané, pour les phénomènes cinétiques ainsi que pour le couplage entre transport et chimie.

#### De l'usage des unités

L'étude des phénomènes chimiques dans les milieux poreux naturels fait intervenir différentes unités pour exprimer les quantités de matière et les concentrations. Les espèces en phase liquide peuvent être quantifiés en unité de masse [M], en nombre de moles [mol] ou en nombre d'individus (population bactérienne par exemple), par unité de volume [L<sup>3</sup>] de fluide ou de milieu poreux. Les éléments en phase solide peuvent être quantifiés en unité de masse, nombre de moles ou nombre d'individus, par unité de volume de fluide, de solide ou de milieu poreux ou par unité de masse [M] de milieu poreux sec ou par unité de surface [L<sup>2</sup>] de solide. Les unités diffèrent suivant les auteurs, les phénomènes étudiés et les techniques de mesure utilisées. La gestion rigoureuse des conversions d'une unité à l'autre est indispensable, mais alourdit considérablement les notations. Dans ce travail, toutes les quantités de matières seront exprimées en moles par litre de fluide. Cette convention est utilisée par le code SPECY-NETIC.

# **1.2.1 PHENOMENES CHIMIQUES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

L'équilibre thermodynamique a longtemps constitué l'axe d'étude privilégié des phénomènes chimiques dans les milieux poreux naturels, et constitue encore l'hypothèse la plus largement utilisée. Cette hypothèse est bien souvent parfaitement justifiée : les réactions prépondérantes gouvernant l'évolution de ces milieux sont pour la plupart très rapides par rapport aux autres phénomènes : hydrodynamique, variations saisonnières de température (Sigg *et al.*, 2000). De plus, le manque de données concernant les phénomènes cinétiques a longtemps freiné les recherches : *notre compréhension des systèmes aquatiques naturels a, jusqu'à récemment, été sérieusement limité par un manque d'informations cinétiques* (Stumm et Morgan, 1996). Ainsi, l'hypothèse de l'équilibre instantané permet non seulement de bénéficier de bases de données très riches (van der Lee, 1997), mais aussi de réduire le nombre de variables primaires du système (Rubin, 1983).

## 1.2.1.1 PRESENTATION

La description des réactions chimiques sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique peut être présentée par l'étude d'une réaction simple (1.2-1) entre deux espèces  $C_1$  et  $C_2$  dans un système fermé (d'après Stumm et Morgan, 1996) :

$$C_1 \rightleftharpoons C_2 \tag{1.2-1}$$

Les relations décrivant le système chimique à l'équilibre thermodynamique sont :

(*i*) L'équation de conservation de la matière (1.2-2) impose l'égalité entre la somme des concentrations  $[C_1]$  et  $[C_2]$  des deux espèces et la quantité totale de réactif injectée dans le système [T] exprimée en mol.L<sup>-3</sup>.

$$[T] = [C_1] + [C_2] \tag{1.2-2}$$

(*ii*) La loi d'action de masse (1.2-3), obtenue en minimisant l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G^{\circ}$  (ou Energie de Gibbs) du système (voir Stumm et Morgan, 1996, Sigg *et al.*, 2000), donne la relation ente les activités  $\{C_1\}$  et  $\{C_2\}$  à l'équilibre thermodynamique des espèces intervenant dans la réaction (1.2-1) :

$$K = \frac{\{C_2\}}{\{C_1\}}$$
(1.2-3)

où *K* est la constante de l'équilibre thermodynamique. *K* dépend de  $\Delta G^{\circ}$ , à la pression *P* et à la température *T*<sup> $\circ$ </sup> :

$$K = -\frac{\Delta G^{\circ}(P, T^{\circ})}{RT^{\circ}}$$
(1.2-4)

L'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques peut être déterminé à partir de l'expression de l'enthalpie libre du système. Cette approche permet une prise en compte directe des variations de pression et de température sur le système (Steefel et Lasaga, 1994). Cependant, cette approche souffre d'un manque de données directement exploitables, les bases de données géochimiques (van der Lee, 1997) étant préférentiellement présentées pour la loi d'action de masse (1.2-3). Pour ces raisons, l'ensemble des travaux présentés ici ont été développés selon l'approche habituelle aux modèles géochimiques : un calcul des équilibres thermodynamiques par la loi d'action de masse.

Depuis les travaux de Morel et Morgan (1972), la plupart des modélisateurs (Westall *et al.*, 1976, Cederberg *et al.*, 1985, van der Lee, 1997, Parkhurst et Appello, 1999) utilisent la représentation des systèmes chimiques par espèces et composants, proposée par ces auteurs. L'utilisation du tableau des équilibres (Morel, 1981, Sigg *et al.*, 2000) permet alors une écriture claire et synthétique de l'ensemble des équilibres thermodynamiques du système chimique.

# 1.2.1.2 Reactions

Parmi l'ensemble des Nc espèces chimiques  $C_i$ , présentes dans le système, on choisit Nx composants  $X_j$  de telle façon qu'il soit possible d'écrire la formation de toutes les espèces par une combinaison des composants et sans que l'on puisse former un composant par combinaison d'autres composants. Les composants  $X_j$  forment ainsi un système libre et générateur de l'ensemble des espèces  $C_i$ . Pour chaque espèce  $C_i$ , on écrit la réaction de formation de cette espèce à partir des composants choisis :

$$\sum_{j=1}^{N_x} b_{i,j} X_j \rightleftharpoons C_i$$
(1.2-5)

où  $b_{i,j}$  est le coefficient stœchiométrique pour la conservation de la matière du composant  $X_j$  lors de la formation de l'espèce  $C_i$ .

Le nombre de composants, Nx, servant à décrire un système chimique est donc égal à la différence entre le nombre d'espèces, Nc, et le nombre de réactions, Nr, soit à la variance V du système à température et pression fixées (Morel et Morgan, 1972, Sigg *et al.*, 2000) :

$$Nx = Nc - Nr = V \tag{1.2-6}$$

L'ensemble des réactions chimiques représentant la dissociation de l'acide carbonique  $(H_2CO_3)$  dans l'eau pure en absence de  $CO_{2(g)}$  constitue un exemple classique (d'après Sigg *et al.*, 2000). Les espèces chimiques présentes sont :

$$H_2O = H_3O^+ = OH^- = H_2CO_3^* = HCO_3^- = CO_3^{2-}$$

Dans l'exemple de l'acide carbonique, les 6 espèces chimiques peuvent être formées à partir de la combinaison de 3 composants. Plusieurs choix sont possibles pour ces 3 composants :

$H_2O$	$H_3O^+$	$H_2 CO_3^*$
$H_2O$	$OH^-$	$H_2 CO_3^*$
$H_3O^+$	$OH^-$	$H_2 CO_3^*$
$H_2O$	$H_3O^+$	$HCO_3^-$
$H_2O$	$H_3O^+$	$CO_{3}^{2-}$

Tableau 1.2-1 : Jeu de composants pour la dissociation de l'acide carbonique.

Par la suite, seul le premier jeu de composants proposé sera utilisé. La formation des 6 espèces du système s'écrit alors (Tableau 1.2-2) :

Tableau 1.2-2 : Réactions de dissociations de l'acide carbonique

$$2 \cdot H_2 O - H_3 O^+ \rightleftharpoons OH^-$$
$$H_2 O - H_3 O^+ + H_2 CO_3^* \rightleftharpoons HCO_3^-$$
$$2 \cdot H_2 O - 2 \cdot H_3 O^+ + H_2 CO_3^* \rightleftharpoons CO_3^{2-}$$

#### 1.2.1.3 LOIS DE CONSERVATION

La loi de conservation de la matière s'écrit alors par rapport au composant  $X_j$ :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_i \end{bmatrix}$$
(1.2-7)

où toutes les concentrations sont exprimées en moles par litre de fluide, et où  $[T_j]$  est la concentration totale en composant  $X_j$  dans le système. Une formulation matricielle est alors préférable pour alléger les écritures (Jauzein, 1988). En notant C le vecteur des espèces, X celui des composants, [T] celui des concentrations totales, B la matrice des coefficients stoechiométriques et  $\mathbf{B}^T$  sa transposée, on écrit les réactions chimiques (1.2-8) et les équations de conservation (1.2-9) :

$$\mathbf{C} \rightleftharpoons \mathbf{B} \cdot \mathbf{X} \tag{1.2-8}$$

$$[\mathbf{T}] = \mathbf{B}^T \cdot [\mathbf{C}] \tag{1.2-9}$$

Pour l'acide carbonique, les équations de conservation s'écrivent (avec le premier jeu de composants, voir Tableau 1.2-3) :

Tableau 1.2-3 : Equations de conservation pour l'acide carbonique

$$\begin{bmatrix} T_{H_2O} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2O \end{bmatrix} + 2 \cdot \begin{bmatrix} OH^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} + 2 \cdot \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} T_{H_3O^+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_3O^+ \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} OH^- \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} - 2 \cdot \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} T_{H_2CO_3^*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2CO_3^* \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}$$

Le système matriciel (1.2-8) des réactions s'écrit selon (1.2-10), et les relations de conservation (1.2-9) selon (1.2-11):

$$\begin{pmatrix} H_{2}O \\ H_{3}O^{+} \\ OH^{-} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ CO_{3}^{2-} \end{pmatrix} \rightleftharpoons \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 2 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{2}O \\ H_{3}O^{+} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \end{pmatrix}$$
(1.2-10)
$$\begin{pmatrix} \left[ H_{2}O \right] \\ H_{3}O^{+} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \left[ H_{3}O^{+} \right] \\ OH^{-} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \end{bmatrix} \\ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left[ H_{2}O \right] \\ H_{3}O^{+} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \end{bmatrix}$$
(1.2-11)
$$\begin{pmatrix} \left[ H_{2}O \right] \\ H_{3}O^{+} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ 0H^{-} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ 0H^{-} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ 0H^{-} \\ H_{2}CO_{3}^{*} \\ H_{$$

#### 1.2.1.4 LOI D'ACTION DE MASSE

L'équilibre thermodynamique relatif à la formation de l'espèce  $C_i$  s'écrit sous la forme de loi d'action de masse :

$$\{C_i\} = K_i \cdot \prod_{i=1}^{N_x} \{X_j\}^{a_{i,j}}$$
(1.2-12)

où  $K_i$  est la constante de l'équilibre thermodynamique,  $a_{i,j}$  le coefficient stœchiométrique relatif à la loi d'action de masse du composant  $X_j$  lors de la formation de l'espèce  $C_i$ ,  $\{X_j\}$  et  $\{C_i\}$  sont les activités respectives du composant  $X_j$  et de l'espèce  $C_i$ . Certaines réactions, comme les phénomènes de précipitation de surface (Sigg *et al.*, 2000) ou d'échange d'ions (Dzombak et Morel, 1990, Lutzenkirschen, 1996), font appel à des coefficients stœchiométriques différents pour la conservation de la matière et pour la loi d'action de masse. Afin de pouvoir modéliser ces phénomènes, la distinction entre les coefficients utilisés pour la conservation de la matière ( $b_{i,j}$ ) et ceux pour la loi d'action de masse ( $a_{i,j}$ ) est posée. En écrivant la loi d'action de masse sous forme logarithmique, une formulation matricielle est possible (1.2-13), avec **K** le vecteur des constantes d'équilibre et **A** la matrice des coefficients stœchiométriques relatifs à la loi d'action de masse :

$$\log{\mathbf{C}} = \log{\mathbf{K}} + \mathbf{A} \cdot \log{\mathbf{X}}$$
(1.2-13)

Pour la dissociation de l'acide carbonique, les lois d'action de masse s'écrivent (voir Tableau 1.2-4) :

Tableau 1.2-4 : Lois d'action de masse pour l'acide carbonique

$$\left\{ OH^{-} \right\} = K_{OH^{-}} \cdot \left\{ H_2 O \right\}^2 \cdot \left\{ H_3 O^{+} \right\}^{-1}$$

$$\left\{ HCO_3^{-} \right\} = K_{HCO_3^{-}} \cdot \left\{ H_2 O \right\} \cdot \left\{ H_3 O^{+} \right\}^{-1} \cdot \left\{ H_2 CO_3^{*} \right\}$$

$$\left\{ CO_3^{2-} \right\} = K_{CO_3^{2-}} \cdot \left\{ H_2 O \right\}^2 \cdot \left\{ H_3 O^{+} \right\}^{-2} \cdot \left\{ H_2 CO_3^{*} \right\}$$

# 1.2.1.5 SIMPLIFICATION DES ECRITURES : L'EAU COMME SOLVANT

Les lois d'action de masse écrites dans le Tableau 1.2-4 font apparaître  $\{H_2O\}$ , l'activité de l'eau. Dans le cas des systèmes aquatiques naturels, l'eau est le solvant, son activité est généralement invariable, égale à 1. Les lois d'action de masse peuvent alors être simplifiées en omettant son activité (Tableau 1.2-5). Le cation hydronium  $(H_3O^+)$  est alors noté  $H^+$ .

Tableau 1.2-5 : Lois d'action de masse simplifiées pour l'acide carbonique

$$\left\{ OH^{-} \right\} = K_{OH^{-}} \cdot \left\{ H^{+} \right\}^{-1}$$

$$\left\{ HCO_{3}^{-} \right\} = K_{HCO_{3}^{-}} \cdot \left\{ H^{+} \right\}^{-1} \cdot \left\{ H_{2}CO_{3}^{*} \right\}$$

$$\left\{ CO_{3}^{2-} \right\} = K_{CO_{3}^{2-}} \cdot \left\{ H^{+} \right\}^{-2} \cdot \left\{ H_{2}CO_{3}^{*} \right\}$$

Les réactions chimiques et les équations de conservation peuvent également être simplifiées. Lors des réactions, le solvant  $H_2O$  est présent en excès, et on peut le considérer comme implicitement présent (Tableau 1.2-6) :

Tableau 1.2-6 : Réactions simplifiées de dissociation de l'acide carbonique

$$-H^{+} \rightleftharpoons OH^{-}$$
$$-H^{+} + H_{2}CO_{3}^{*} \rightleftharpoons HCO_{3}^{-}$$
$$-2 \cdot H^{+} + H_{2}CO_{3}^{*} \rightleftharpoons CO_{3}^{2-}$$

L'équation de conservation de  $H_2O$  est alors triviale, les concentrations des autres espèces chimiques étant habituellement très faibles devant celle de l'eau :  $[H_2O] = 55,5$  mol/L. Les équations de conservation décrivant le système chimique sont alors présentées dans le Tableau 1.2-7 :

Tableau 1.2-7 : Equations de conservation simplifiées pour l'acide carbonique

$$\begin{bmatrix} T_{H^+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} OH^- \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} - 2 \cdot \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} T_{H_2CO_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2CO_3^* \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \end{bmatrix}$$

En fixant l'activité et la concentration du solvant (ici l'eau), la variance du système est diminuée d'un degré. Seuls deux composants sont alors nécessaires pour le décrire. Le premier choix de composants proposé dans le Tableau 1.2-1 se simplifie alors en  $H^+$  et  $H_2CO_3^*$ . L'intérêt de cette simplification apparaît alors. Diminuer d'un degré la variance du système permet de réduire d'une dimension le système d'équations décrivant l'équilibre thermodynamique, ce qui allège d'autant les calculs.

Cette simplification est limitée aux solutions diluées. Dès lors que l'activité du solvant ou sa concentration ne peuvent plus être considérées comme constantes, il est nécessaire de prendre en compte l'intégralité des espèces chimiques du système, solvant compris.

# **1.2.1.6** COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Les équations de conservation (1.2-7) font intervenir les concentrations des espèces chimiques. Les lois d'action de masse (1.2-12) sont exprimées en fonction de l'activité des espèces et des composants. L'expression des coefficients d'activité des espèces  $\gamma_i$  (1.2-14) et des composants  $\gamma_i$  (1.2-15) permet de relier activités et concentrations :

$$\{C_i\} = \gamma_i \cdot [C_i] \tag{1.2-14}$$

$$\left\{X_{j}\right\} = \gamma_{j} \cdot \left[X_{j}\right] \tag{1.2-15}$$

Plusieurs modèles ont été développés pour calculer les coefficients d'activité (Stumm et Morgan, 1996, Sigg *et al.*, 2000). Le détail des calculs des coefficients d'activité est donnée en annexe.

# 1.2.1.7 TABLEAU DES EQUILIBRES (TABLEAU DE MOREL)

Les différentes relations caractérisant un système chimique, réactions chimiques (§ 1.2.1.2), lois de conservation (§ 1.2.1.3) et lois d'action de masse (§ 1.2.1.4), peuvent être synthétiquement présentées sous forme de *Tableau des équilibres* (Sigg *et al.*, 2000). Cette présentation a été introduite par Morel (1983) sous le nom anglais de *Tableau*.

		Composants			Constantes	
					d'équilibre	
		$X_1$		$X_j$	 $X_{Nx}$	
_	$C_1$	$b_{1,1}  a_{1,1}$				$K_1$
ces	:	:				
pèc	$C_i$	$b_{i,1}$ $a_{i,1}$		$b_{i,j}  a_{i,j}$	$b_{i,Nx} a_{i,Nx}$	$K_i$
$\mathbf{E}_{\mathbf{S}}$	:	:				
	$C_{Nc}$	$b_{Nc,1}$ $a_{Nc,1}$			$b_{Nc,Nx}$ $a_{Nc,Nx}$	$K_{Nc}$
Conce	entrations	$[T_1]$		$[T_j]$	$[T_{Nx}]$	
Тс	otales			-		

Tableau 1.2-8 : Tableau des équilibres

La lecture du tableau des équilibres (Tableau 1.2-8) permet de connaître :

- Les réactions chimiques du système (1.2-5) par une lecture des lignes du tableau.
- Les lois de conservation du système (1.2-7), exprimées en concentration, par une lecture des colonnes du tableau.
- Les lois d'action de masse (1.2-12), exprimées en activité, par une lecture des lignes du tableau.

Ainsi, la dissociation de l'acide carbonique peut être représentée sous forme de tableau des équilibres (Tableau 1.2-9). Comme dans la plupart des cas, les coefficients stœchiométriques relatifs aux lois de conservation et ceux relatifs aux lois d'action de masse sont identiques. Afin de simplifier les notations, les deux coefficients ne seront indiqués que lorsqu'ils seront différents.

		Com		
		$H^+$	$H_2CO_3^*$	Constantes d'équilibre
	$H^+$	1	0	1
0	$OH^-$	-1	0	<i>К</i> <sub><i>ОН</i><sup>-</sup></sub>
Dèces	$H_2CO_3^*$	0	1	1
Esp	$HCO_3^-$	-1	1	$K_{_{HCO_{3}^{-}}}$
	$CO_{3}^{2-}$	-2	1	$K_{CO_{3}^{2-}}$
Con	centrations Totales	$\begin{bmatrix} T_{H^+} \end{bmatrix}$	$\left[T_{H_2CO_3^*}\right]$	

# **1.2.1.8 Systeme non-lineaire**

Nous avons vu qu'un système chimique à l'équilibre thermodynamique est décrit par deux systèmes d'équations : les Nx lois de conservation (1.2-7) et les Nc lois d'action de masse (1.2-12). Or la variance de ce système, égale à Nx, est le nombre de variables nécessaires à sa description. Il est donc possible de réduire cet ensemble de Nc + Nx équations en un système de Nx équations à Nx inconnues. Les concentrations des espèces  $[C_i]$  peuvent être exprimées en fonction de leurs activités  $\{C_i\}$  dans les lois de conservation (1.2-7) par l'intermédiaire des coefficients d'activité (1.2-14).

$$\left[T_{j}\right] = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{b_{i,j}}{\gamma_{i}} \cdot \{C_{i}\}$$

$$(1.2-16)$$

Dans le cas où il y a précipitation, la variance V est différente de Nx. Elle vérifie la relation V = Nx - (nombre de phases). En simplifiant les écritures par l'élimination de l'eau (§1.2.1.5), le nombre de composants est déjà égal à V - 1. Le solvant eau constitue une phase. La modélisation des phénomènes de précipitation-dissolution est détaillée en annexe.

En introduisant les lois d'action de masse (1.2-12) dans la relation (1.2-16), et en exprimant les activités des composants en fonction de leur concentration (1.2-15), on obtient un système de Nx équations (1.2-17) ne dépendant que des concentrations en composants :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{b_{i,j}}{\gamma_i} \cdot K_i \cdot \prod_{k=1}^{Nx} (\gamma_k \cdot [X_k])^{a_{i,k}}$$
(1.2-17)

La résolution du système algébrique (1.2-17) permet de décrire l'équilibre thermodynamique du système chimique considéré. En effet, connaissant les concentrations en composants [X], solutions de (1.2-17), on peut alors calculer les concentrations des espèces [C] à l'équilibre du système par le biais des lois d'action de masse (1.2-12) associées aux coefficients d'activité (1.2-14) et (1.2-15).

Comme l'indique le système algébrique (1.2-17), les concentrations totales en composants **[T]** sont les seules données nécessaires au calcul de l'équilibre thermodynamique d'un système chimique, en supposant les paramètres **K** et  $\gamma$  connus. Ainsi, dans la perspective du calcul du transport de solutés réactifs à l'équilibre thermodynamique, seule la connaissance des concentrations totales en composants dans chaque maille sera nécessaire. L'application  $f_{eq}$ , donnant les concentrations en chaque espèce à partir des concentrations totales en composants est alors définie :

$$[\mathbf{C}] = f_{eq}[\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

Cette approche permet alors de résoudre une équation de transport (voir chapitre III) pour les seules concentrations totales en composants, entraînant une réduction importante des moyens de calcul (par rapport à la résolution d'une équation de transport par espèce). De plus, nous avons développé (voir § 1.3.4.4) un algorithme de résolution des systèmes algébriques non linéaires (1.2-17) rapide, robuste et fiable. L'objectif de la modélisation des systèmes

chimiques à l'équilibre thermodynamique sera donc d'intégrer l'ensemble des phénomènes dans un système algébrique non linéaire semblable à (1.2-17).

Pour rendre compte du transport de solutés réactifs, il est nécessaire de définir les parts mobiles  $[Td_j]$ , concentration totale dissoute en composant  $X_j$ , et immobiles  $[Tf_j]$ , concentration totale fixée.

$$\begin{bmatrix} Td_{j} \end{bmatrix} = \sum_{\substack{i=1\\C_{i} \text{ dissoute}}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} Tf_{j} \end{bmatrix} = \sum_{\substack{i=1\\C_{i} \text{ fixée}}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i} \end{bmatrix}$$
(1.2-19)
(1.2-20)

Les concentrations en espèces étant définies par les concentrations totales en composant (1.2-18), il est possible de reformuler les relations (1.2-19) et (1.2-20) en ne faisant intervenir que les concentrations totales, totales dissoutes [**Td**] et totales fixées [**Tf**] en composants. On définit alors  $f_d$  et  $f_f$  les applications donnant les concentrations totales dissoutes et fixées en fonction des concentrations totales en composants.

$$[\mathbf{Td}] = f_d [\mathbf{T}] \tag{1.2-21}$$

$$[\mathbf{T}f] = f_f[\mathbf{T}] \tag{1.2-22}$$

## **1.2.1.9 PHENOMENES PRIS EN COMPTE PAR SPECY**

SPECY a été développé pour résoudre les systèmes algébriques non linéaires décrivant les phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique. A partir d'une description des systèmes chimiques par un tableau des équilibres, SPECY permet de construire et de résoudre le système (1.2-17), donnant ainsi les concentrations et les activités des espèces et des composants. La formulation très souple offerte par les tableaux des équilibres permet à SPECY de représenter la plupart des phénomènes chimiques répertoriés dans les milieux aquatiques naturels (voir détails en annexe).

#### Phénomènes en phase aqueuse :

- Réactions acide base ;
- Complexation en phase aqueuse ;
- Oxydoréduction ;
- Correction d'activité par les modèles de Davies, de Debye-Hückel ou de Güntelberg.

#### Echange liquide-gaz :

- Dissolution et évaporation d'espèces volatiles ;
- En système ouvert (pression partielle fixée) ;

-En système fermé (pression partielle variable). Les fugacités sont calculées selon le modèle du gaz parfait ou du gaz de van der Waals.

#### Echange liquide-solide :

- Précipitation dissolution ;
- Echange d'ions ;

- Complexation de surface modélisée par Capacité Constante (CCM), Couche Diffuse (DLM), Basic Stern (BSM), Triple Couche (TLM) ;

- Précipitation de surface ;
- Complexation de surface sur les espèces précipitées.

Développé en vue de son association avec un code de calcul du transport en milieu poreux, les espèces chimiques sont séparées en trois classes :

- Espèces en phase aqueuse. Ce sont les espèces chimiques qui seront transportées par le flux hydrodynamique ;

- Espèces en phase gazeuse ;

- Espèces en phase solide.

Afin de modéliser l'ensemble des phénomènes chimiques, les composants sont classés selon les phénomènes qui les mettent en jeux :

- Composants en phase aqueuse ;
- Composants solides pour la complexation de surface ;
- Composants solides pour l'échange d'ions et la précipitation de surface ;
- Composants gazeux.

La construction de SPECY offre également la possibilité de prendre en compte de nouveaux phénomènes moyennant des modifications mineures. Pour cela, il suffit de rajouter une classe de composants correspondant aux phénomènes supplémentaires.

# **1.2.2 CINETIQUE CHIMIQUE EN SYSTEME FERME**

L'étude de la cinétique est, intrinsèquement, plus difficile que celle de la thermodynamique (Lasaga, 1981). L'étude des travaux consacrés aux phénomènes cinétiques illustre bien cette constatation. Alors que le formalisme décrivant les phénomènes thermodynamiques est identique qu'il s'agisse de réactions homogènes ou hétérogènes faisant intervenir des phases solides, liquides ou gazeuses, la description des phénomènes cinétiques diffère de façon très importante selon les réactions étudiées. Les études portant sur les phénomènes cinétiques dans l'atmosphère sont essentiellement développées à partir du modèle de la réaction élémentaire (Sportisse et Djouad, 2000). Certains travaux sur la chimie de l'atmosphère font appel à des lois cinétiques plus complexes (Behra *et al.*, 1989). Les recherches sur la cinétique des interactions eau-solide ont abouti au développement de modèles très divers et complexes (Lasaga, 1981, 1984). En dépit de la complexité de certaines lois cinétiques, le modèle de base que constitue la réaction élémentaire est conservé par tous les auteurs (Lasaga, 1981, Stumm et Morgan, 1996, Sigg *et al.*, 2000). C'est donc à partir de ce modèle que nous allons développer la description des phénomènes cinétiques utilisée par SPECY-NETIC.

## 1.2.2.1 MODELE DE LA REACTION ELEMENTAIRE

Lors d'une réaction chimique, plusieurs réactifs se rencontrent et réagissent entre elles pour former les produits. A l'échelle microscopique, la probabilité pour qu'une réaction ait lieu est d'autant plus faible que le nombre de réactifs mis en jeu est important. La collision simultanée de 3 réactifs est en effet plus improbable que celle de 2 réactifs. Une réaction complexe se décompose alors en plusieurs réactions élémentaires, formant le mécanisme réactionnel de la réaction complexe (Sigg *et al.* 2000). Pour la réaction élémentaire (1.2-23),

$$Cc_1 + Cc_2 \underbrace{\stackrel{k_1}{\longleftarrow}}_{k_{-1}} Cc_3 + Cc_4 \tag{1.2-23}$$

Dans le cas d'un système fermé, la vitesse de réaction  $f_{cin}$  s'écrit :

$$f_{cin} = -\frac{d[Cc_1]}{dt} = -\frac{d[Cc_2]}{dt} = \frac{d[Cc_3]}{dt} = \frac{d[Cc_4]}{dt}$$

$$f_{cin} = k_1 \cdot [Cc_1] \cdot [Cc_2] - k_{-1} \cdot [Cc_3] \cdot [Cc_4]$$
(1.2-24)

## **1.2.2.2 REACTIONS COMPLEXES**

S'il est théoriquement possible de décrire toute réaction chimique comme un enchaînement de réactions élémentaires, la mise en application d'un tel principe se heurte à deux obstacles : (i) le chemin réactionnel n'est pas toujours connu, et (ii) le chemin réactionnel, même s'il est connu, est si complexe que la description de la réaction par un ensemble de réactions élémentaires peut être trop lourde à gérer.

Ainsi, les réactions faisant intervenir des microorganismes sont souvent modélisées (Lindstrom, 1992, Zysset *et al.*, 1994, Lindqvist *et al.*, 1994) par la loi de Monod (Monod, 1949), dont la simplicité est à mettre en balance avec la complexité des cycles réactionnels biochimiques. Par exemple, la croissance d'une population bactérienne de N individus à partir d'un substrat S et d'oxygène  $O_2$  est décrite selon Lindstrom (1992) par (1.2-25).

$$\frac{1}{N}\frac{dN}{dt} = \mu \left(\frac{[S]}{K_s + [S]}\right) \cdot \left(\frac{[O_2]}{K_o + [O_2]}\right) - K_d$$
(1.2-25)

où  $\mu$ ,  $K_s$ ,  $K_o$  et  $K_d$  sont des paramètres fixés.

La vitesse  $f_{cin}$  des réactions de dissolution (1.2-26) est souvent modélisée (Lasaga, 1981) par la loi empirique (1.2-27) :

$$Mineral \xrightarrow{f_{cin}} Cc_1 + \dots + Cc_m \tag{1.2-26}$$

$$f_{cin} = k \left(1 - \Omega\right)^n \tag{1.2-27}$$

avec  $\Omega$ , la sursaturation définie par  $\Omega = \frac{\{Cc_1\} \cdot ... \cdot \{Cc_m\}}{Ks}$ , où Ks est le produit de solubilité

du minéral.

Des lois cinétiques décrivant la précipitation-dissolution des minéraux ont été construites sur des bases moins empiriques (Lasaga, 1981, 1984, Steefel et Lasaga, 1994, Yabusaki *et al.*, 1998, Xu *et al.*, 1999, Sigg *et al.*, 2000). Ces vitesses de réaction font intervenir la surface spécifique du minéral A / v, *i.e.* le rapport de la surface de minéral en contact avec la solution A et du volume de la solution v:

$$f_{cin\,dissolution} = \frac{A}{v} \cdot k \tag{1.2-28}$$

où k est une constante cinétique. L'application de telles lois cinétiques nécessite donc la connaissance de l'évolution de la surface spécifique en fonction de la quantité de solide précipité. Cette valeur doit théoriquement évoluer dans le temps en fonction de la quantité de solide précipité ou dissous. Certains auteurs proposent des relations linéaires (Sigg *et al.*, 2000), ou des relations plus complexes. Lasaga (1984) donne différentes relations selon la structure du milieu poreux : grains sphériques, fractures. Cet auteur propose dans le cas d'une sphère, une généralisation cinétique du rapport eau/roche :

$$\frac{A}{v} = \frac{4\pi\rho^2 N}{\omega} = \frac{3x}{100\rho\omega}$$
(1.2-29)

où  $\rho$  est le rayon des grains du minéral, *N* le nombre de grains par unité de volume de roche, *x* la proportion de minéral par volume de roche et  $\omega$  la porosité de la roche.  $\rho$ , *N* et  $\omega$  varient alors en fonction du temps.

Face à la grande diversité des lois cinétiques, les modélisateurs ont mis en place diverses stratégies. Parkhurst et Appello (1999) ont développé le code PHREEQC en laissant à l'utilisateur la liberté de définir les vitesses de réactions. Le code CHESS (van der Lee, 1996) est construit à partir de lois cinétiques pré-définies pour les réactions faisant intervenir les minéraux et les colloïdes ; les coefficients y sont adaptables.

# 1.2.2.3 SCHEMA GENERAL

La variété des lois cinétiques décrivant les divers phénomènes chimiques a conduit les différents auteurs à proposer différentes formes générales de la vitesse des réactions. Stumm et Morgan (1996) proposent une forme générale pour exprimer la vitesse d'une réaction faisant intervenir Ncc espèces  $Cc_i$ :

$$f_{cin} = \frac{\sum_{j} k_{j} \prod_{i=1}^{Ncc} \{Cc_{i}\}^{\alpha_{i,j}}}{\sum_{m} h_{m} \prod_{i=1}^{Ncc} \{Cc_{i}\}^{\beta_{i,m}}}$$
(1.2-30)

où  $k_j$ ,  $h_m$ ,  $\alpha_{i,j}$  et  $\beta_{i,m}$  sont des coefficients dépendant de la réaction.

En chimie atmosphérique, un schéma a été développé à partir de la relation (1.2-31) décrivant la vitesse d'une réaction quelconque (Sandu *et al.*, 1997). Le vecteur des espèces chimiques est noté **Cc**.

$$f_{cin_i}(\mathbf{Cc}) = P_i(\mathbf{Cc}) - L_i(\mathbf{Cc}) \cdot Cc_i$$
(1.2-31)

L'hypothèse est faite que toute loi cinétique  $f_{cin}$  peut être écrite sous la forme (1.2-31). Les termes  $P_i$  (*Production*) et  $L_i$  (*Loss*) sont les vitesses de formation et de disparition de l'espèce  $Cc_i$ . Ces vitesses dépendent des concentrations de l'ensemble des espèces du système. Aucune contrainte n'étant posée sur la forme de P et L, l'écriture des vitesses de réaction selon (1.2-31) est très libre. La relation (1.2-31) peut être exprimée sous la forme matricielle

(1.2-32) pour l'ensemble des espèces. Le vecteur des vitesses de production est alors noté  $\mathbf{P}$  et la matrice diagonale formée par les vitesses de disparition est notée  $\mathbf{L}$ :

$$f_{cin}\left(\mathbf{Cc}\right) = \mathbf{P} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{Cc} \tag{1.2-32}$$

En système fermé, on a :

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}) = \mathbf{P} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{Cc}$$
(1.2-33)

De nombreuses méthodes numériques (Sandu *et al.*, 1997) ont été développées pour résoudre le système (1.2-32), ce qui a orienté notre choix.

#### **1.2.2.4 Association Cinetique-Equilibre**

#### 1.2.2.4.1 Présentation

Le choix de modéliser certaines réactions selon le modèle de l'équilibre instantané ou selon celui de la cinétique est fait en fonction des temps caractéristiques des phénomènes étudiés (Jennings et Kirkner, 1984, Valocchi, 1985, Parker et Valocchi, 1986, Bahr et Rubin, 1987), ainsi qu'en fonction des données existantes. Il sera alors souvent nécessaire ou judicieux de décrire un système chimique en faisant appel aux deux approches. Les vitesses de réactions pourront alors dépendre des concentrations des espèces décrites par les lois cinétiques Cc et de celles décrites par l'équilibre instantané C. Le système (1.2-32) s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) = \mathbf{P} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{L} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-34)

L'équation (1.2-34) introduit une différence entre les espèces dont n'étant pas à l'équilibre, qualifiées de *cinétiques*, notées **Cc** et les espèces à l'équilibre, appelées *espèces thermodynamiques*, **C**. Pour les espèces cinétiques, le taux de variation d[Cc] / dt est fini ; c'est la cinétique qui détermine leurs quantités dans le système. Pour les espèces thermodynamiques, le taux de variation est infini : elles sont à l'équilibre thermodynamique instantané avec le système. Leurs quantités sont déterminées par l'application  $f_{eq}$  (1.2-18), synthétisant les lois d'action de masse (1.2-12) et de conservation de la matière (1.2-9).

$$[\mathbf{C}] = f_{eq}[\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

En définissant les composants nécessaires à la description du système chimique de la même façon que pour une description strictement thermodynamique, la conservation de la quantité totale ( $Tot_j$ ) de composants dans le système à un instant donné s'écrit (1.2-35), avec Ncc le nombre d'espèces cinétiques dans le système et  $bc_{i,j}$  les coefficients de la matrice stœchiométrique cinétique **Bc** pour les espèces cinétiques :

$$\left[Tot_{j}\right] = \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \left[C_{i}\right] + \sum_{i=1}^{Ncc} bc_{i,j} \cdot \left[Cc_{i}\right]$$

$$(1.2-35)$$

soit sous forme matricielle :

$$[\mathbf{Tot}] = \mathbf{B}^T \cdot [\mathbf{C}] + \mathbf{Bc}^T \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-36)

En l'absence de phénomènes radioactifs et pour un système fermé, le taux de variation de la quantité totale en composants est nul. On obtient :

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot [C_i] \right) = -\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^{Ncc} bc_{i,j} \cdot [Cc_i] \right)$$
(1.2-37)

L'équation (1.2-37) se simplifie en (1.2-38) ou (1.2-39) qui donnent le taux de variation de **[T]**, la concentration totale contrôlée par l'équilibre des composants.

$$\frac{d\left[T_{j}\right]}{dt} = -\sum_{i=1}^{Ncc} bc_{i,j} \cdot \frac{d\left[Cc_{i}\right]}{dt}$$
(1.2-38)

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}(\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C})$$
(1.2-39)

#### 1.2.2.4.2 Exemple

Considérons l'exemple de l'acide carbonique présenté dans le Tableau 1.2-10.

Tableau 1.2-10 : Tableau des équilibres pour la dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau

	$H^+$	$HCO_3^-$	log K
$H^+$	1	0	0
$OH^-$	-1	0	-14
$HCO_3^-$	0	1	0
$CO_{3}^{2-}$	-1	1	-10.3
Total initial (M)	$\left[T_{H^+} ight]^0$	$\left[T_{HCO_3^-}\right]^0$	

On peut souhaiter prendre en compte les vitesses cinétiques de l'hydratation du  $CO_2$  dissous (1.2-40) ainsi que la première acidité de l'acide carbonique (1.2-41) :

$$CO_{2aq} + H_2 O \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} H_2 CO_3$$
(1.2-40)

$$H_2CO_3 \xleftarrow{k_2}{} HCO_3^- + H^+$$
(1.2-41)

Les vitesses de réaction s'écrivent selon (1.2-42), illustration de la relation générale (1.2-34), avec les concentrations initiales  $[CO_2(aq)]^0$  et  $[H_2CO_3]^0$  ainsi que  $k_1 = 3.10^{-2} s^{-1}$ ,  $k_{-1} = 11.9 s^{-1}$ ,  $k_2 = 8.10^6 s^{-1}$  et  $k_{-2} = 4.7.10^{10} M^{-1} s^{-1}$  (d'après Stumm et Morgan, 1996).

$$\frac{d\left[CO_{2}(aq)\right]}{dt} = -k_{1}\left[CO_{2}(aq)\right] + k_{-1}\left[H_{2}CO_{3}\right]$$

$$\frac{d\left[H_{2}CO_{3}\right]}{dt} = -(k_{-1}+k_{2})\cdot\left[H_{2}CO_{3}\right] + k_{1}\left[CO_{2}(aq)\right] + k_{-2}\left[HCO_{3}^{-}\right]\cdot\left[H^{+}\right]$$
(1.2-42)

L'ensemble des lois de conservation peut alors être présenté sous forme de Tableau des équilibres étendu, nommé Tableau des équilibres-cinétique, le Tableau 1.2-11.

	Total système (M)	$\left[Tot_{H^{+}}\right]$	$\left[ Tot_{HCO_{3}^{-}} \right]$	$\left[Cc ight]^{0}$
sees	$CO_2(aq)$	1	1	$\left[CO_2(aq)\right]^0$
Espè cinéti	$H_2CO_3$	1	1	$\left[H_2 C O_3\right]^0$
	Total thermodynamique (M)	$\begin{bmatrix} T_{H^+} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} T_{HCO_3^-} \end{bmatrix}$	
	Composants	$H^+$	$HCO_3^-$	log K
sər	$H^+$	1	0	0
ices namiqi	$OH^-$	-1	0	-14
Espè modyī	$HCO_3^-$	0	1	0
then	<i>CO</i> <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1	1	-10.3
	Total initial (M)	$\boxed{\left[T_{H^{+}}\right]^{0}}$	$\left[T_{_{HCO_{3}^{-}}}\right]^{0}$	

Tableau 1.2-11 : Tableau des équilibres-cinétique pour la dissociation du  $CO_2(aq)$  dans l'eau

A l'inverse des lois d'action de masse, les lois de vitesse cinétique (1.2-42) ne sont pas données dans le tableau des équilibre-cinétique car ces lois peuvent prendre des formes très variées. Appliqué à l'exemple du Tableau 1.2-11, le système matriciel (1.2-36) faisant apparaître les transposées des matrices stœchiométriques thermodynamiques  $\mathbf{B}^T$  et cinétiques  $\mathbf{Bc}^T$  s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \begin{bmatrix} Tot_{H^+} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} Tot_{HCO_3^-} \end{bmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} OH^- \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} CO_3^{2^-} \end{bmatrix} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} CO_2(aq) \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} H_2CO_3 \end{bmatrix} \end{pmatrix}$$
(1.2-43)

La relation (1.2-38) donnant le taux de variation des concentrations totales thermodynamiques en composants s'écrit alors pour l'exemple considéré :

$$\frac{d\left[T_{HCO_{3}^{-}}\right]}{dt} = -\left(\frac{d\left[CO_{2}\left(aq\right)\right]}{dt} + \frac{d\left[H_{2}CO_{3}\right]}{dt}\right)$$

$$\frac{d\left[T_{H^{+}}\right]}{dt} = -\left(\frac{d\left[CO_{2}\left(aq\right)\right]}{dt} + \frac{d\left[H_{2}CO_{3}\right]}{dt}\right)$$
(1.2-44)

#### 1.2.2.4.3 Phénomènes radioactifs

Si l'on considère les phénomènes radioactifs, le taux de variation des quantités totales en composants en questions **Tot** n'est pas nul. Ainsi, pour un composant  $Tot_j$  radioactif dans un système fermé, on écrit la relation (1.2-45) où  $Tot_{père}$  est l'élément père dans la chaîne de filiation radioactive. Les constantes de cinétique radioactive sont notées kr.

$$\frac{d\left[Tot_{j}\right]}{dt} = kr_{p\dot{e}re} \cdot \left[Tot_{p\dot{e}re}\right] - kr_{j}\left[Tot_{j}\right]$$
(1.2-45)

La matrice des constantes radioactives **Kr** est alors définie de telle sorte que l'on puisse réécrire les relations (1.2-45) sous la forme matricielle (1.2-46) :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{Tot}] = -\mathbf{Kr}^T \cdot [\mathbf{Tot}]$$
(1.2-46)

En injectant les relations (1.2-34) et (1.2-36) dans l'équation (1.2-46), on obtient (1.2-47) :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{L}[\mathbf{C}\mathbf{c}]) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot ([\mathbf{T}] + \mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot [\mathbf{C}\mathbf{c}])$$
(1.2-47)

Lors de la modélisation des phénomènes cinétiques, il n'est pas nécessaire de distinguer les phénomènes radioactifs des autres. L'écriture des lois de vitesse cinétique (1.2-34) en incluant les phénomènes radioactifs donne (1.2-48), où  $P_R$  et  $L_R$  désignent les termes de production et de disparition incluant les phénomènes cinétiques et radioactifs.

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{C}\mathbf{c}]_{R} = \mathbf{P}_{R} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) - \mathbf{L}_{R} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{C}\mathbf{c}]$$
(1.2-48)

La relation (1.2-47) peut alors se simplifier sous la forme (1.2-49) ou (1.2-50):

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot (\mathbf{P}_{R}(\mathbf{C}\mathbf{c},\mathbf{C}) - \mathbf{L}_{R}(\mathbf{C}\mathbf{c},\mathbf{C}) \cdot [\mathbf{C}\mathbf{c}]) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.2-49)

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c})_{R} - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.2-50)

#### 1.2.2.4.4 Généralisation

Pour un système thermodynamique, sa composition est entièrement déterminée par la donnée des quantités thermodynamiques totales en chaque composant. Les équations (1.2-50), (1.2-34) et (1.2-18) constituent alors un système différentiel et algébrique décrivant l'évolution du système chimique au cours du temps. SPECY-NETIC a été développé pour calculer l'évolution des concentrations des espèces chimiques d'un système au cours du temps, en résolvant ce système d'équations différentielles et algébriques. Les indices  $_R$  indiquant les phénomènes radioactifs sont omis, ces phénomènes étant traités de la même façon que les phénomènes cinétiques.

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}(\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.2-50)

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) = \mathbf{P} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{L} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-34)

L'équilibre thermodynamique est représenté par la relation (1.2-18) ou par (1.2-21) et (1.2-22):

$$[\mathbf{C}] = f_{eq}[\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

$$[\mathbf{Td}] = f_d[\mathbf{T}] \tag{1.2-21}$$

$$[\mathbf{T}f] = f_f[\mathbf{T}] \tag{1.2-22}$$

Dans certains domaines environnementaux (stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie par exemple), il est important de pouvoir traiter les espèces radioactives de la même façon que les espèces thermodynamiques. En effet, les temps de demi-vie de certaines espèces radioactives sont particulièrement longs, permettant de considérer que les réactions de spéciation de ces éléments sont instantanées. De plus, ces réactions de spéciation, prépondérantes pour déterminer la mobilité des éléments radioactifs, sont nombreuses, et très rapides d'un point de vue cinétique. Ainsi, la prise en compte de ces réactions de spéciation par un modèle cinétique demandera un temps de calcul énorme. L'association des phénomènes radioactifs et de l'équilibre thermodynamique instantané offre alors une réduction du temps de calcul.

# **1.3 RECHERCHE DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

La formulation mathématique des systèmes chimiques à l'équilibre thermodynamique conduit à écrire ceux-ci sous forme de systèmes algébriques non linéaires. Le calcul des concentrations de toutes les espèces chimiques à l'équilibre consiste alors à résoudre ce système algébrique non linéaire. Devant l'impossibilité de mettre en œuvre une résolution directe dans le cas général, il est nécessaire de faire appel à des méthodes itératives. Dans le but de résoudre les équations du transport réactif, il est impératif que le code utilisé pour calculer l'équilibre thermodynamique, SPECY, soit capable de supporter des conditions extrêmes. SPECY sera intensivement sollicité, car par le biais de la discrétisation spatiale du domaine, il est nécessaire de calculer au moins un équilibre thermodynamique par maille et par pas de temps pour la résolution d'un problème de transport réactif. De plus, SPECY sera appelé à résoudre des systèmes algébriques très mal conditionnés, car juxtaposant des concentrations importantes à des concentrations très faibles, des constantes d'équilibres thermodynamiques variant sur plusieurs ordres de grandeurs et des coefficients stœchiométriques parfois importants et non entiers. En présence de fronts de concentration raides, les concentrations utilisées pour initier le calcul thermodynamique, les concentrations au pas de temps précédent, seront parfois très loin des concentrations à l'équilibre. Enfin, comme toute erreur dans le calcul de l'équilibre thermodynamique local, dans une maille et à un pas de temps donné, sera propagée dans le domaine durant toute la simulation sans possibilité de contrôle, il est impératif que l'équilibre thermodynamique proposé par SPECY soit le plus précis possible. En conséquence, le code développé, SPECY, devra répondre à un triple critère de précision, rapidité et robustesse.

# **1.3.1 Systeme Algebrique**

# 1.3.1.1 FORMULATION PAR TABLEAU DES EQUILIBRES

# 1.3.1.1.1 Fonction Objectif

La recherche de la solution correspondant l'équilibre thermodynamique fait appel à des techniques mathématiques adaptées à la résolution de systèmes d'équations algébriques non linéaires. En effet, cette recherche revient à résolutre le système non linéaire (1.2-17) exprimant le respect du bilan de masse.

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{b_{i,j}}{\gamma_i} \cdot K_i \cdot \prod_{m=1}^{Nx} (\gamma_m \cdot [X_m])^{a_{i,m}}$$
(1.2-17)

La fonction objectif Y est définie comme étant le vecteur des Nx fonctions  $Y_j$ .

$$Y_{j} = -\left[T_{j}\right] + \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \prod_{m=1}^{Nx} \left(\gamma_{m} \left[X_{m}\right]\right)^{a_{i,m}}$$
(1.3-1)

## 1.3.1.1.2 Critère de Convergence

L'approche consistant à annuler toutes les composantes de la fonction objectif *Y* n'est pas applicable numériquement. En effet, d'un point de vue numérique, la valeur zéro n'est définie qu'à la précision de représentation des nombres (environ  $10^{-15}$  dans notre cas). La résolution informatique du problème impose donc une résolution approchée à  $\varepsilon$  près du problème. Partant de ce principe, il apparaît rapidement que l'exactitude de cette résolution approchée dépendra fortement des ordres de grandeur relatif de  $\varepsilon$  et de  $[T_j]$ . Afin de résoudre le système avec une précision équivalente pour les éléments majeurs et pour les éléments traces, la fonction  $W_i$  est définie par (Westall, 1979) :

$$W_{j} = \left\| \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix} \right\| + \sum_{i=1}^{Nc} \left| b_{i,j} \right| \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \prod_{m=1}^{Nx} \left( \gamma_{m} \begin{bmatrix} X_{m} \end{bmatrix} \right)^{a_{i,m}}$$
(1.3-2)

 $W_j$  apparaît comme le double de la concentration totale en composant  $X_j$  présente dans le système. Le critère de convergence utilisé pour la résolution est alors défini comme le rapport de  $Y_j$  sur  $W_j$ :

$$CV_{j} = \frac{\left|Y_{j}\right|}{W_{j}} = \frac{\left|-\left[T_{j}\right] + \sum_{i} b_{i,j} \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \prod_{k} (\gamma_{k} [X_{k}])^{a_{i,k}}\right|}{\left[\left[T_{j}\right]\right] + \sum_{i} \left|b_{i,j}\right| \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \prod_{k} (\gamma_{k} [X_{k}])^{a_{i,k}}}$$

$$(1.3-3)$$

On considère alors que le système Y = 0 est résolu à  $\varepsilon$  près lorsque le vecteur des  $[X_j]$  qui vérifie (1.3-4) est connu :

$$Max(CV_j) < \varepsilon \tag{1.3-4}$$

## **1.3.1.2 FORMULATION PAR AVANCEMENT DE REACTION**

Proposée par Jauzein (1988) et Jauzein *et al.* (1989), cette formulation des équilibres thermodynamiques issue du génie des procédés est utilisée dans le code IMPACT.

## 1.3.1.2.1 Fonction Objectif

Le système chimique est écrit comme un ensemble de réactions faisant intervenir l'ensemble des espèces. Afin d'obtenir un système mathématique libre et générateur, il faut que la différence entre le nombre d'espèces (Nc) et le nombre de réactions (Nr) soit égale à la variance du système. Bien que le concept de réaction ainsi que sa formulation mathématique soient très proches de ceux relatifs aux composants, il convient de garder présent à l'esprit que les matrices stœchiométriques ne sont pas identiques.

$$Y_{j} = \log K_{j} - \sum_{i=1}^{Nc} a_{i,j} \cdot \left( \log(\gamma_{i}) + \log\left( \left[ C_{i}^{0} \right] + \sum_{m=1}^{Nr} b_{i,m} \cdot [\xi_{m}] \right) \right)$$
(1.3-5)

Le vecteur des avancements de réaction  $[\xi]$  constitue les inconnues du système (1.3-5),  $[C_i^0]$  sont les concentrations initiales, connues, de chaque espèce. Cette formulation impose le respect de la conservation de la matière par le biais du concept d'avancement de réaction, et conduit à annuler les erreurs sur la loi d'action de masse.

## 1.3.1.2.2 Critère de Convergence

La fonction objectif Y constitue une mesure de l'erreur commise sur le respect de la loi d'action de masse. Le critère de convergence (1.3-6) en est déduit.

$$Max |Y_j| \le \varepsilon \tag{1.3-6}$$

Cependant, ce critère présente l'inconvénient de rechercher à imposer avec une même précision les lois d'action de masse faisant intervenir des constantes d'équilibres proches de zéro et celles faisant intervenir des constantes d'équilibre extrêmes (de moins 100 à plus 100 par exemple).

# **1.3.2 EXISTENCE ET UNICITE**

# 1.3.2.1 EXISTENCE

L'équation (1.2-17) représente un système de Nx équations algébriques non linéaires à Nx inconnues. Pour un système quelconque de ce type, l'existence et l'unicité de la solution ne sont pas assurées. Dans notre cas, en considérant que le problème est *bien posé*, la solution physique réelle nous assure de l'existence d'au moins une solution mathématique dans  $\mathbb{R}^{Nx}$ .

# **1.3.2.2 SOLUTION EXACTE**

On peut restreindre l'espace des solutions par quelques considérations simples : (*i*) les concentrations sont toujours positives ou nulles ; (*ii*) les concentrations sont limitées par la concentration totale contenue dans le système. A l'intérieur de cet intervalle chimiquement autorisé (1.3-7), l'équation (1.2-17) (Othmer, 1976, Weltin, 1990, 1995, Glaister, 1992) admet une solution unique.

$$0 < \left[ X_{j} \right] < \left[ T_{j} \right] \tag{1.3-7}$$

# **1.3.2.3 SOLUTION APPROCHEE**

La résolution approchée à  $\varepsilon$  près de (1.2-17) pose le problème de l'unicité de la solution sous une autre forme. Etant donné qu'il s'agit d'une solution approchée, la solution ne sera plus unique, mais l'existence d'une unique solution exacte nous assure que, pour  $\varepsilon$  suffisamment petit, l'ensemble des solutions approchées forment une boule contenant la solution exacte. Actuellement, il semble que  $\varepsilon = 10^{-9}$  pour les critères (1.3-3) ou (1.3-10) soit une valeur de  $\varepsilon$ suffisamment petite pour assurer que la solution approchée et la solution exacte soient très proches. Cependant, il n'existe à notre connaissance aucune garantie permettant d'affirmer qu'une valeur de  $\varepsilon$  conduit à la superposition de la solution approchée et de la solution exacte.

# **1.3.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

De nombreux auteurs ont développé des codes de calcul de spéciation thermodynamique. Pour résoudre un système d'équations algébriques non linéaires, il existe différentes méthodes numériques. Morin (1985) propose de les classer en méthodes *nécessitant la résolution répétitive d'équations* et *nécessitant la résolution d'équations matricielles*. Après un étude bibliographique plus exhaustive, il et possible de suivre un classement plus mathématique, qui élargit celui de Morin (1985). Les *méthodes d'ordre zéro* font appel à l'équation (1.2-17) seule. Les *méthodes d'ordre un* font appel aux dérivées de cette équation, et les *méthodes d'ordre deux* font appel aux dérivées secondes. Ces méthodes seront présentées dans le cas d'un système idéal. Les coefficients d'activité égaux à 1 seront donc omis.

# 1.3.3.1 CRITERE DE CONVERGENCE

Dans la littérature, différents critères de convergence sont utilisés, avec différentes valeurs de convergence. Certains sont basés sur l'avancement de la procédure de recherche, d'autres sur l'erreur commise sur le bilan de masse. Depuis, les premiers travaux, on constate un abaissement progressif des limites de convergence suivant ainsi l'augmentation des capacités de calcul ( $\epsilon = 10^{-6}$  pour SALT, Walter et Wolery, 1975, ou pour MICROQL, Westall, 1979, et  $\epsilon = 10^{-9}$  pour CHESS, van der Lee, 1997, et PHREEQC, Parkhurst et Appelo, 1999)

# 1.3.3.1.1 Critères sur l'Avancement de la Procédure

Walter et Wolery (1975) avec le code SALT, Wigley (1977) avec le code WATSPEC, ainsi que Morin (1985) proposent des critères de convergence basés sur l'avancement de la procédure de recherche entre les itérations k et k + 1. Ces critères sont construits sur l'hypothèse que loin de la solution, le pas d'avancement de la procédure de recherche est grand, et que ce pas tend vers zéro à proximité de la solution.  $\varepsilon$  est généralement proche de  $10^{-6}$  (Walter et Wolery 1975, Wigley 1977).

$$Max(CV_{j}) = Max \left| \frac{\left[ X_{j}^{k+1} \right] - \left[ X_{j}^{k} \right]}{\left[ X_{j}^{k+1} \right]} \right| < \varepsilon$$

$$(1.3-8)$$

Les critères de convergence bâtis sur ce principe ne permettent pas de rejeter une solution erronée si elle correspond à un minimum local de la fonction objectif. Il est vrai que les méthodes numériques utilisées par Walter et Wolery (1975), méthode des Séquences Monotones, ou Wigley (1977), méthode des Fractions Continues, ne sont pas sensibles aux problèmes générés par l'existence de minima locaux. Cependant, si la méthode numérique utilisée ne s'approche que très lentement de la solution, il est possible qu'un tel critère de convergence interrompe la procédure et produise un résultat éloigné de la réponse exacte.

## 1.3.3.1.2 Critères sur l'Erreur du Bilan de Masse

Pour certaines méthodes d'optimisation comme celle du Simplex, Brassard et Bodurtha (2000) utilisent la somme quadratique des fonctions objectifs  $Y_j$  comme critère de convergence (1.3-9) avec  $\varepsilon = 10^{-16.6}$ .

$$\|Y\| = \sum_{j=1}^{N_x} (Y_j)^2 = \sum_{j=1}^{N_x} \left( - \left[T_j\right] + \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} K_i \cdot \prod_{m=1}^{N_x} \left[X_m\right]^{a_{i,m}} \right)^2 < \varepsilon$$
(1.3-9)

Un tel critère de convergence présente l'inconvénient de mélanger les informations relatives aux différents composants. De ce fait, ce critère ne conduira pas à la même précision pour le cas d'un problème où il y a peu de composants (précision faible) que dans celui où il y en a de nombreux (précision forte). La même précision relative diffèrera également entre un composant très concentré (précision forte) et un composant à l'état de trace (précision faible).

Les codes CHESS (van der Lee, 1997) et PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) utilisent le critère de convergence (1.3-10) avec  $\varepsilon$  compris entre 10<sup>-7</sup> et 10<sup>-12</sup>.

$$Max(CV_{j}) = Max \left| 1 - \frac{\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} K_{i} \cdot \prod_{m=1}^{Nx} [X_{m}]^{a_{i,m}}}{[T_{j}]} \right| < \varepsilon$$

$$(1.3-10)$$

Cette formulation permet d'assurer une précision relative de convergence équivalente pour tous les composants, qu'il s'agisse de composants présents en grande quantité où à l'état de trace. Mais les composants dont la concentration totale  $[T_j]$  est nulle génèrent un problème (ceci est souvent le cas pour  $H^+$  ou  $e^-$ , voir Tableau 1.3-5). En effet, le critère de convergence n'est pas défini dans ce cas. Il est possible de surmonter ce problème en remplaçant dans ce cas précis  $[T_j]$  par une valeur préétablie, mais l'équivalence de la précision relative de convergence entre les composants n'est plus assurée.

Westall (1979, code MICROQL) utilise le critère (1.3-3) et (1.3-4) avec  $\varepsilon = 10^{-6}$ . Ce critère de convergence permet de bénéficier des avantages du critère (1.3-10) tout en assurant un traitement rigoureux aux composants dont la concentration totale  $[T_j]$  est nulle. En effet, le terme  $W_j$  donne une mesure de la quantité totale en composant, ne dépendant pas totalement

du terme  $[T_j]$  par l'intermédiaire de la somme  $\sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} K_i \cdot \prod_{m=1}^{N_x} [X_m]^{a_{i,m}}$  et ne dépendant pas trop de l'évolution des calculs par l'intermédiaire du terme  $[T_j]$  qui est constant.

L'accroissement des moyens de calcul nous permet de choisir  $\varepsilon = 10^{-9}$  pour cette étude.

## 1.3.3.1.3 Importance de la valeur de convergence

Une valeur de convergence *suffisamment petite* permet à la fois d'assurer une précision de calcul suffisante et d'éliminer les risques de convergence vers un minimum local (Figure 1.3-1).







Comme nous n'avons aucune connaissance sur la régularité de la fonction objectif, nous ne pouvons pas connaître la valeur de la fonction objectif au minimum local. Nous ne pouvons donc pas, à priori, donner une valeur de  $\varepsilon$  qui nous assurerait que la convergence est obtenue vers la solution exacte. Il est donc préférable de choisir  $\varepsilon$  le plus petit possible. Cependant, il semble peu cohérent de prendre des valeurs inférieures à 10<sup>-12</sup> car l'incertitude générée par la représentation informatique des nombres deviendrait alors sensible.

# 1.3.3.2 METHODES D'ORDRE ZERO

En règle générale, ce sont des méthodes qui convergent lentement, qui demandent souvent de nombreux calculs intermédiaires, mais qui sont pour la plupart très stables. Ces méthodes sont peu utilisées dans les codes de calcul de spéciation à l'équilibre.

# 1.3.3.2.1 Méthode du Simplex

Proposée par Nedler et Mead (1965) pour la résolution des systèmes non linéaires, la méthode du Simplex est adaptée par Wood (1993) au problème du calcul des équilibres thermodynamiques. Weltin (1995) et Brassard et Bodurtha (2000) proposent cette méthode comme une alternative aux méthodes d'ordre un. Souvent considérée comme très robuste (Brassard et Bodurtha, 2000, Parkhurst et Appelo, 1999) elle permettrait de calculer l'équilibre thermodynamique dans des conditions très complexes.

Pour résoudre un système algébrique de Nx dimensions, la méthode du Simplex consiste à construire un ensemble de Nx+1 vecteurs [X] choisis dans l'espace des solutions. On obtient alors Nx + 1 valeurs du critère de convergence  $Max(CV_j)$  (1.3-9). Ceci permet de classer les Nx + 1 points [X] du plus proche de la solution au plus lointain. La méthode du Simplex consiste alors, par déplacement du point le plus lointain, à se rapprocher de la solution. Quatre déplacements sont autorisés : réflexion, expansion, contraction et effondrement.



Figure 1.3-2 : Déplacements du Simplex pour un problème à 2 dimensions.

En trait continu, le Simplex initial dont **P** est le point le plus proche de la solution, **L** le plus loin, **A** représente les autres points.

L est déplacé, premièrement par réflexion **R**, puis par expansion **E**, et par contraction **C**. Si l'une de ces opérations donne un meilleur résultat que **P** (**R** par exemple), le nouveau Simplex est défini par **R**,**P**,**A**. Sinon, le Simplex est modifié par effondrement autour de **P** pour donner **P**, **eff**, **eff**' (d'après Wood 1993)

Notons  $[X^{(m)}]$  les Nx + 1 vecteurs des concentrations en composants formant le simplex initial.  $[X^{(P)}]$  est le point le plus proche de la solution,  $[X^{(L)}]$  le point le plus loin. Le centre des Nx points du Simplex privé de  $[X^{(L)}]$  est définit par  $[\overline{X}]$ :

$$\begin{bmatrix} \overline{X} \end{bmatrix} = \frac{1}{Nx} \sum_{\substack{m=1\\m \neq L}}^{Nx+1} \begin{bmatrix} X^{(m)} \end{bmatrix}$$
(1.3-11)

Les différents déplacements du Simplex s'écrivent alors ainsi (voir Figure 1.3-2) :

Réflexion

Le coefficient de réflexion *r* est toujours positif, nous le prenons égal à 1.

$$X^{(New)} = (1+r) \cdot \overline{X} - r \cdot X^{(L)}$$

$$(1.3-12)$$

Le calcul des Nx fonctions objectif (1.3-1) pour  $[X^{(New)}]$  permet de classer  $[X^{(New)}]$  par rapport aux autres points du Simplex en fonction de la valeur du critère de convergence  $Max(CV_{New})$ (1.3-9).

Si  $[X^{(New)}]$  est plus proche de la solution que  $[X^{(L)}]$  mais plus loin que  $[X^{(P)}]$  (1.3-13), le point  $[X^{(L)}]$  est abandonné et la procédure de recherche recommence avec le nouveau simplex constitué des points  $[X^{(P)}], \dots [X^{(New)}]$ .

$$Max(CV_{P}) < Max(CV_{New}) < Max(CV_{L})$$
(1.3-13)
#### Expansion

Si  $[X^{(New)}]$  est plus proche de la solution que  $[X^{(P)}]$ ,  $[X^{(L)}]$  est abandonné au profit de  $[X^{(New)}]$  et un déplacement de  $[X^{(New)}]$  par expansion est tenté sur ce nouveau simplex.

$$\left[X^{(New')}\right] = (1+e) \cdot \left[X^{(New)}\right] - e \cdot \left[\overline{X}\right]$$
(1.3-14)

Si  $[X^{(New')}]$  est meilleur que  $[X^{(New)}]$ , la procédure de recherche recommence avec un nouveau simplex construit en remplaçant  $[X^{(L)}]$  par  $[X^{(New')}]$ ; sinon, la procédure recommence avec un nouveau simplex construit en remplaçant  $[X^{(L)}]$  par  $[X^{(New)}]$ .

Si  $[X^{(New)}]$  est plus éloigné de la solution que  $[X^{(L)}]$ , le déplacement par réflexion est abandonné et un déplacement par expansion est tenté sur le simplex initial.

#### Contraction

Le coefficient de contraction, c, est compris entre 0 et 1. On prendra c = 0.5.

$$\left[X^{(New)}\right] = c \cdot \left[X^{(L)}\right] + (1-c) \cdot \left[\overline{X}\right]$$
(1.3-15)

Si aucune meilleure solution n'est obtenue par déplacement de  $[X^{(L)}]$ , le simplex est déplacé par effondrement.

#### Effondrement

Tous les points  $[X^{(m)}]$  du simplex sont simultanément déplacés vers le meilleur point,  $[X^{(P)}]$ . *ef*, le coefficient d'effondrement, est compris entre 0 et 1. On prendra *ef* = 0.5.

$$\left[X^{(m,New)}\right] = ef \cdot \left[X^{(m)}\right] + (1 - ef) \cdot \left[X^{(P)}\right]$$
(1.3-16)

Sans calculer la pente de la fonction objectif, la méthode du Simplex reste néanmoins dépendante de celle-ci puisqu'elle se déplace en allant toujours vers les points les plus bas. De ce fait, cette méthode reste sensible aux problèmes induits par l'existence possible de minima locaux ou de zones à pente nulle ou très faible.

#### 1.3.3.2.2 Méthode de la Sécante

Utilisée par Ingri *et al.* (1967) pour le code HALTAFALL et par Morin (1985), la méthode de la Sécante est construite sur l'hypothèse que la fonction objectif peut être approchée par une fonction linéaire sur un intervalle donné. Pour commencer la recherche, il convient en premier lieu d'encadrer la solution par deux point ( $[X^{initial}]$  et  $[X^0]$ ). Il est alors possible de déterminer le point d'intersection ( $X^1$ ) entre la droite passant par ( $[X^{initial}]$  et  $[X^0]$  et le plan Y = 0. Comme indiqué sur la Figure 1.3-3, le point  $[X^1]$  est plus proche que  $[X^0]$  de la solution.

L'adaptation de la méthode de la Sécante aux cas multi-dimensionnels se fait selon la technique itérative présentée par la Figure 1.3-4.



Figure 1.3-3 : Méthode de la Sécante.

La suite des points  $[X^0]$ ,  $[X^1]$ ,  $[X^2]$  tend vers la solution. Ici le point  $[X^{initial}]$  reste immobile, mais de nombreuses variantes existent.



Figure 1.3-4 : Illustration de l'enchaînement des séquences d'optimisation monodimensionnelles pour la résolution d'un problème bi-dimensionnel.

La procédure de recherche commence au point A. De A à B, optimisation selon  $[X_1]$  avec  $[X_2] = [X_2(A)]$ constant. De B à C, optimisation selon  $[X_2]$  avec  $[X_1] = [X_1(B)]$  constant. De C à D, optimisation selon  $[X_1]$ avec  $[X_2] = [X_2(C)]$  constant. En D, la convergence est obtenue.

## 1.3.3.2.3 Méthode des Fractions Continues

Utilisée par le code WATSPEC (Wigley, 1977), présentée par Morin (1985), la méthode des Fractions Continues permet le calcul des équilibres thermodynamiques s'ils sont écrits de façon adaptée. Une variante est également utilisée pour le code PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) pour pré-conditionner le calcul sur les composants majeurs du système.

La fonction Y([X]) n'a qu'un seul zéro sur l'intervalle chimiquement autorisé. Ainsi, si l'on s'intéresse à la fonction  $Y_j$  et que l'on fixe les concentrations en composant  $[X_m]$  (*m* différent

de *j*), alors la fonction  $Y_j([X_j])$  est négative pour  $[X_j]$  nul et positive si  $[X_j]$  est maximal. En conséquence, il est possible de savoir si  $[X_j]$  est inférieur à la solution ( $Y_j$  négatif) ou supérieur à la solution ( $Y_j$  positif). Wigley (1977) propose alors la méthode des fractions continues pour rechercher la solution :

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \cdot \frac{\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}}{\sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i}^{k} \end{bmatrix}}$$
(1.3-17)

Parkhurst et Appelo (1999) utilisent la relation suivante :

$$\ln\left[X_{j}^{k+1}\right] = \ln\left[X_{j}^{k}\right] + w \cdot \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,j} \cdot \left[C_{i}^{k}\right]}{\left[T_{j}\right]}\right)$$
(1.3-18)

où la valeur de w dépend de la valeur du quotient :

si 
$$\frac{\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \left[C_i^k\right]}{\left[T_j\right]} > 1.5 \text{ alors } w = 1,0$$
(1.3-19)
si 
$$\frac{\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \left[C_i^k\right]}{\left[T_j\right]} < 10^{-5} \text{ alors } w = 0,3$$

Comme Parkhurst et Appelo (1999) utilisent cette méthode comme pré-conditionnement, aucune valeur de w n'est prévue à proximité de la solution. De plus, ces auteurs précisent que cette méthode n'est pas appliquée aux composants hydrogène et oxygène. En effet, ces composants présentent très fréquemment des quantités totales non strictement positives (Tableau 1.3-1 ou Tableau 1.3-4). Dans ces conditions, les relations (1.3-17) ou (1.3-18) ne permettent pas d'obtenir de résultats corrects si  $[T_j]$  n'est pas strictement positif.

La méthode des Fractions Continues peut conduire à des concentrations négatives s'il existe des coefficients stœchiométriques négatifs. Wigley (1977) évite ce problème en écrivant les matrices stœchiométriques de telle sorte que les concentrations totales et les coefficients stœchiométriques soient toujours positifs (Tableau 1.3-2). Ceci restreint bien entendu la liberté d'écriture des phénomènes chimiques. En comparant les Tableau 1.3-1 et Tableau 1.3-2, on constate que la méthode des Fractions Continues nécessite l'utilisation d'un composant et d'une espèce supplémentaire par rapport à la formulation utilisée par les autres méthodes. Ceci a pour conséquence de rallonger le temps de calcul. De plus, pour calculer la spéciation d'un système chimique, le code WATSPEC (Wigley 1977) nécessite entre autre information supplémentaire la connaissance préalable du pH. Il n'est donc pas possible d'effectuer des simulations sans effectuer de mesure de pH par la méthode des Fractions

Continues. Ceci interdit l'utilisation de cette méthode pour la modélisation du transport réactif.

## Tableau 1.3-1 : Tableau des équilibres pour l'acide carbonique dans l'eau. (d'après Sigg *et al.* 2000).

	$H^+$	$H_2CO_3^*$	$\log(K)$
$H^+$	1	0	0
$OH^-$	-1	0	-14
$H_2CO_3^*$	0	1	0
$HCO_3^-$	-1	1	-6,3
$CO_{3}^{2-}$	-2	1	-16,6
Total Solution	$0 \\ pH = 4,65$	1 mM 9,78 10 <sup>-4</sup> M	

Tableau 1.3-2 : Tableau des équilibres pour l'acide carbonique adapté à la méthode des Fractions Continues.

(Constantes et coefficients d'après Sigg et al. 2000, Tableau d'après Wigley 1977).

	$H^+$	$OH^-$	$CO_{3}^{2-}$	$\log(K)$
$H^+$	1	0	0	0
$OH^-$	0	1	0	0
$H_2O$	1	1	0	15,74
$H_2CO_3^*$	2	0	1	16,6
$HCO_3^-$	1	1	1	10,3
$CO_{3}^{2-}$	0	0	1	0
Total Solution	55,502  M pH = 4,65	55,5 M 4,52 10 <sup>-10</sup> M	1 mM 5,01 10 <sup>-11</sup> M	

Les limitations de la méthode des Fractions Continues peuvent être expliquées en étudiant les fondements mathématiques de l'équation (1.3-17) tels que présentés par Wigley (1977). La conservation de la matière pour le composant  $X_j$  peut s'écrire en distinguant une espèce  $C_{i0}$  pour laquelle le coefficient stœchiométrique  $b_{i0,j}$  est non nul. Wigley (1977) choisit  $C_{i0}$  comme étant le composant  $X_j$ . Par la mise en facteur de  $[T_j]$  dans le membre droit, on obtient l'équation (1.3-20).

$$b_{i0,j} \cdot [C_{i0}] = \left[T_j\right] \cdot \left(1 - \sum_{\substack{i=1\\i \neq i0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \frac{[C_i]}{[T_j]}\right)$$
(1.3-20)

Cette factorisation n'est possible que si  $[T_j]$  est non nul. De ce fait, la méthode des Fractions Continues ne peut prendre en compte des composants pour lesquels  $[T_j]$  est nul.

Par développement limité à l'ordre un, on passe de la relation (1.3-20) à la relation (1.3-21).

$$b_{i0,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i0} \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix}}{1 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq i0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \frac{\begin{bmatrix} C_i \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix}}}$$
(1.3-21)

L'erreur introduite par ce développement est faible si  $\sum_{\substack{i=1\\i\neq i0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \frac{[C_i]}{[T_j]}$  est *petit*. Or si à

l'équilibre  $C_{i0}$  n'est présent que sous forme de traces, alors la somme est égale à 1. L'erreur introduite par le développement limité est importante.

Wigley (1977) introduit alors la condition initiale de l'algorithme : à l'itération 0, la concentration en composant  $[X_j]$  est égale à  $[T_j]$ . Il vient, avec le formalisme plus général adopté ici :

$$b_{i0,j} \cdot \left[ C_{i0}^{0} \right] = \left[ T_{j} \right]$$
(1.3-22)

En introduisant cette condition de départ (1.3-22) dans l'équation (1.3-21), la valeur de  $[C_{i0}]$  à l'itéré 1 est obtenue par (1.3-23) :

 $b_{i0,j} \cdot \left[ C_{i0}^{1} \right] = \frac{\left[ T_{j} \right]}{1 + \sum_{\substack{i=1\\i \neq i0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \frac{\left[ C_{i}^{0} \right]}{b_{i0,j} \cdot \left[ C_{i0}^{0} \right]}}$ (1.3-23)

Ceci se simplifie pour faire apparaître la relation (1.3-24), identique à la relation (1.3-17) donnée par Wigley (1977) si l'espèce  $C_{i0}$  est le composant  $X_j$ :

$$\begin{bmatrix} C_{i0}^{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{i0}^{0} \end{bmatrix} \cdot \frac{\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}}{\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i}^{0} \end{bmatrix}}$$
(1.3-24)

On obtient une relation plus générale en écrivant les lois d'action de masse pour la formation de l'espèce  $C_{i0}$  à l'itéré 0 : (1.3-25) et à l'itéré 1 : (1.3-26).

$$\left\{C_{i0}^{0}\right\} = K_{i0} \cdot \prod_{m=1}^{Nx} \left\{X_{m}^{0}\right\}^{a_{i0,m}}$$
(1.3-25)

$$\left\{C_{i0}^{1}\right\} = K_{i0} \cdot \prod_{\substack{m=1\\m \neq j}}^{Nx} \left\{X_{m}^{0}\right\}^{a_{i0,m}} \cdot \left\{X_{j}^{1}\right\}^{a_{i0,j}}$$
(1.3-26)

En introduisant les lois d'action de masse (1.3-25) et (1.3-26) dans l'équation (1.3-24), la relation (1.3-27) qui donne la valeur de  $[X_i]$  à l'itération 1 est obtenue après simplification.

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{j}^{0} \end{bmatrix} \cdot \left( \frac{\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}}{\sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i}^{0} \end{bmatrix}} \right)^{1/a_{i0,j}}$$
(1.3-27)

Cette relation est généralisée à toute itération k. La formule (1.3-28) constitue donc une expression plus générale de la méthode des Fractions Continues.

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \cdot \left( \frac{\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}}{\sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i}^{k} \end{bmatrix}} \right)^{1/a_{i0,j}}$$
(1.3-28)

Du fait de la généralisation de l'équation (1.3-27) à toute itération, l'hypothèse de départ (1.3-22) est également généralisée à toutes les itérations. Or si cette hypothèse est légitime à la première itération, elle est erronée pour toute autre itération. Ceci est également responsable des limitations de la méthode des Fractions Continues.

#### 1.3.3.2.4 Méthode des Séquences Monotones

Il s'agit en fait d'une méthode très proche de la méthode des Fractions Continues. Elle est proposée par Walters et Wolery (1975) pour le programme SALT. Cette méthode consiste en deux méthodes des Fractions Continues, l'une partant d'une valeur surestimée de la solution, l'autre d'une valeur sous-estimée. Cette méthode est donc soumise aux mêmes contraintes que la méthode des Fractions Continues.

# 1.3.3.3 METHODES D'ORDRE UN

La recherche des concentrations des espèces chimiques à l'équilibre thermodynamique constitue un domaine original du point de vue mathématique. En effet, il n'est d'ordinaire pas possible de calculer analytiquement les dérivées premières et secondes (matrices jacobiennes et hessiennes) de la fonction objectif. De ce fait, il n'est (parfois) pas intéressant de réactualiser l'une ou l'autre de ces deux matrices à chaque itération. Dans le cas qui nous intéresse, le calcul analytique du Jacobien et du Hessien est relativement simple. Ceci rend inutiles certaines techniques d'approximation de ces matrices.

# 1.3.3.3.1 Méthode de Newton-Raphson

La méthode de Newton-Raphson est la méthode la plus largement utilisée par la résolution des problèmes de spéciation. Les codes MICROQL (Westall, 1979), CHESS (van der Lee, 1997), PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) utilisent cette méthode. Elle est également utilisée par Reed (1982), Morin (1985), Brassard et Bodurtha (2000).

La résolution de (1.2-17) par la méthode de Newton-Raphson est basée sur le principe suivant (Westall 1976). A l'itération courante k, le Jacobien  $\mathbb{Z}^k$ ,

$$Z^{k}_{j,m} = \frac{\partial Y_{j}^{k}}{\partial \left[X_{m}^{k}\right]}$$
(1.3-29)

peut être calculé de deux manières :

(*i*) Un calcul analytique fournit les  $Nx^*Nx$  valeurs de  $\mathbb{Z}^k$ :

$$Z^{k}{}_{j,m} = \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot a_{i,m} \frac{\left[C_{i}^{k}\right]}{\left[X_{m}^{k}\right]}$$
(1.3-30)

(*ii*) L'approximation à l'ordre 1 de l'équation (1.3-29) donne la relation (1.3-31). Le pas d'avancement  $\Delta \mathbf{X}^k$  de la méthode (1.3-32) est obtenu en imposant que les fonctions objectif  $\mathbf{Y}^{k+1}$  dans (1.3-31) soient nulles à l'itération k + 1.

$$\mathbf{Z}^{k} = \frac{\mathbf{Y}^{k+1} - \mathbf{Y}^{k}}{\Delta \mathbf{X}^{k}}$$
(1.3-31)

$$\Delta \mathbf{X}^{k} = -\left(\mathbf{Z}^{k}\right)^{-1} \cdot \mathbf{Y}^{k}$$
(1.3-32)

Ceci donne la valeur des concentrations en composant à l'itération suivante :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{X}^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}^k \end{bmatrix} + \Delta \mathbf{X}^k$$
(1.3-33)

La méthode de Newton-Raphson converge rapidement (convergence quadratique au voisinage de la solution). Cependant, Reed (1982) souligne que la méthode de Newton-Raphson diverge dans le cas où le jacobien est singulier, ou quasi-singulier. Il est également largement reconnu que cette méthode peut ne pas converger dans certains cas, notamment si les valeurs initiales utilisées sont loin de la solution.

## 1.3.3.3.2 Polishing Factor

Pour augmenter la robustesse de la méthode de Newton-Raphson, van der Lee (1997) introduit dans le modèle CHESS un *polishing factor* (facteur de conditionnement) ayant pour rôle de contrôler le pas d'avancement  $\Delta \mathbf{X}^k$  de la méthode. L'équation (1.3-33) est alors modifiée de la façon suivante, avec  $r_j$  compris entre 0 et 1 :

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} + r_{j} \cdot \Delta X_{j}^{k}$$
(1.3-34)

Dans CHESS, les risques de problèmes de convergence sont détectés en comparant  $[X^k]$  à  $\Delta X^k$ :

$$\alpha_{j} = \frac{\left|\Delta X_{j}^{k}\right|}{\left[X_{j}^{k}\right]} \tag{1.3-35}$$

 $\alpha_j$  est alors utilisé pour déterminer la valeur du *polishing factor* :

si 
$$\alpha_j \le a$$
 alors  $r_j = 1$  (1.3-36)  
si  $\alpha_j > a$  alors  $r_j = \begin{cases} \frac{(b\alpha_j - a^2)[X_j]}{(b + \alpha_j - 2a)\Delta X_j} & \text{si } \Delta X_j > 0\\ c \cdot \frac{(\alpha_j - a^2)[X_j]}{(1 + \alpha_j - 2a)\Delta X_j} & \text{si } \Delta X_j < 0 \end{cases}$   
avec  $a = 0.5$   $b = 3$   $c = -0.9$ 

## 1.3.3.3.3 Problèmes de Concentrations Négatives

Dans certains cas, la méthode de Newton-Raphson conduit à obtenir des concentrations négatives pour un ou plusieurs composants. Dans ce cas, il n'est plus possible de garantir la convergence vers des concentrations positives. Morel et Morgan (1972) proposent une modification de la méthode classique :

si 
$$\left( \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} + \Delta X_{j}^{k} \le 0 \right)$$
 alors  $\left( \begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix}}{10} \right)$  (1.3-37)

Cette modification a été très largement adoptée et introduite dans la plupart des codes de calcul des équilibres thermodynamiques tels que MICROQL (Westall, 1979) et PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999).

# 1.3.3.4 Methodes d'Ordre Deux

Morin (1985) ainsi que Brassard et Bodurtha (2000) citent des méthodes d'ordre deux, qui utilisent la dérivée seconde (Hessien) de la fonction objectif. Ces méthodes, méthodes de Steffensens, de Quasi-Newton, de Gauss-Newton ou de Levenberg-Marcard, ne sont pas utilisées par des codes destinés au couplage avec des phénomènes de transport. En effet, le calcul du Hessien de la fonction objectif demande beaucoup plus d'opérations que le calcul du Jacobien sans apporter de gain sensible en vitesse de convergence.

Ces méthodes sont utilisées en association avec le critère de convergence (1.3-9). Elles sont bâties à partir du développement à l'ordre 2 du critère de convergence ||Y||:

$$\|Y(\mathbf{X} + \Delta \mathbf{X})\| = \|Y(\mathbf{X})\| + \mathbf{g}^T \cdot \Delta \mathbf{X} + \Delta \mathbf{X}^T \cdot \mathbf{G} \cdot \Delta \mathbf{X}$$
(1.3-38)

Où g est le gradient et G le Hessien de la fonction objectif ||Y|| :

$$g_{k} = \frac{\partial \|Y\|}{\partial X_{k}} = 2 \cdot \sum_{j=1}^{N_{x}} Y_{j} \frac{\partial Y_{j}}{\partial X_{k}}$$

$$G_{k,l} = \frac{\partial^{2} \|Y\|}{\partial X_{k} \partial X_{l}} = 2 \cdot \sum_{j=1}^{N_{x}} \left( \frac{\partial Y_{j}}{\partial X_{k}} \frac{\partial Y_{j}}{\partial X_{l}} + Y_{j} \frac{\partial^{2} Y_{j}}{\partial X_{k} \partial X_{l}} \right)$$

$$(1.3-39)$$

Pour une valeur de X égale à la solution, la fonction objectif ||Y|| est nulle et minimale, donc son gradient est nul. Le but des méthodes d'ordre deux consiste à annuler le gradient :

$$\mathbf{g}\left(\mathbf{X}^{k} + \Delta \mathbf{X}\right) = 0 = \mathbf{g}^{k} + \left(\mathbf{G}^{k}\right)^{T} \cdot \Delta \mathbf{X}$$
(1.3-40)

Il est possible d'obtenir la valeur de  $\mathbf{X}^{k+1}$  :

$$\mathbf{X}^{k+1} = \mathbf{X}^k - \left(\mathbf{G}^k\right)^{-1} \cdot \mathbf{g}^k$$
(1.3-41)

Ces méthodes peuvent converger vers des points qui ne correspondent pas à une erreur nulle sur le bilan de masse (1.3-1). En effet, les points de convergence sont les points où le gradient g est nul, ce qui est représentatif d'un point d'inflexion de la fonction objectif. Ce problème est probablement la cause des multiples points de *convergence* hors de la solution trouvés lorsque le cas de l'acide gallique (§ 1.3.5.1.1) est résolu par une méthode d'ordre 2 (Brassard et Bodurtha, 2000).

# **1.3.4 METHODES UTILISEES PAR SPECY**

La méthode idéale n'existe pas, nous l'avons bien vu au cours de l'étude bibliographique. Les méthodes d'ordre zéro ne convergent que très lentement, et les méthodes d'ordre un sont parfois divergentes. Brassard et Bodurtha (2000) proposent une approche mixte : recherche de l'équilibre thermodynamique par une méthode d'ordre deux (méthode de Levenberg-Marquard) et, dans les cas où cette méthode diverge, utilisation d'une méthode d'ordre zéro (méthode du SIMPLEX).

Comme Brassard et Bodurtha (2000) l'ont montré pour les méthodes d'ordre deux, les méthodes d'ordre un peuvent, dans certains cas et suivant le choix des concentrations initiales en composants, converger ou diverger. Toute la difficulté revient donc à choisir correctement les concentrations initiales et, de préférence, à les choisir au plus près de la solution. Pour cette raison, nous proposons donc de considérer les méthodes d'ordre zéro comme des méthodes de préparation, destinées à fournir de *bonnes* concentrations initiales aux méthodes d'ordre un. Par *bonnes* concentrations initiales, il faut comprendre des concentrations qui se

trouvent dans la zone d'attraction de la méthode d'ordre un utilisée. Ceci n'est vérifiable, hélas, qu'à posteriori. Aussi assignons-nous aux méthodes d'ordre zéro un second rôle : celui de remettre sur la bonne voie la méthode d'ordre un en cas de non convergence.

# **1.3.4.1 INTERVALLE CHIMIQUEMENT AUTORISE**

D'une manière générale, la convergence des méthodes utilisées est assurée à condition que le point de départ soit suffisamment proche de la solution. En effet, Othmer (1976), Weltin, 1990, 1995) et Glaister (1992) montrent que l'unicité de la solution n'est assurée que sur un domaine borné. S'il est possible de rechercher la solution sur l'ensemble des nombres réels, alors l'unicité n'est plus assurée et il est possible que la méthode converge vers une solution physiquement inacceptable (Figure 1.3-5).



Figure 1.3-5 : Exemple de fonction objectif avec deux racines et illustration des bassins d'attraction de chaque solution.

Il est donc indispensable de borner le domaine de recherche, afin d'éviter que la procédure de recherche de la solution ne soit attirée dans le bassin d'attraction d'une solution chimiquement inacceptable. Mais les bornes proposées par Weltin (1990) et Glaister (1992) (1.3-7) ne sont pas compatibles avec tous les jeux de composants possibles. Suivant le choix de la base des composants, les concentrations totales  $[T_j]$  peuvent être positives, nulles ou négatives. Par exemple, dans le cas de l'acide carbonique (Tableau 1.3-5), la concentration totale pour le composant  $H^+$  est nulle et dans le cas de la pyrite (Tableau 1.3-4), la concentration totale pour le composant  $O_2$  est négative.

Il faut alors définir l'intervalle chimiquement autorisé (CAI) de manière plus fine. Par intervalle chimiquement autorisé, on entend l'ensemble des valeurs que peuvent prendre les concentrations des composants sans violer les règles chimiques de conservation de la matière. Ce domaine est défini ainsi :

$$0 \le \left[ X_{j} \right] \le Max_{j} = T_{j} + \sum_{i=1}^{Nc} \left| b_{i,j} \right|_{b_{i,j} < 0} \cdot \left( \min \left| b_{i,m} \cdot T_{m} \right|_{b_{i,m} > 0} \right)$$
(1.3-42)

 $[T_j]$  est la concentration totale en composant  $X_j$ , la somme représente la concentration maximale de composant  $X_j$  qu'il est possible de produire (le coefficient stœchiométrique  $b_{i,j}$  négatif indique que le composant  $X_j$  est un produit lors de la réaction de formation de l'espèce  $C_i$ ) à partir des autres composants  $X_m$  (le coefficient stœchiométrique  $b_{i,m}$  positif indique que le composant  $X_m$  est un réactif lors de la réaction de l'espèce  $C_i$ ).

Dans le cas particulier du composant  $H^+$ , le *pH* est contraint à respecter le domaine classique de 0 à 14 (conditions standards), ce qui donne :

$$10^{-14} M \le \{H^+\} \le 1 M$$
 (1.3-43)

La correction est alors réalisée en forçant la concentration du composant considéré à appartenir au CAI :

$$\operatorname{si}\left[X_{j}^{k}\right] + \Delta X_{j}^{k} > \alpha \cdot Max_{j} \operatorname{alors} \log\left[X_{j}^{k+1}\right] = \beta \cdot \log\left[X_{j}^{k}\right] + (1-\beta) \cdot \log\left(Max_{j}\right) \quad (1.3-44)$$

 $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients permettant un respect plus ou moins strict du CAI. Le respect très rigoureux du CAI ( $\alpha = 1$ ) n'est pas le choix le plus performant. Il est en effet fréquent que la procédure de recherche emprunte un chemin sortant du CAI. Les meilleurs résultats sont obtenus avec  $\alpha$  compris entre 2 et 10 et  $\beta$  proche de 0,5.

## **1.3.4.2 METHODE DES FRACTIONS CONTINUES POSITIVES**

#### 1.3.4.2.1 Introduction

 $b_{i,j} < 0$ 

Telle que présentée par Wigley (1977), Morin (1985) ou Parkhurst et Appelo (1999), la méthode des fractions continues n'est pas adaptée au calcul d'équilibres thermodynamiques complexes. La nouvelle méthode des Fractions Continues Positives (FCP) permet de s'affranchir des difficultés qui limitent la méthode des Fractions Continues. Il est alors possible de résoudre des problèmes de spéciation comprenant des coefficients stœchiométriques négatifs ou des concentrations totales en composants non strictement positives.

Pour ce faire, nous définissons deux grandeurs analogues aux concentrations totales en composants : une *somme des réactifs* (définition (1.3-45) ou (1.3-47)) et une *somme des produits* (définition (1.3-46) ou (1.3-48)), construites de telle sorte qu'elles soient toujours positives. L'adjectif *réactif* (respectivement *produit*) se réfère au espèces  $C_i$  où le composant  $X_j$  est réactif (respectivement *produit*).

Si 
$$[T_j] \ge 0$$
  

$$Sum_j^{reac} = \sum_{\substack{i=1 \ b_{i,j} > 0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot [C_i]$$

$$Sum_j^{prod} = [T_j] + \sum_{i=1}^{Nc} |b_{i,j}| \cdot [C_i]$$
(1.3-46)

Si  $[T_i] < 0$ 

$$Sum_{j}^{reac} = \left| \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix} \right| + \sum_{\substack{i=1\\b_{i,j}>0}}^{Nc} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_{i} \end{bmatrix}$$
(1.3-47)

$$Sum_{j}^{prod} = \sum_{\substack{i=1\\b_{i,j}<0}}^{Nc} |b_{i,j}| \cdot [C_{i}]$$
(1.3-48)

A l'équilibre, la conservation de la matière en composant  $X_j$  peut s'écrire comme l'égalité de la somme des réactifs et de la somme des produits (1.3-49) :

$$Sum_{j}^{prod} = Sum_{j}^{reac}$$
(1.3-49)

Dans le cas où  $[T_j] \ge 0$ , et si en choisissant une espèce  $C_{i0}$  pour laquelle le coefficient stœchiométrique  $a_{i0,j}$  est non nul, on peut détailler la relation (1.3-49) en explicitant les lois d'action de masse :

$$\begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix} + \sum_{\substack{i=1\\b_{i,j}<0}}^{Nc} \left| b_{i,j} \right| \cdot \begin{bmatrix} C_{i} \end{bmatrix} = \left( \gamma_{j} \begin{bmatrix} X_{j} \end{bmatrix} \right)^{a_{i0,j}} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{\substack{i=1\\b_{i,j}>0}}^{Nc} \left( b_{i,j} \cdot \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \left( \gamma_{j} \begin{bmatrix} X_{j} \end{bmatrix} \right)^{a_{i,j}-a_{i0,j}} \cdot \prod_{\substack{m=1\\m\neq j}}^{Nx} \left( \gamma_{m} \begin{bmatrix} X_{m} \end{bmatrix} \right)^{a_{i,m}} \right) \end{bmatrix}$$
(1.3-50)

Dans la pratique, il est très souvent possible de prendre  $C_{io}$  identique à  $X_j$ . On a alors  $a_{i0,j} = 1$ . Sinon, on propose de choisir  $C_{i0}$  de telle façon que  $a_{i0,j}$  soit le plus petit des coefficients stœchiométriques strictement positifs.

En plaçant  $[X_j]$  pris à l'itération k + 1 à gauche et les termes pris à l'itération k à droite on obtient :

$$\left(\gamma_{j}\left[X_{j}^{k+1}\right]\right)^{a_{i0,j}} = \frac{\left[X_{j}^{k}\right]^{a_{i0,j}}}{\left[X_{j}^{k}\right]^{a_{i0,j}}} \cdot \left[T_{j}\right] + \sum_{\substack{k=1\\b_{i,j}<0}}^{Nc} \left|b_{i,j}\right| \cdot \left[C_{i}^{k}\right] \\ \frac{\sum_{\substack{k=1\\b_{i,j}>0}}^{Nc} \left(b_{i,j} \cdot \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \cdot \left(\gamma_{j}\left[X_{j}^{k}\right]\right)^{a_{i,j}-a_{i0,j}} \cdot \prod_{\substack{m=1\\m\neq j}}^{Nx} \left(\gamma_{m}\left[X_{m}^{k}\right]\right)^{a_{i,m}}\right) \right)$$

$$(1.3-51)$$

Les sommes des réactifs et des produits apparaissent dans l'équation (1.3-51) qui s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \cdot \left( \frac{Sum_{j}^{prod,k}}{Sum_{j}^{reac,k}} \right)^{\frac{1}{a_{i0,j}}}$$
(1.3-52)

La relation (1.3-52) est obtenue dans le cas où  $[T_j] < 0$  de la même manière que précédemment. La relation (1.3-52) ne prend pas en compte l'impact de la modification des concentrations des composants  $X_m$  sur la fonction objectif  $Y_j$ , comme toute méthode d'ordre zéro. La modification simultanée des concentrations de tous les composants peut entraîner des oscillations. La méthode des FCP utilise alors la relation (1.3-53), avec  $\theta_j$  compris entre 0 et 1, pour calculer le vecteur des concentrations en composants à l'itération k + 1 en fonction de sa valeur à l'itération précédente :

$$\begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \theta_{j} \cdot \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \cdot \left( \frac{Sum_{j}^{prod,k}}{Sum_{j}^{reac,k}} \right)^{\frac{1}{a_{i0,j}}} + (1 - \theta_{j}) \cdot \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix}$$
(1.3-53)

 $\theta_i$  est calculé au fur et à mesure des itérations à l'aide de la relation suivante :

si 
$$\left(Sum_{j}^{reac} > Sum_{j}^{prod}\right)$$
 alors  $\left(\theta_{j} = 0, 9 - \frac{Sum_{j}^{reac}}{Sum_{j}^{prod}} \cdot 0, 8\right)$  (1.3-54)  
si  $\left(Sum_{j}^{reac} < Sum_{j}^{prod}\right)$  alors  $\left(\theta_{j} = 0, 9 - \frac{Sum_{j}^{prod}}{Sum_{j}^{reac}} \cdot 0, 8\right)$ 

Nous imposons le respect du CAI tel que défini par (1.3-42) dans la méthode des Fractions Continues Positives.

si 
$$\left[ \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \cdot \frac{Sum_{j}^{prod}}{Sum_{j}^{reac}} > \alpha \cdot Max_{j} \right]$$
 (1.3-55)  
alors  $\left( \begin{bmatrix} X_{j}^{k+1} \end{bmatrix} = \theta_{j} \cdot Max_{j} + (1 - \theta_{j}) \cdot \begin{bmatrix} X_{j}^{k} \end{bmatrix} \right)$ 

avec  $\alpha$  comprisentre 2 et 10 et  $\theta_i$  calculé par la relation (1.3-54).

## 1.3.4.2.2 Justification

Les méthodes classiquement utilisées (Newton-Raphson, Simplex) prennent en compte la pente ou le gradient de la fonction objectif pour trouver la solution. Les problèmes de convergence proviennent du fait que nous ne disposons d'aucune information a priori sur la

convexité de cette fonction. La méthode des Fractions Continues Positives n'utilise pas la pente de la fonction objectif, ce qui permet d'échapper aux problèmes rencontrés par les méthodes classiques.

La méthode FCP utilise deux informations pour trouver la solution : (*i*) une information connue a priori tirée des caractéristiques chimiques du système et (*ii*) une information actualisée au fur et à mesure du calcul sur la valeur de la fonction objectif.

Supposons que toutes les concentrations en composants  $[X_m]$  soient invariantes au cours des itérations, égales à leurs concentrations d'équilibre respectives.

(*i*) : Par construction, si  $[X_j]$  est inférieur (respectivement supérieur) à la solution, alors la somme des réactifs ((1.3-46) ou (1.3-48)) sera inférieure (respectivement supérieure) à la somme des produits ((1.3-45) ou (1.3-47)).

(*ii*) : Le calcul, à chaque itération, de la *somme des réactifs* ((1.3-46) ou (1.3-48)) et de la *somme des produits* ((1.3-45) ou (1.3-47)) permet de donner la position de la valeur courante de  $[X_j]$  par rapport à la solution à l'aide de l'information (*i*).

Ainsi, en croisant les informations (*i*) et (*ii*), la méthode des Fractions Continues Positives détermine le déplacement qui rapproche  $[X_j]$  de la solution à l'aide de (1.3-53).

L'introduction d'une moyenne pondérée (1.3-53) permet de restreindre les oscillations et d'assurer la convergence dans un maximum de cas. Une valeur de  $\theta$  forte en début de recherche ( $\theta = 0,9$ ) permet de se rapprocher rapidement de la solution. En effet, ceci revient à diviser (resp. multiplier) [ $X^k$ ] par 10 si sa valeur est très grande (resp. très petite) devant la valeur d'équilibre. En fin de recherche, il est important de limiter les oscillations et une valeur de  $\theta$  plus faible ( $\theta = 0,1$ ) permet d'assurer la stabilité de la méthode. Il nous a donc semblé intéressant de construire  $\theta$  comme un paramètre adaptatif qui décroît au fur et à mesure que la méthode FCP s'approche de la solution, selon l'équation (1.3-54).

La méthode des Fractions Continues Positives est une méthode moins coûteuse en temps de calcul que la méthode de Newton-Raphson, ou que les autres méthodes d'ordre un. En effet, on fait l'économie du calcul et de l'inversion du jacobien. Dans le cas test de la pyrite (§ 1.3.5.1.2), une itération par la méthode FCP est 10 fois plus rapide qu'une itération par la méthode de Newton-Raphson.

# 1.3.4.3 Relaxation par la Methode de la Secante

De nombreuses techniques ont été développées pour accroître la robustesse de la méthode de Newton-Raphson et ainsi limiter les problèmes de convergence. Certaines techniques ont pour objet de lever l'obstacle que constitue une matrice jacobienne singulière ou quasi-singulière (Deuflhard, 1974). D'autres tendent à contrôler le pas d'avancement  $\Delta X$  de la méthode. La technique du *polishing factor* (van der Lee, 1997), présentée précédemment (§ 1.3.3.3.2), en est un exemple. La technique de relaxation présentée ici est conçue pour s'intégrer dans l'algorithme de SPECY. Dans cet algorithme, la méthode de Newton-Raphson n'est mise en œuvre qu'à proximité de la solution (voir § 1.3.4.4). Supposons donc que la fonction objectif est localement bien conditionnée. On introduit dans la méthode de Newton-Raphson la technique de relaxation par la méthode de la sécante (voir Figure 1.3-6).



Figure 1.3-6 : Illustration de la technique de relaxation par la méthode de la sécante mise en œuvre dans la méthode de Newton-Raphson.

Le pas d'avancement de la méthode de Newton-Raphson à l'itération k,  $\Delta \mathbf{X}^k$ , est calculé à partir de la relation (1.3-32) :

$$\Delta \mathbf{X}^{k} = -\left(\mathbf{Z}^{k}\right)^{-1} \cdot \mathbf{Y}^{k}$$
(1.3-32)

L'équation (1.3-56) est alors utilisée pour calculer le vecteur des concentrations en composants  $[\mathbf{X}^{k+1,*}]$ , qui constitue l'étape intermédiaire de la procédure :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{X}^{k+1,*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}^k \end{bmatrix} + \Delta \mathbf{X}^k$$
(1.3-56)

Le paramètre de relaxation,  $\rho_j$ , est calculé en mettant en œuvre la méthode de la sécante (voir § 1.3.3.2.2) entre  $[\mathbf{X}^k]$  et  $[\mathbf{X}^{k+1,*}]$ . La mise en œuvre de cette technique nécessite un calcul supplémentaire de la fonction objectif, en  $[\mathbf{X}^{k+1,*}]$  :

$$\rho_{j} = -\frac{Y_{j}^{k}}{Y_{j}^{k+1,*} - Y_{j}^{k}}$$
(1.3-57)

Le vecteur des concentrations en composants à l'itération k + 1 est calculé en utilisant un pas d'avancement corrigé :

$$X_{j}^{k+1} = X_{j}^{k} + \rho_{j} \cdot \Delta X_{j}^{k}$$
(1.3-58)

Cette technique de relaxation suppose que la fonction objectif soit quasi-linéaire entre  $[X^k]$  et  $[X^{k+1,*}]$ . Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, le paramètre de relaxation  $\rho_j$  tel que calculé par (1.3-57) peut prendre des valeurs extrêmes, conduisant à l'échec de la méthode. La technique de relaxation par la méthode de la sécante permet de renforcer et d'accélérer la convergence de la méthode de Newton-Raphson. Le calcul du paramètre de relaxation choisi, (1.3-57), conduit à minimiser tout déplacement  $\Delta X$  augmentant en valeur absolue la fonction objectif. La correction du paramètre de relaxation présenté dans la Figure 1.3-7 limite l'influence de cette technique.



Figure 1.3-7 : Correction du paramètre de relaxation.

# 1.3.4.4 Algorithme de SPECY

SPECY utilise une combinaison de la méthode des Fractions Continues Positives et de la méthode de Newton-Raphson avec CAI et relaxation par méthode de la sécante pour rechercher l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques complexes.

Une recherche approchée de l'équilibre (pré-conditionnement) est réalisée par la méthode des Fractions Continues Positives (§ 1.3.4.2). Il s'agit d'exploiter les capacités de cette méthode permettant de se rapprocher très rapidement du voisinage de la solution. A proximité de la solution, l'équilibre thermodynamique exact est recherché avec la méthode la plus rapide, la méthode de Newton-Raphson (§ 1.3.3.3.1), à laquelle on adjoint la sécurité de limiter le domaine de recherche par la relation (1.3-44) ainsi que la relaxation par la méthode de la sécante (§ 1.3.4.3). Si la convergence n'est pas atteinte rapidement (Nombre d'itérations maximal imposé), la méthode de Newton-Raphson est momentanément abandonnée au profit de la méthode des Fractions Continues Positives (re-conditionnement). Au cours d'une procédure de re-conditionnement, la méthode des Fractions Continues Positives est utilisée pour diviser par 10 la valeur maximale de l'erreur sur le bilan de masse. Une fois cet objectif atteint, la solution exacte est à nouveau recherchée par la méthode de Newton-Raphson.

# **1.3.5 COMPARAISON DES METHODES**

Seules les méthodes qui semblent les plus attractives, et qui ne peuvent être départagées à priori seront testées à l'aide de différents exemples. Nous comparerons les méthodes du Simplex (§ 1.3.3.2.1), des Fractions Continues Positives (§ 1.3.4.2), de Newton-Raphson (§ 1.3.3.3.1), Newton-Raphson modifiée par Polishing Factor (§ 1.3.3.2), Newton-Raphson modifiée par CAI (§ 1.3.4.1), Newton-Raphson et relaxation par la méthode de la sécante (§ 1.3.4.3) et l'algorithme de SPECY (§ 1.3.4.4).

# 1.3.5.1 PRESENTATION DES CONDITIONS DU TEST

# 1.3.5.1.1 Acide Gallique

Ce test est proposé par Brassard et Bodurtha (2000) pour mettre en évidence des problèmes de convergence pour certaines méthodes numériques. Il s'agit d'un système à 3 composants et 17 espèces modélisant la spéciation de l'acide gallique en présence d'aluminium. Le pH du système est imposé à 5,8, ce qui donne un problème à deux inconnues : les concentrations des deux composants libres,  $Al^{3+}$  et  $H_3L$ .

Tableau 1.3-3 : Tableau des équilibres pour le test de l'acide gallique.

	$H^+$	$Al^{3+}$	$H_{3}L$	$\log(K)$
$H^+$	1	0	0	0
$Al^{3+}$	0	1	0	0
$H_{3}L$	0	0	1	0
$OH^-$	-1	0	0	-14
$H_2L^-$	-1	0	1	-4,15
$HL^{2-}$	-2	0	1	-12,59
$L^{3-}$	-3	0	1	-23,67
$AlHL^{+}$	-2	1	1	-4,93
AlL	-3	1	1	-9,43
$AlL_2^{3-}$	-6	1	2	-21,98
$AlL_3^{6-}$	-9	1	3	-37,69
$Al_{2}(OH)_{2}(HL)_{3}^{2-}$	-8	2	3	-22,65
$Al_2(OH)_2(HL)_2L^{3-}$	-9	2	3	-27,81
$Al_{2}(OH)_{2}(HL)L_{2}^{4-}$	-10	2	3	-32,87
$Al_2(OH)_2 L_3^{5-}$	-11	2	3	-39,56
$Al_4L_3^{3-}$	-9	4	3	-20,25
$Al_{3}(OH)_{4}(H_{2}L)^{4+}$	-5	3	1	-12,52
Total (M)	PH = 5,8	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	
Solution (M)	1,58 10 <sup>-6</sup>	<b>2,03</b> 10 <sup>-5</sup>	<b>2,59</b> 10 <sup>-7</sup>	

Le pH est imposé (d'après Brassard et Bodurtha 2000).

## 1.3.5.1.2 Pyrite

Dans cet exemple, il s'agit de calculer l'équilibre thermodynamique correspondant à  $10^{-3}$  mole de pyrite dans de l'eau. Ceci est modélisé par un système de 4 composants, 39 espèces dissoutes et 13 minéraux. Les phénomènes chimiques qui régissent ce système sont multiples : réactions acido-basiques, de complexation en phase aqueuse, d'oxydoréduction et de précipitation-dissolution.

Tableau 1.3-4 Tableau des équilibres pour la dissolution de 10<sup>-3</sup> mole de pyrite dans de l'eau pure.

Une solution transitoire est calculée sans tenir compte d'une possible précipitation. La solution finale est obtenue après précipitation de 10<sup>-3</sup> mole de pyrite (d'après van der Lee, communication personnelle).

	Espèces	$H^+$	$O_2$	$Fe^{2+}$	$SO_{4}^{2-}$	$\log(K)$
Dissoutes	$\mu^+$	1	0	0	0	0
	0H-	-1	0	0	0	-14
	$F \rho^{2+}$	0	0	1	0	0
	Fe(OH),	-2	0	1	0	-20,6
	$Fe(OH)_{n}^{-}$	-3	0	1	0	-31
	$FeOH^+$	-1	0	1	0	-9,5
	FeSO <sub>4</sub>	0	0	1	1	2,2
	$F \rho^{3+}$	1	0,25	1	0	8,49
	$Fe(OH)_{2}^{+}$	-1	0,25	1	0	2,82
	$Fe(OH)_{3}$	-2	0,25	1	0	-3,51
	$Fe(OH)^{-}_{A}$	-3	0,25	1	0	-13,11
	$F\rho OH^{2+}$	0	0,25	1	0	0,5
	$Fe_{2}(OH)_{2}^{4+}$	-1	0.3	2	0	14,03
	$Fe_3(OH)^{3+}$	-1	0.75	1	2	19,17
	$Fe(SO_{4}),$	1	0.25	1	1	10.4
	FeSO <sup>+</sup>	0	0	0	1	0
	SO	1	ů 0	ů 0	1	1 98
	HSO <sub>4</sub>	2	ů 0	ů 0	1	-1.02
	$H_{2}SO_{4}$	0	-0.5	0	1	-46.62
	503 USO-	1	-0.5	0	1	-39.42
		2	-0,5	0	1	-37,41
	H,503	2	-0,5	0	1	-37,56
	50, HS 0 <sup>-</sup>	3	-2	0	2	-132,52
	$S O^{2-}$	2	-2	0	2	-133,54
	J <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	-2	0	1	-131,33
	H <sub>2</sub> 5	1	-2	0	1	-138,32
	S <sup>2-</sup>	0	-2	0	1	-151,25
	S <sup>2-</sup>	2	-3,5	0	2	-243,37
	$S_{2}^{2-}$	4	-5	0	3	-335,56
	S <sup>2-</sup>	6	-6,5	0	4	-427,97
	$S_{5}^{2-}$	8	-8	0	5	-520,60
	$S_{2}O_{4}^{2-}$	2	-1,5	0	2	-118,46
	$S_2 O_5^{2-}$	2	1	0	2	-83,65
	$S_2 O_6^{2-}$	2	-0,5	0	2	-51,42
	$S_2 O_8^{2-}$	2	0,5	0	2	-22,5
	$S_{3}O_{6}^{2-}$	4	-2	0	3	-146,1
	$S_{_{A}}O_{_{6}}^{2-}$	6	-0,35	0	4	-22,88
	$S_5 O_6^{2-}$	8	-5	0	5	-332,54
Mineraux	Fe(s)	-2	-0,5	1	0	-59,03
	S(s)	2	-1,5	0	1	-93,22
	Fe(OH),	-2	0	1	0	-13,90
	$Fe(OH)_{3}$	-2	0,25	1	0	2,83
	$Fe_{\gamma}(SO_{\Lambda})_{\gamma}$	2	0.5	2	3	13,77
	FeO	-2	0	1	0	-15,55
	FeSO <sub>4</sub> Coathite	0	0.25	1	1	-2,00
	Hematite	-2 -4	0,25	2	0	16.87
	Melanterite	0	0	1	1	2.35
	Pvrite	2	-35	1	2	-2,17 40
	Pyrrhotite	0	-2	1	1	-134.6
	Wustite	-1.894	0.0265	0.947	0	-11.51
То	tal (M)	2 10 <sup>-3</sup>	-3.5 10-3	1 10-3	2 10-3	
10 Ini	tial (M)	$1 10^{-7}$	1 10-3	variable	variable	
Fauilibre	transitoire (M)	1.85.10 <sup>-8</sup>	3 61 10 <sup>-74</sup>	9 51 10 <sup>-4</sup>	$2 17 10^{-4}$	
Equilible	libre(M)	0.24 10 <sup>-8</sup>	1 10 10 <sup>-73</sup>	2 74 10 <sup>-8</sup>	6 88 10 <sup>-9</sup>	
Equi		9,24 10	1,10 10	2,74 10	0,68 10	

# 1.3.5.1.3 Echange d'Ions

Ce test est construit à partir d'une série d'échanges d'ions. Une montmorillonite potassique placée dans une solution contenant des ions calcium et aluminium. Ce système chimique se modélise par 4 composants et 6 espèces. Les espèces hydrolysées de  $Al^{3+}$  sont négligées pour les calculs.

Tableau 1.3-5 : Tableau des équilibres pour l'échange d'ions. (Constantes d'échange d'ions d'après Bruggenwert et Kamphorst 1982).

	$K^{+}$	$Ca^{2+}$	$Al^{_{3+}}$	Mont - K	$\log K$
$K^+$	1	0	0	0	0
$Ca^{2+}$	0	1	0	0	0
$Al^{3+}$	0	0	1	0	0
Mont - K	0	0	0	1	0
Mont – Ca	-2	1	0	2	0,81
Mont - Al	-3	0	1	3	0,125
Total	-10 mM	3 mM	2 mM	12 mM	
Initial	10 nM	variable	variable	11,9 mM	
Solution	763,7 μM	167,4 μM	300,5 μM	1,237 mM	

# 1.3.5.2 TEMPS DE CALCUL

Pour comparer les méthodes en terme de temps de calcul, il est nécessaire d'établir le temps nécessaire au calcul d'une itération. Pour un système chimique composé de Nc espèces et Nx composants le nombre d'opérations nécessaires à une itération pour chaque méthode de résolution est totalisé. On obtient les prévisions présentées dans le Tableau 1.3-6 :

Tableau 1.3-6 : Tableau des temps de calcul théoriques pour chaque méthode.

Nombre d'opérations nécessaires à la réalisation d'une itération en fonction du nombre d'espèces et de composants.

Méthode	Nombre d'opérations par itération
Fractions Continues Positives	$6 \cdot Nc \cdot Nx + Nc + 14 \cdot Nx$
Simplex	$12 \cdot Nc \cdot Nx + 2 \cdot Nc + 16 \cdot Nx$
Newton-Raphson	$Nx^3 + 5 \cdot Nc \cdot Nx^2 + 10 \cdot Nc \cdot Nx + Nc + 6 \cdot Nx$
Newton-Raphson + CAI	$Nx^3 + 5 \cdot Nc \cdot Nx^2 + 10 \cdot Nc \cdot Nx + Nc + 7 \cdot Nx$
Newton-Raphson + Polishing factor	$Nx^3 + 5 \cdot Nc \cdot Nx^2 + 10 \cdot Nc \cdot Nx + Nc + 19 \cdot Nx$
Newton-Raphson + Relaxation par la méthode de la sécante	$Nx^3 + 5 \cdot Nc \cdot Nx^2 + 14 \cdot Nc \cdot Nx + 2 \cdot Nc + 12 \cdot Nx$

Les tests de temps de calcul (CPU) ont été effectués pour chaque méthode avec les systèmes chimiques suivants : acide carbonique, acide gallique, pyrite et échange d'ions. Afin de comparer les résultats des différentes méthodes sans tenir compte du système chimique étudié, nous définissons comme unité de temps CPU, le temps de calcul demandé par une itération de la méthode de Newton-Raphson. Pour pouvoir appliquer ces comparaisons aux tests numériques, nous calculons le temps CPU à partir des résultats numériques. En comparant les temps de calcul prévus analytiquement et ceux obtenus numériquement, on constate que les temps numériques sont plus longs que les temps analytiques. Ceci s'explique par deux simplifications : toutes les opérations ont été comptées pour un temps identique (celui d'une addition) alors que numériquement, une addition est plus rapide à effectuer qu'une multiplication ou qu'une puissance. De plus, le temps nécessaire aux tests n'est pas compté dans les temps analytiques. Les résultats analytiques comme numériques donnent le classement suivant en terme de rapidité pour une itération : Fractions Continues Positives, Simplex, Newton-Raphson, Newton-Raphson et CAI, Newton-Raphson et polishing factor, Newton-Raphson et relaxation. Les quatres méthodes de type Newton-Raphson ont un temps de calcul sensiblement équivalent, car les modifications apportées sont mineures par rapport au principal effort de calcul : calcul et inversion du Jacobien.

Tableau 1.3-7 : Temps de calcul d'une itération.

Comparaison des temps de calcul théoriques et expérimentaux de chaque méthode sur les quatre cas, acide carbonique, acide gallique, pyrite et échange d'ions.

Méthode	Acide carbonique	Acide gallique	Pyrite	Echange d'ions
	Nx = 2	Nx = 3	Nx = 4	Nx = 4
	Nc = 5	Nc = 17	Nc = 52	Nc = 6
Fractions Continues Positives				
Analytique	101	377	1 397	206
Numérique	177	550	1 828	245
CPU	0,23	0,34	0,14	0,15
Simplex				
Analytique	162	694	2 714	364
Numérique	206	1 101	5 162	563
CPU	0,27	0,68	0,41	0,34
Newton-Raphson				
Analytique	225	1 337	6 380	814
Numérique	760	1 606	12 596	1 435
CPU	1	1	1	1
Newton-Raphson + CAI				
Analytique	227	1 340	6 384	818
Numérique	764	1 616	12 623	1 442
CPU	1,00	1,01	1,00	1,00
Newton-Raphson + Polishing Factor				
Analytique	251	1 376	6 432	866
Numérique	770	1 632	12 657	1 457
CPU	1,01	1,02	1,00	1,01
Newton-Raphson + Relaxation				
Analytique	282	1 576	7 288	940
Numérique	820	2 222	13 469	1 511
CPU	1,07	1,38	1,07	1,05

# 1.3.5.3 PROBLEMES DE CONVERGENCE

Les cartes de convergence sont obtenues à partir des tests proposés ci-dessus. Pour certaines méthodes, le temps de calcul nécessaire à la méthode étudiée pour obtenir la solution, et l'éventuel échec de ce calcul, dépendent fortement du point de départ choisi pour commencer la recherche de solution. Les cartes de convergence fournissent les temps de calcul nécessaires à l'obtention de la solution avec une précision de  $10^{-9}$  en fonction des concentrations initiales des composants.

## 1.3.5.3.1 Acide Gallique

Le système chimique étudié est présenté dans le Tableau 1.3-3. Le calcul de l'équilibre thermodynamique du test de l'acide gallique présente des difficultés de convergence pour les méthodes de type Newton-Raphson. En suivant l'évolution du processus de recherche (Figure 1.3-8), on observe un phénomène d'oscillations dans le processus de recherche de la solution avec la méthode de Newton-Raphson. Les méthodes FCP et du Simplex ne présentent pas ce type d'oscillations.



Figure 1.3-8 : Test de l'acide gallique : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique.

(1) Concentrations initiales : [H<sub>3</sub>L] = 5 10<sup>-4</sup> M ; [Al<sup>3+</sup>] = 10<sup>-11</sup> M. Temps de convergence : méthode du Simplex : 392 *u. CPU*; méthode FCP : 457 *u. CPU*; méthode de Newton-Raphson ne converge pas.
 (2) Concentrations initiales [H<sub>3</sub>L] = 10<sup>-9</sup> M ; [Al<sup>3+</sup>] = 5,012 10<sup>-10</sup> M. Temps de convergence pour la méthode de Newton-Raphson modifiée par polishing factor : 145 *u. CPU*.

#### Méthode des Fractions Continues Positives

La méthode des Fractions Continues Positives permet d'obtenir la solution pour tous les points de départ de la carte proposée (Figure 1.3-9). Comme le montre la Figure 1.3-8, la méthode FCP permet très rapidement d'obtenir une approximation grossière de la solution. Sur les premières itérations de la procédure de recherche, l'approche par FCP est plus rapide que celle proposée par toutes les autres méthodes. En revanche, la convergence fine demande un temps de calcul long.

### Méthode du Simplex

La méthode du Simplex permet d'obtenir la solution pour la plupart des points de départ (Figure 1.3-10). Seuls quelques points ne permettent pas d'obtenir la solution. Pour ces points, deux vecteurs du Simplex finissent par être identiques. Ceci survient suite à une série d'opérations de contraction ou d'effondrement. On perd alors une dimension du Simplex et la recherche de la solution par cette méthode n'est plus possible. La méthode du Simplex nécessite des temps de calculs important, car la procédure de recherche tâtonne longtemps loin de la solution (Figure 1.3-8).

#### Méthode de Newton-Raphson

La méthode de Newton-Raphson ne permet pas d'obtenir la convergence dans de nombreux cas. Les zones de non-convergence sont parfois très proches de la solution. Pour les points de départ où la convergence est obtenue, les temps de calculs sont très courts (Figure 1.3-11). Les zones de non-convergence correspondent aux concentrations initiales pour lesquelles le processus de recherche est *capturé* par les oscillations déjà mises en évidence dans la Figure 1.3-8.

#### Méthode de Newton-Raphson modifiée par polishing factor

La méthode de Newton-Raphson modifiée par *polishing factor* permet d'obtenir la solution pour tous les points de départ (Figure 1.3-12). En général, la solution est obtenue très rapidement. Seuls quelques points sont sujets à problèmes. Dans ces cas, l'obtention de la solution demande parfois jusqu'à 200 itérations. La méthode du *polishing factor* n'est introduite que si l'algorithme est loin de la solution (si  $\alpha_j > 0,5$  voir eq. (1.3-35)). Or la Figure 1.3-8 montre que les oscillations sont situées au voisinage proche de la solution.

#### Méthode de Newton-Raphson modifiée en imposant le CAI

La méthode de Newton-Raphson modifiée en imposant le respect du CAI donne exactement les mêmes résultats que la méthode de Newton-Raphson sans modification (Figure 1.3-11). En effet, la Figure 1.3-8 montre clairement que les oscillations responsables des problèmes de convergence sont à l'intérieur du CAI.

#### Méthode de Newton-Raphson avec relaxation par la méthode de la sécante

La mise en œuvre de la technique de relaxation par la méthode de la sécante dans la méthode de Newton-Raphson permet d'assurer la convergence quelles que soient les concentrations initiales en composants (Figure 1.3-13), et ce avec des temps de calculs courts. La technique de relaxation utilisée permet d'éviter les oscillations et d'approcher la solution très rapidement comme le montre la Figure 1.3-8.

## Algorithme de SPECY

L'algorithme de SPECY permet d'obtenir la solution pour tous les points de départ de la Figure 1.3-14. La solution est obtenue très rapidement. L'étape de pré-conditionnement par la méthode des Fractions Continues Positives permet de se rapprocher efficacement de la solution comme le montre la Figure 1.3-8, ce qui réduit le temps de calcul par rapport à la méthode de Newton-Raphson avec relaxation par la sécante.



Figure 1.3-9 : Test de l'acide gallique :carte de convergence de la méthode FCP En abscisses pour log [Al<sup>3+</sup>] et ordonnées pour log [H<sub>3</sub>L], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-10 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode du Simplex. En abscisses pour log [Al<sup>3+</sup>] et ordonnées pour log [H<sub>3</sub>L], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-11 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode de Newon-Raphson.

En abscisses pour log  $[Al^{\scriptscriptstyle 3+}]$  et ordonnées pour log  $[H_{\scriptscriptstyle 3}L],$  pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-12 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode de Newon-Raphson modifiée par *polishing factor*.

En abscisses pour log  $[Al^{3+}]$  et ordonnées pour log  $[H_{3}L]$ , pas de 0.1 unité log.





En abscisses pour log [Al<sup>3+</sup>] et ordonnées pour log [H<sub>3</sub>L], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-14 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de SPECY. En abscisses pour log [Al<sup>3+</sup>] et ordonnées pour log [H<sub>3</sub>L], pas de 0.1 unité log.

## 1.3.5.3.2 Test de la Pyrite

Le système chimique étudié est présenté dans le Tableau 1.3-4. Dans ce test sont recensés de nombreux problèmes de convergence et des temps de calcul longs. En effet, la concentration initiale en oxygène,  $10^{-3}$  M, est très éloignée de la concentration finale,  $\approx 10^{-72}$  M, comme le montre la Figure 1.3-15. La concentration initiale en oxygène est caractéristique d'un milieu en contact avec l'atmosphère, alors que la concentration finale correspond à un milieu anoxique. A cause de cet écart considérable entre concentration initiale et finale en oxygène, la pente de la fonction objectif est très faible au début de la recherche, et conduit à des concentrations excessives, notamment pour  $SO_4^{-2-}$ . La Figure 1.3-15 et la Figure 1.3-16 montrent cette tendance à la surestimation des concentrations, caractéristique de ce test. L'équilibre thermodynamique de ce système est résolu en deux étapes pour intégrer les phénomènes de précipitation (voir annexe). Un équilibre transitoire est calculé en supposant qu'aucun minéral n'est formé. A partir de cet équilibre transitoire, l'indice de saturation des minéraux est évalué. L'équilibre final est calculé en prenant en compte la précipitation du minéral sursaturé : la pyrite.



Figure 1.3-15 : Test de la pyrite : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique pour le composant  $O_2$ .

Concentrations initiales données dans le Tableau 1.3-3. La méthode du Simplex ne converge pas, la méthode FCP converge après 2 10<sup>6</sup> *u.CPU* (équilibre final)



Figure 1.3-16 : Test de la pyrite : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique pour le composant  $SO_4^{2^2}$ .

Concentrations initiales données dans le Tableau 1.3-3. La méthode du Simplex ne converge pas, la méthode FCP converge après 2 10<sup>6</sup> *u.CPU* (équilibre final).

#### Méthode des Fractions Continues Positives

Avec la méthode FCP, l'équilibre transitoire du test de la pyrite est obtenu en 421 *u*. *CPU* et l'équilibre final après deux millions d'u. *CPU*, et ce quel que soit le point de départ choisi. Comme pour le test de l'acide gallique, la méthode FCP permet une approche grossière de la solution très rapide comme le montre la Figure 1.3-15.

#### Méthode du Simplex

La méthode du Simplex, contrairement à ce qu'annoncent Brassard et Bodurtha (2000), ne trouve la solution du problème que pour quelques points de départ (Figure 1.3-17). Les temps de calcul pour ces points sont longs, environs 700 *u. CPU*. Notons que les résultats présentés dans la Figure 1.3-17 peuvent être modifiés, si la taille du Simplex initial est différente, si les coefficient d'expansion et de contraction de la méthode sont choisis différemment.

#### Méthode de Newton-Raphson

La méthode de Newton-Raphson est très peu fiable sur le test de la pyrite. Seules quelques valeurs initiales permettent de converger vers la solution (Figure 1.3-18). Le temps de calcul pour ces points varie de 150 à 250 u. CPU. Pour la plupart des concentrations initiales de la Figure 1.3-18, on retrouve le phénomène de surestimation des concentrations en composant illustré pour  $O_2$  dans la Figure 1.3-15 et  $SO_4^{2-}$  dans la Figure 1.3-16.

#### Méthode de Newton-Raphson modifiée par polishing factor

L'introduction d'un polishing factor dans la méthode de Newton-Raphson permet d'obtenir la solution quel que soit le point de départ. La Figure 1.3-19 montre que le temps de calcul varie de 100 à 300 *u*. *CPU*. En limitant la taille du pas d'avancement  $\Delta X$  de la méthode, la technique du *polishing factor* permet d'éviter que les concentrations en composant ne prennent des valeurs excessives (voir Figure 1.3-15 et Figure 1.3-16).

#### Méthode de Newton-Raphson modifiée en imposant le CAI

En modifiant la méthode de Newton-Raphson par le respect du CAI, on obtient une méthode beaucoup plus robuste. La solution du problème de la pyrite est trouvée pour tous les points de départs de la Figure 1.3-20. En bornant le domaine de recherche de la solution, on évite que les concentrations en composant ne prennent des valeurs excessives ce qui, dans ce cas, suffit à assurer la convergence.

#### Méthode de Newton-Raphson avec relaxation par la méthode de la sécante

Avec la technique de relaxation par la méthode de la sécante la convergence est assurée pour toutes les concentrations initiales en composant (Figure 1.3-21). Cependant, les temps de calculs sont longs.

#### Algorithme de SPECY

Avec SPECY la solution est obtenue pour des temps de calcul 60 à 90 u CPU pour tous les points de départ (Figure 1.3-22). Le pré-conditionnement par la méthode FCP permet de commencer la recherche par la méthode de Newton-Raphson à proximité de la solution (Figure 1.3-15), et par là même d'assurer une convergence rapide.



Figure 1.3-17 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode du Simplex. En abscisses pour log  $[Fe^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[SO_4^{2-}]$ , pas de 0.1 unité log.







Figure 1.3-19 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson modifiée par *polishing factor*.

En abscisses pour log  $[Fe^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[SO_4^{2-}]$ , pas de 0.1 unité log.





En abscisses pour log  $[Fe^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[SO_4{}^{2\text{-}}]$ , pas de 0.1 unité log.





En abscisses pour log [Fe<sup>2+</sup>] et ordonnées pour log [SO4<sup>2-</sup>], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-22 : Test de la pyrite : carte de convergence de SPECY. En abscisses pour log  $[Fe^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[SO_4^{2-}]$ , pas de 0.1 unité log.

## 1.3.5.3.3 Test de l'Echange d'Ions

Le système chimique étudié est présenté dans le Tableau 1.3-5. Ce test présente une zone où la matrice jacobienne de la fonction objectif est quasi-singulière, conduisant à l'échec des méthodes de type Newton-Raphson. De plus, comme la *pente* de la fonction objectif est très faible, la méthode du Simplex est très souvent prise en défaut.

#### Méthode des Fractions Continues Positives

La méthode FCP permet d'obtenir la solution quel que soit le point de départ choisi. Cependant, le temps de calcul est relativement long.

#### Méthode du Simplex

La méthode du Simplex se révèle très fragile sur ce test. De nombreuses concentrations initiales ne permettent pas de trouver la solution. Dans les cas où la solution est trouvée, les temps de calculs sont longs.

#### Méthode de Newton-Raphson

Avec la méthode de Newton-Raphson, (Figure 1.3-25) de nombreuses concentrations initiales ne permettent pas de converger vers la solution. Hors ces points, la solution est trouvée rapidement. Les concentrations initiales qui ne permettent pas d'obtenir la solution conduisent la méthode de Newton-Raphson sur une zone où la matrice jacobienne Z de la fonction objectif est singulière ou quasi-singulière, ce qui entraîne l'échec de la procédure de minimisation.

### Méthode de Newton-Raphson modifiée par polishing-factor

Le test de l'échange d'ions montre que la modification de la méthode de Newton-Raphson par *polishing factor* peut parfois induire plus de problèmes que la méthode de Newton-Raphson classique. On remarque en effet sur la Figure 1.3-26 que les points de non-convergence sont beaucoup plus nombreux que sur la Figure 1.3-25. Les pas d'avancement  $\Delta X$  de la méthode modifiée sont plus petits que ceux de la méthode classique. Il y a ainsi de plus nombreux processus de minimisation qui passent par les zones où la matrice jacobienne est singulière ou quasi-singulière.

## Méthode de Newton-Raphson modifiée par respect du CAI

En imposant le respect du domaine chimiquement autorisé, la robustesse de la méthode de Newton-Raphson est fortement améliorée, puisque dans ce cas, seules quelques jeux de concentrations initiales en composant ne permettent pas d'obtenir la solution (Figure 1.3-27).

#### Méthode de Newton-Raphson avec relaxation par la méthode de la sécante

La mise en œuvre de la technique de relaxation par la méthode de la sécante permet de réduire les problèmes de convergence par rapport à une méthode de Newton-Raphson standard. Mais cette méthode ne permet pas de surmonter l'obstacle que constitue une zone où la matrice jacobienne est singulière (Figure 1.3-28).

## Algorithme de SPECY

L'algorithme de SPECY donne les meilleurs résultats (Figure 1.3-29). La solution est trouvée pour tous les points initiaux. De plus, les temps de calculs sont très courts, puisque le calcul ne demande que de 9 à 14 *u*. *CPU* quel que soit le point de départ. L'étape de préconditionnement par la méthode FCP permet de se rapprocher de la solution sans faire appel au gradient de la fonction objectif.



Figure 1.3-23 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode FCP. En abscisses pour log [Ca<sup>2+</sup>] et ordonnées pour log [Al<sup>3+</sup>], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-24 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode du Simplex. En abscisses pour log [Ca<sup>2+</sup>] et ordonnées pour log [Al<sup>3+</sup>], pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-25 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson.

En abscisses pour log  $[Ca^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[Al^{3+}]$ , pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-26 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson modifiée par *polishing factor*.

En abscisses pour log  $[Ca^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[Al^{3+}]$ , pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-27 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson modifiée par respect du CAI.

En abscisses pour log [Ca<sup>2+</sup>] et ordonnées pour log [Al<sup>3+</sup>], pas de 0.1 unité log.





En abscisses pour log  $[Ca^{2+}]$  et ordonnées pour log  $[Al^{3+}]$ , pas de 0.1 unité log.



Figure 1.3-29 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de SPECY. En abscisses pour log [Ca<sup>2+</sup>] et ordonnées pour log [Al<sup>3+</sup>], pas de 0.1 unité log.

# **1.3.6 CONCLUSION**

L'étude des méthodes présentées sur les tests de l'acide gallique, de la pyrite et de l'échange d'ion nous montre que :

(*i*) La méthode la plus robuste est la méthode des Fractions Continues Positives.

*(ii)* La méthode FCP permet une approximation grossière de l'équilibre thermodynamique très rapide, ce qui en fait la méthode idéale pour une étape de pré-conditionnement.

*(iii)* La méthode du Simplex, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature, présente souvent des problèmes de convergence.

*(iv)* Conformément à ce qui était attendu, la méthode de Newton-Raphson est très peu robuste dès que le système est mal conditionné.

(v) Les techniques du *polishing factor*, de relaxation par la méthode de la sécante et du respect du CAI sont efficaces mais peuvent parfois être mises en défaut.

(*vi*) La technique de relaxation par la méthode de la sécante semble assurer une plus grande robustesse que celle du *polishing factor* sur les cas étudiés. Bien que son coût en temps de calcul soit supérieur, nous pensons que la technique de relaxation par la méthode de la sécante est préférable.

*(vii)* L'algorithme de SPECY permet d'allier efficacement la robustesse de la méthode des Fractions Continues Positives, de la technique de relaxation par la méthode de la sécante et du respect du CAI et la rapidité de la méthode de Newton-Raphson.

# 1.4 MODELISATION DE LA CINETIQUE DES REACTIONS

La modélisation de l'évolution cinétique des systèmes chimiques présente de nombreuses difficultés. Elle est décrite par des systèmes d'équations différentielles ordinaires (ODE) de dimension égale au nombre d'espèces prises en compte. Ces systèmes numériques peuvent donc être de grande taille pour des systèmes chimiques complexes. De plus, les systèmes d'ODE décrivant la cinétique chimique sont parfois *raides* (Sandu *et al.*, 1997). Des équations raides sont des équations pour lequelles certaines méthodes implicites sont plus performantes que les méthodes explicites. (Hairer et Wanner, 1996). Pour les systèmes chimiques, ceci peut également se traduire par des différences de plusieurs ordres de grandeur dans les temps de demi-réaction des espèces.

Dans notre étude, un problème supplémentaire apparaît. Nous souhaitons pouvoir étudier l'évolution d'un système chimique décrit à la fois par des équilibres thermodynamiques et des relations cinétiques. En effet, certaines réactions sont suffisamment rapides pour pouvoir être considérée comme instantanément à l'équilibre thermodynamique. De plus, l'absence de données expérimentales peut parfois imposer l'une ou l'autre des formulations. Enfin, dans l'hypothèse de la simulation d'un écoulement réactif, le nombre d'équations de transport à prendre en compte est égal à la somme du nombre de composants décrivant la partie thermodynamique du système chimique et du nombre d'espèces régies par des lois cinétiques. En terme de temps de calcul, il est donc beaucoup plus avantageux de limiter au maximum le nombre d'espèces régies par des lois cinétiques.

# **1.4.1 Aperçu Bibliographique**

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour le résolution des systèmes d'ODE décrivant l'évolution cinétique d'un système chimique. Seules certaines méthodes implicites ou semiimplicites sont adaptées à la résolution de systèmes raides. Les articles de Sandu *et al.*, (1997*a*,*b*), appliqués au cas de la chimie athomsphérique, constituent des éléments de référence pour l'étude de la résolution des systèmes décrivant la cinétique chimique. Les vitesses de réaction sont écrites sous une forme particulière, adaptée à leur problèmatique :

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) = \mathbf{P} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{L} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-34)

# 1.4.1.1 METHODES EXPLICITES

Les méthodes sont dites explicites s'il n'est pas nécessaire de résoudre un système matriciel pour trouver la solution. Les méthodes explicites les plus classiques, méthodes d'Euler ou de Runge Kutta, ne sont pas adaptées à la résolutions de systèmes raides (Hairer et Wanner, 1996). Cependant, les méthodes de type prédicteur-correcteur permettent de surmonter cet inconvénient par la mise en place d'un système d'itérations dans la phase de correction.

## 1.4.1.1.1 Méthodes QSSA

#### Méthode QSSA standard

La méthode QSSA (Quasi Steady State Approximation) standard donne la concentration des espèces Cc au pas de temps n + 1 selon la formule :

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1} = e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}^n} \cdot \mathbf{C}\mathbf{c}^n + \left(\mathbf{I}\mathbf{d} - e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}^n}\right) \cdot \mathbf{L}^{n-1} \cdot \mathbf{P}^n$$
(1.4-1)

où  $\mathbf{L}^n$  et  $\mathbf{P}^n$  sont les termes de production et de disparition des espèces au pas de temps *n*. Cette méthode est explicite (Sandu *et al.*, 1997*a*) car la matrice  $\mathbf{L}$  est diagonale. Cette méthode a une précision d'ordre un.

#### Méthode QSSA extrapolée

Une autre méthode QSSA est basée sur une extrapolation de type Richardson de la méthode standard. La procédure de résolution est donnée par (1.4-2). Sandu *et al.* (1997*a*) précisent que la méthode par extrapolation est environ deux fois plus coûteuse en temps de calcul (à pas de temps égal) que la méthode standard. Cette méthode a une précision d'ordre deux.

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1} = e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}^{n}} \cdot \mathbf{C}\mathbf{c}^{n} + \left(\mathbf{I}\mathbf{d} - e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}^{n}}\right) \cdot \mathbf{L}^{n-1} \cdot \mathbf{P}^{n}$$

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}^{n}} \cdot \mathbf{C}\mathbf{c}^{n} + \left(\mathbf{I}\mathbf{d} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}^{n}}\right) \cdot \mathbf{L}^{n-1} \cdot \mathbf{P}^{n}$$

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}^{n+\frac{1}{2}}} \cdot \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+\frac{1}{2}} + \left(\mathbf{I}\mathbf{d} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}^{n+\frac{1}{2}}}\right) \cdot \left(\mathbf{L}^{n+\frac{1}{2}}\right)^{-1} \cdot \mathbf{P}^{n+\frac{1}{2}}$$

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1} = 2 \cdot \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}$$

$$(1.4-2)$$

#### Avantages et inconvénients

Comme la matrice L est diagonale, ces méthodes peuvent être mise en place sans inversion de matrice. De ce fait, il s'agit probablement des méthodes les plus économes en temps de calcul. Sandu *et al.* (1997*a*) montrent que la méthode QSSA extrapolée donne de meilleurs résultats que les méthodes de type prédicteur-correcteur, mais que ses performances sont inférieures à celles des méthodes implicites.

## 1.4.1.1.2 Méthodes Prédicteur-Correcteur

Ces méthodes sont utilisées par Zysset et al. (1994) et Sandu et al. (1997a). Certaines différences apparaissent selon les auteurs.

#### Méthode Prédicteur-correcteur à deux types d'espèces

Pour Zysset *et al.* (1994), au cours de la résolution, les espèces sont séparées en espèces rapides et espèces lentes selon le rapport entre leur temps de demi-vie et la durée du pas de

temps. La durée du pas de temps est définie en fonction du temps de demi-vie des espèces, avec  $\alpha$  pris égal à 10<sup>-3</sup> :

$$\Delta t = \alpha \cdot \min_{i=1,Ncc} \left[ \frac{Cc_i}{f_{cin_i} \left( \mathbf{Cc} \right)} \right]$$
(1.4-3)

Une espèce  $Cc_i$  est considérée comme rapide si elle respecte le critère (1.4-4), comme lente sinon.

$$\Delta t > \frac{1}{L_i} \tag{1.4-4}$$

L'étape de prédiction s'écrit pour les espèces lentes :

$$Cc_i^{n+1,0} = Cc_i^n + \Delta t \cdot f_{cin_i} \left( \mathbf{Cc}^n \right)$$
(1.4-5)

et pour les espèces rapides

$$Cc_i^{n+1,0} = Cc_i^n + \frac{\Delta t \cdot f_{cin_i} \left(\mathbf{C}\mathbf{c}^n\right)}{1 + \frac{\Delta t \cdot L_i^n}{2}}$$
(1.4-6)

La correction est assurée par un processus itératif qui s'écrit pour les espèces lentes :

$$Cc_{i}^{n+1,k+1} = Cc_{i}^{n} + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left[ f_{cin_{i}} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n} \right) - f_{cin_{i}} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,k} \right) \right]$$
(1.4-7)

et pour les espèces rapides :

$$Cc_i^{n+1,k+1} = Cc_i^n + \frac{2 \cdot \Delta t \cdot \left[P_i^{n+1,k} - L_i^n \cdot Cc_i^n + f_{cin_i}\left(\mathbf{Cc}^n\right)\right]}{4 + \Delta t \cdot \left(L_i^n + L_i^{n+1,k}\right)}$$
(1.4-8)

Les itérations de l'étape de correction sont poursuivies jusqu'à ce que le critère de convergence (1.4-9) soit atteint :

$$max\left[\frac{\left|Cc_{i}^{n+1,k+1}-Cc_{i}^{n+1,k}\right|}{Cc_{i}^{n+1,k+1}}\right] < \varepsilon$$

$$(1.4-9)$$
#### Méthode Prédicteur-Correcteur à trois types d'espèces

Sandu *et al.* (1997*a*) définissent trois sortes d'espèces en fonction du rapport entre la durée de demi-vie des espèces et celle du pas de temps. Cette méthode ne nécessite pas d'itérations, ni dans l'étape de prédiction, ni dans celle de correction.

Les espèces lentes sont déterminées selon la relation :

$$\frac{1}{L_i} > 5 \cdot \Delta t \tag{1.4-10}$$

L'étape de prédiction s'écrit comme précedement :

$$Cc_i^{n+1,0} = Cc_i^n + \Delta t \cdot f_{cin_i} \left( \mathbf{Cc}^n \right)$$
(1.4-11)

et l'étape de correction :

$$Cc_i^{n+1,k+1} = Cc_i^n + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left[ f_{cin_i} \left( \mathbf{C} \mathbf{c}^n \right) - f_{cin_i} \left( \mathbf{C} \mathbf{c}^{n+1,k} \right) \right]$$
(1.4-12)

Les espèces intermédiaires sont définies à l'aide du critère suivant :

$$0, 2 \cdot \Delta t \le \frac{1}{L_i} \le 5 \cdot \Delta t \tag{1.4-13}$$

Pour ces espèces, l'étape de prédiction s'écrit :

$$Cc_i^{n+1,0} = \frac{Cc_i^n \cdot \left(2 - L_i^n \cdot \Delta t\right) + 2 \cdot P_i^n \cdot \Delta t}{2 + L_i^n \cdot \Delta t}$$
(1.4-14)

et l'étape de correction :

$$Cc_{i}^{n+1,k+1} = \frac{Cc_{i}^{n} \cdot \left(L_{i}^{n} + L_{i}^{n+1,k} - L_{i}^{n} \cdot L_{i}^{n+1,k} \cdot \Delta t\right) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(P_{i}^{n} + P_{i}^{n+1,k}\right) \cdot \left(L_{i}^{n} + L_{i}^{n+1,k}\right)}{L_{i}^{n} + L_{i}^{n+1,k} + L_{i}^{n} \cdot L_{i}^{n+1,k} \cdot \Delta t}$$
(1.4-15)

Les espèces rapides sont caractérisées par :

$$\frac{1}{L_i} < 0, 2 \cdot \Delta t \tag{1.4-16}$$

Ces espèces sont considérées comme à l'équilibre thermodynamique :

$$Cc_i^{n+1} = Cc_i^n \cdot \frac{P_i^n}{L_i^n} \tag{1.4-17}$$

Un critère de convergence semblable au critère (1.4-9) est utilisé pour mettre fin aux itérations de l'étape de correction. Un processus de contrôle du pas de temps est ajouté à la méthode. En cas de non-convergence, un nouveau calcul est essayé avec un nouveau pas de temps, plus court. En cas de convergence rapide, la durée du pas de temps suivant est augmentée.

#### Commentaires

Zysset *et al.* (1994) comparent un schéma prédicteur-correcteur à deux espèces avec la méthode de Gear (voir Hairer et Wanner 1996). Ils obtiennent alors une précision équivalente pour les deux méthodes, mais le schéma prédicteur-correcteur se révèle 4 fois plus rapide que la méthode de Gear.

Sandu *et al.* (1997*a*) donnent une conclusion très différente : le schéma prédicteur-correcteur à trois type d'espèces qu'ils ont étudié est l'un des moins performant.

Il est possible que la différence des systèmes cinétiques étudiés soit à l'origine de cette divergence d'opinion. En effet, Zysset *et al.* (1994) étudient un système d'une réaction réversible d'ordre un où les deux constantes cinétiques de formation et de disparition sont identiques, alors que Sandu *et al.* (1997*a*) étudient des systèmes cinétiques raides faisant intervenir de nombreuses espèces. Il semble donc que les schémas de type prédicteur-correcteur puissent être appliqués à des systèmes simples, mais non à des systèmes complexes.

### 1.4.1.2 METHODES IMPLICITES

Les méthodes implicites sont nombreuses (voir Hairer *et al.*, 2000, Hairer et Wanner, 1996). Nous n'en présentons que deux, parmi les plus utilisées.

### 1.4.1.2.1 Méthodes BFD

Les méthodes BDF (Backward Differentiation Formula) sont présentées de façon générale par Hairer *et al.* (2000). Utilisée par le code TWOSTEP (Verwer *et al.*, 1996), la méthode BDF d'ordre 2 est construite sur un pas de temps variable et une formule de différences finies implicite. D'autres méthodes de type BDF peuvent être construites (Hairer *et al.*, 2000). Les concentrations au pas de temps n + 1 sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1} = \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{c}^n + \gamma \cdot \Delta t \cdot f_{cin}\left(t^{n+1}, \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}\right)$$
(1.4-18)

avec

$$\gamma = \frac{c+1}{c+2} \text{ et } c = \frac{t^n - t^{n-1}}{t^{n+1} - t^n}$$
(1.4-19)

ainsi que

$$\tilde{\mathbf{C}}^{n} = \frac{\left(c+1\right)^{2} \cdot \mathbf{C} \mathbf{c}^{n} - \mathbf{C} \mathbf{c}^{n-1}}{c^{2} + 2c}$$
(1.4-20)

En utilisant la fonction cinétique  $f_{cin}$  écrite sous la forme (1.2-34), Verwer *et al.* (1996) obtiennent la relation suivante :

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1} = \left(\mathbf{I}\mathbf{d} + \gamma \cdot \Delta t \cdot \mathbf{L}\left(t^{n+1}, \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}\right)\right)^{-1} \times \left(\tilde{\mathbf{C}}^{n} + \gamma \cdot \Delta t \cdot \mathbf{P}\left(t^{n+1}, \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}\right)\right)$$
(1.4-21)

### 1.4.1.2.2 Méthodes de Rosenbrock

Hairer et Wanner (1996) donnent la définition d'une méthode de Rosenbrock d'ordre *s* par la relation suivante :

$$\mathbf{k}_{i} = \Delta t \cdot f_{cin} \left( \mathbf{C} \mathbf{c}^{n} + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \cdot k_{j} \right) + \Delta t \cdot \mathbf{J}^{n} \cdot \sum_{j=1}^{i} \gamma_{ij} \cdot \mathbf{k}_{j} \qquad i = 1, ..., s$$

$$\mathbf{C} \mathbf{c}^{n+1} = \mathbf{C} \mathbf{c}^{n} + \sum_{j=1}^{s} b_{j} \cdot \mathbf{k}_{j} \qquad (1.4-22)$$

où  $\mathbf{J}^n$  la matrice jacobienne de la fonction  $f_{cin}$  à  $t^n$ :

$$\mathbf{J}^{n} = f_{cin}^{\prime} \left( \mathbf{C} \mathbf{c}^{n} \right) \tag{1.4-23}$$

et  $\alpha_{ij}$ ,  $\gamma_{ij}$  et  $b_j$  sont des paramètres de la méthode.

Verwer *et al.* (1997) appliquent une méthode de Rosenbrock d'ordre 2 à des problèmes de réactions photochimiques avec dispersion. Sandu *et al.* (1997*b*) comparent plusieurs méthodes, explicites, implicites et différent schémas de Rosenbrock sur des problèmes de cinétique atmosphérique.

#### 1.4.1.2.3 Commentaires

Sandu *et al.* (1997*a,b*) montrent que les performances des méthodes implicites sont très bonnes et qu'elles varient selon les tests. Cependant, les méthodes de type Rosenbrock sont en général plus performantes que les autres. D'après ces auteurs, certains problèmes de robustesse peuvent apparaître pour les méthodes implicites.

### 1.4.1.3 CONCLUSION

Le choix d'une méthode de calcul de la cinétique d'un système chimique est intimement lié à la nature de ce système. Il convient alors de préciser quelles sont les propriétés mathématiques du système d'équations qui sera généré.

(i) Si les phénomènes cinétiques que l'on souhaite modéliser sont complexes, il semble que la méthode la plus adaptée soit une méthode de type Rosenbrock. En effet, toutes les études comparatives donnent les meilleurs résultats avec ces schémas dès que les phénomènes pris en compte sont complexes. Cependant, la mise en œuvre de ces méthodes est lourde puisqu'elle nécessite le calcul exact ou approché de la matrice jacobienne de la fonction cinétique et l'inversion de plusieurs matrices.

(ii) En l'état actuel des connaissances chimique sur la cinétique des phénomènes en milieu poreux naturel, il est probable que les réactions dont les propriétés cinétiques seront prisent en compte seront peu nombreuses. En ce cas, l'utilisation de solveurs très performants risque d'entraîner un surcoût important en temps de calcul sans apporter de gain notable en terme de précision. L'utilisation de techniques plus modestes semble alors raisonnable. Parmi celles-ci, l'approche QSSA extrapolé doit retenir notre attention. Cette approche donne des résultats très correct sur des systèmes raides, sans nécessiter un effort de calcul trop important. Elle semble donc constituer un compromis intéressant entre la précision de la méthode et son efficacité.

### **1.4.2 Systeme Thermodynamique-Cinetique**

### 1.4.2.1 METHODE DE RESOLUTION

### 1.4.2.1.1 Adaptation de la Méthode QSSA extrapolée

Afin de modéliser l'évolution d'un système chimique dont certaines réactions sont instantanées et d'autres contrôlées cinétiquement, il convient de développer une méthode pour résoudre un système couplé d'équations algébriques non linéaires (thermodynamique) et d'équations différentielles raides (cinétique). Le système est alors composé des équations suivantes :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}(\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.2-50)

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) = \mathbf{P} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{L} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-34)

$$[\mathbf{C}] = f_{eq}[\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

Les équations (1.4-2) décrivant la procédure de la méthode QSSA peuvent être modifiées pour prendre en compte la partie thermodynamique du système chimique :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1,1} = e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n}} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n}$$

$$+ \left( \mathbf{Id} - e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n}} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n}} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n}$$

$$+ \left( \mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n}} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1,2} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n+\frac{1}{2}}} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+\frac{1}{2}}$$

$$+ \left( \mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{Cc},\mathbf{C})^{n+\frac{1}{2}}} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n+\frac{1}{2}-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{Cc},\mathbf{C} \right)^{n+\frac{1}{2}}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1} = 2 \cdot [\mathbf{Cc}]^{n+1,2} - [\mathbf{Cc}]^{n+1,1}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1} = 2 \cdot [\mathbf{Cc}]^{n+1,2} - [\mathbf{Cc}]^{n+1,1}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1,2} = e^{-\frac{1}{2} \cdot \mathbf{Cc}} = e^{-\frac{1}{2} \cdot \mathbf$$

De même, il convient de modifier l'équation (1.2-50) Afin de l'adapter à la méthode QSSA. Pour ce faire, on décompose la matrice **Kr** en la somme d'une matrice diagonale **Kr**<sub>D</sub> et d'une matrice dont la diagonale est nulle **Kr**<sub>ND</sub> :

$$\mathbf{K}r = \mathbf{K}r_D + \mathbf{K}r_{ND} \tag{1.4-25}$$

L'équation (1.2-50) s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = \left(-\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}\left(\mathbf{C}\mathbf{c},\mathbf{C}\right) - \mathbf{K}\mathbf{r}_{ND}^{T} \cdot [\mathbf{T}]\right) - \mathbf{K}\mathbf{r}_{D}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.4-26)

La matrice  $Kr_D$  étant diagonale, on retrouve la forme de l'équation (1.2-34) adaptée aux concentrations totales en composant T et l'on peut écrire (1.4-27) avec (1.4-28) :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = \mathbf{P}_T \left( \mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}, \mathbf{T} \right) - \mathbf{L}_T \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.4-27)

avec 
$$\mathbf{P}_T(\mathbf{Cc}, \mathbf{C}, \mathbf{T}) = -\mathbf{Bc}^T \cdot f_{cin}(\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{Kr}_{ND}^T \cdot [\mathbf{T}]$$
 et  $\mathbf{L}_T = \mathbf{Kr}_D^T$  (1.4-28)

Pour les composants  $X_j$  qui ne sont pas radioactifs, le terme  $L_{Tj}$  est nul. De ce fait, la matrice diagonale  $L_T$  n'est pas toujours inversible et les termes  $L_{Tj}^{-1}$  ne sont pas toujours définis. Une distinction devra donc être faite entre les composants radioactifs obéissant à la relation (1.4-27) et les composants stables obéissant à la relation (1.4-29) :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = \mathbf{P}_T \left( \mathbf{Cc}, \mathbf{C}, \mathbf{T} \right)$$
(1.4-29)

La résolution d'un système thermodynamique-cinétique par la méthode QSSA extrapolée décrite par les équations (1.4-24) est décrite ci-après :

### 1.4.2.1.2 Présentation de la Méthode de Couplage

Dans la première partie du calcul, les valeurs des concentrations en espèces cinétiques et thermodynamiques calculée au pas de temps *n* permettent d'effectuer l'étape de prédiction sur les espèces cinétiques (1.4-30), le calcul sur le premier demi-pas de temps (1.4-31), ainsi que l'étape de prédiction (1.4-32) et le calcul au premier demi-pas de temps (1.4-33) sur les concentrations totales thermodynamiques en composants T :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C}\mathbf{c} \end{bmatrix}^{n+1,1} = e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{C}\mathbf{c} \end{bmatrix}^{n} + \left( \mathbf{I}\mathbf{d} - e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)^{-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)$$
(1.4-30)

$$[\mathbf{Cc}]^{n+\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)} \cdot [\mathbf{Cc}]^{n} + \left( \mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)^{-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{Cc}^{n}, \mathbf{C}^{n} \right)$$
(1.4-31)

$$[\mathbf{T}]^{n+1,1} = e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}_T} \cdot [\mathbf{T}]^n + (\mathbf{Id} - e^{-\Delta t \cdot \mathbf{L}_T}) \cdot \mathbf{L}_T^{-1} \cdot \mathbf{P}_T (\mathbf{Cc}^n, \mathbf{C}^n, \mathbf{T}^n)$$
(1.4-32)

$$\left[\mathbf{T}\right]^{n+\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta t}{2}\cdot\mathbf{L}_{T}} \cdot \left[\mathbf{T}\right]^{n} + \left(\mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2}\cdot\mathbf{L}_{T}}\right) \cdot \mathbf{L}_{T}^{-1} \cdot \mathbf{P}_{T}\left(\mathbf{Cc}^{n}, \mathbf{C}^{n}, \mathbf{T}^{n}\right)$$
(1.4-33)

Pour les composants stables, l'équation (1.4-29) est résolue par un schéma explicite en temps sur la totalité du pas de temps pour l'étape de prédiction ainsi que sur le premier demi pas de temps.

$$\left[\mathbf{T}\right]^{n+1,1} = \left[\mathbf{T}\right]^{n} + \mathbf{P}_{T}\left(\mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n}, \mathbf{T}^{n}\right) \cdot \Delta t$$
(1.4-34)

$$\left[\mathbf{T}\right]^{n+\frac{1}{2}} = \left[\mathbf{T}\right]^{n} + \mathbf{P}_{T}\left(\mathbf{C}\mathbf{c}^{n}, \mathbf{C}^{n}, \mathbf{T}^{n}\right) \cdot \frac{\Delta t}{2}$$
(1.4-35)

Pour l'étape de correction, la méthode QSSA décompose le pas de temps en deux, et calcule les concentrations en espèces cinétiques au demi pas de temps. Ces concentrations,  $\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1/2}$ , sont utilisées pour calculer également les concentrations en espèces thermodynamiques au demi pas de temps. Les concentrations totales en composant  $\mathbf{T}^{n+1/2}$  sont utilisées pour calculer les concentrations en espèces thermodynamiques  $\mathbf{C}^{n+1/2}$  au demi pas de temps (1.2-18). On effectue alors la deuxième partie du calcul en utilisant les valeurs des concentrations au demi pas de temps :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+1,2} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}} \right)} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{Cc} \end{bmatrix}^{n+\frac{1}{2}} + \left( \mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}} \right)} \right) \cdot \mathbf{L} \left( \mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}} \right)^{-1} \cdot \mathbf{P} \left( \mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}} \right)$$
(1.4-36)

$$\left[\mathbf{Cc}\right]^{n+1} = 2 \cdot \left[\mathbf{Cc}\right]^{n+1,2} - \left[\mathbf{Cc}\right]^{n+1,1}$$
(1.4-37)

Les concentrations totales en composants sont alors calculées pour le deuxième demi-pas de temps, par la relation (1.4-38) si le composant est radioactif, ou (1.4-39) s'il est stable, puis à la fin du pas de temps (1.4-40), puis utilisées pour calculer les concentrations en espèces thermodynamiques par (1.2-18).

$$[\mathbf{T}]^{n+1,2} = e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}_{T}} \cdot [\mathbf{T}]^{n+\frac{1}{2}}$$
(1.4-38)  
+  $\left(\mathbf{Id} - e^{-\frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{L}_{T}}\right) \cdot \mathbf{L}_{T}^{-1} \cdot \mathbf{P}_{T} \left(\mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{T}^{n+\frac{1}{2}}\right)$ (1.4-39)  
$$[\mathbf{T}]^{n+1,2} = [\mathbf{T}]^{n+\frac{1}{2}} + \mathbf{P}_{T} \left(\mathbf{Cc}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{C}^{n+\frac{1}{2}}, \mathbf{T}^{n+\frac{1}{2}}\right) \cdot \frac{\Delta t}{2}$$
(1.4-39)  
$$[\mathbf{T}]^{n+1} = 2 \cdot [\mathbf{T}]^{n+1,2} - [\mathbf{T}]^{n+1,1}$$
(1.4-40)

Cette approche nécessite donc deux calculs de l'équilibre thermodynamique par pas de temps. Fidèle à l'esprit de la méthode QSSA, les concentrations totales en composants sont considérées ici comme des espèces cinétiques.

### 1.4.2.1.3 Adaptation Automatique du Pas de Temps

#### Généralités

La résolution du système différentiel (1.2-34) par une méthode extrapolée permet, d'après Hairer *et al.* (2000), de donner une estimation de l'erreur commise par l'approximation  $\mathbf{Cc}^{n+1,3}$ , en notant *p* l'ordre de précision de la méthode non extrapolée et  $\mathbf{Cc}_{Ex}^{n+1}$  la solution exacte au pas de temps n+1:

$$\mathbf{C}\mathbf{c}_{Ex}^{n+1} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} = \frac{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}}{2^{p} - 1} + O\left(\Delta t^{p+2}\right)$$
(1.4-41)

La solution  $\mathbf{Ce}^{n+1}$  donnée par la méthode extrapolée est alors calculée par la relation :

$$\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1} = \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} + \frac{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}}{2^{p} - 1}$$
(1.4-42)

L'erreur absolue  $\mathbf{E}_{abs}(\Delta t)$  commise par la méthode extrapolée peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\mathbf{E}_{abs}\left(\Delta t\right) = \left|\mathbf{C}\mathbf{c}_{Ex}^{n+1} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}\right| \tag{1.4-43}$$

On a alors l'inégalité suivante :

$$\mathbf{E}_{abs}\left(\Delta t\right) \le \left|\mathbf{C}\mathbf{c}_{Ex}^{n+1} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3}\right| \tag{1.4-44}$$

En injectant la relation (1.4-41) dans l'inégalité (1.4-44), on obtient :

$$\mathbf{E}_{abs}\left(\Delta t\right) \le \left|\frac{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}}{2^{p} - 1}\right| \tag{1.4-45}$$

On souhaite que l'approximation proposée par la méthode extrapolée soit exacte à  $\varepsilon$  près (1.4-46). Il faut donc que cette approximation vérifie le critère de précision (1.4-47) :

$$\frac{\mathbf{E}_{abs}(\Delta t) \leq \varepsilon}{\left|\frac{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}}{2^{p} - 1}\right| \leq \varepsilon} \tag{1.4-46}$$

Soit alors  $\Delta t_{in}$  le pas de temps initialement utilisé par la méthode extrapolée,  $\varepsilon$  la précision minimale requise et  $\Delta t_{fin}$  le pas de temps permettant d'assurer le respect du critère (1.4-46). On peut alors écrire :

$$\left|\frac{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3}(\Delta t_{in}) - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}(\Delta t_{in})}{2^{p} - 1}\right| = \alpha \cdot (\Delta t_{in})^{p+1}$$

$$\varepsilon = \alpha \cdot (\Delta t_{fin})^{p+1}$$
(1.4-48)

Le pas de temps  $\Delta t_{fin}$  est alors calculé par :

$$\Delta t_{fin} = \left[ \frac{\varepsilon \cdot \left(2^{p} - 1\right)}{\left| \mathbf{C} \mathbf{c}^{n+1,3} \left(\Delta t_{in}\right) - \mathbf{C} \mathbf{c}^{n+1,1} \left(\Delta t_{in}\right) \right|} \right]^{\frac{1}{p+1}} \cdot \Delta t_{in}$$
(1.4-49)

#### Application à la méthode QSSA extrapolée

L'estimation de l'erreur proposée par la relation (1.4-43) est une estimation en erreur absolue. Etant donné que les systèmes chimique qui seront modélisés verront les concentrations varier sur plusieurs ordres de grandeurs, on définit l'erreur relative  $\mathbf{E}(\Delta t)$  commise par la méthode, ainsi que l'estimation de l'erreur relative  $\mathbf{E}_{est}(\Delta t)$ :

$$\mathbf{E}(\Delta t) = \frac{\left|\mathbf{C}\mathbf{c}_{Ex}^{n+1} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}\right|}{\mathbf{C}\mathbf{c}_{Ex}^{n+1}}$$

$$\mathbf{E}_{est}(\Delta t) = \frac{1}{\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1}}\left|\mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,3} - \mathbf{C}\mathbf{c}^{n+1,1}\right|$$
(1.4-51)

La méthode QSSA standard étant une méthode d'ordre 1 (Sandu *et al.* 1997), on a p = 1. Les relations sont alors (1.4-52) pour le critère de précision sur l'erreur relative estimée, (1.4-53) pour le pas de temps assurant le respect du critère de précision et (1.4-50) pour l'erreur commise par la méthode QSSA extrapolée.

$$\mathbf{E}_{est}(\Delta t) \le \varepsilon \tag{1.4-52}$$

$$\Delta t_{fin} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{Max \left[ \mathbf{E}_{est} \left( \Delta t_{in} \right) \right]}} \cdot \Delta t_{in}$$
(1.4-53)

Il est alors possible de construire un algorithme générant automatiquement le pas de temps de la méthode en fonction de la précision désirée. Cependant, un tel algorithme nécessite un pas de temps initial. Celui-ci peut être choisi en fonction du temps de  $L^{-1}$ . Dans la pratique, on utilisera :

$$\Delta t_{init} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{Max(\mathbf{L})}}$$
(1.4-54)

On peut envisager de rechercher le respect du critère (1.4-52),  $\mathbf{E}_{est}(\Delta t) \leq \varepsilon$ , de façon stricte à chaque pas de calcul, et donc mettre en place une procédure d'itérations sur la durée des pas de temps construite sur la relation (1.4-53). Cependant, un contrôle aussi strict ne semble pas nécessaire. Une autre approche a été mise en place, consistant à calculer au pas de temps n + 1, sa durée  $\Delta t^{n+1}$  en fonction de l'erreur commise au pas de temps n (1.4-55) :

$$\Delta t^{n+1} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{Max \left| \mathbf{E}_{est} \left( \Delta t \right) \right|}} \cdot \Delta t^{n}$$
(1.4-55)

Afin de maîtriser plus finement l'évolution du pas de temps, un contrôle à postériori de la précision obtenue est effectué. Si l'erreur estimée est inférieure à 10  $\varepsilon$ , l'approximaiton est validé et cette erreur est utilisée pour évaluer la durée du pas de temps suivant. En revanche, si l'erreur estimée est supérieure à 10  $\varepsilon$ , le calcul est rejeté et le pas de temps est recalculé sur

une nouvelle durée, plus courte, évaluée en fonction de l'erreur. Ainsi, le critère de précision utilisé pour accepter l'approximation est :

$$\mathbf{E}_{est}(\Delta t) \le 10 \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \tag{1.4-56}$$

Les développements justifiant l'adaptation du pas de temps et le contrôle de l'erreur sont réalisés en utilisant une formulation en erreur absolue. Or pour gérer efficacement les différents ordres de grandeurs des concentrations, il est nécessaire de mettre en œuvre une formulation en terme d'erreur relative. Il sera alors nécessaire de vérifier la validité des méthodes utilisées.

### 1.4.2.2 VALIDATION DE LA METHODE

### 1.4.2.2.1 Réactions en chaîne

Une première étape de validation de la méthode est réalisée en comparant les résultats numériques avec ceux d'une solution analytique. L'obtention d'une solution analytique impose un système chimique simple. Lasaga (1981) présente une réaction en chaîne entre trois espèces et donne une solution analytique au problème. Le système chimique considéré est le suivant :

$$Cc_1 \xrightarrow{k_1} Cc_2 \xrightarrow{k_2} Cc_3 \tag{1.4-57}$$

L'évolution des concentrations en chacune des espèces  $[Cc_i]$  au cours du temps en fonction des concentrations initiales  $[Cc_i^0]$  est (Lasaga, 1981) :

$$[Cc_1](t) = [Cc_1^0]e^{-k_1 t}$$
(1.4-58)

$$[Cc_{2}](t) = [Cc_{2}^{0}]e^{-k_{2}t} + \frac{k_{1}[Cc_{1}^{0}]}{k_{2} - k_{1}}(e^{-k_{1}t} - e^{-k_{2}t})$$
(1.4-59)

$$[Cc_{2}](t) = [Cc_{3}^{0}] + [Cc_{2}^{0}](1 - e^{-k_{2}t}) + [Cc_{1}^{0}]\left(1 - e^{-k_{1}t} - \frac{k_{1}}{k_{2} - k_{1}}\left(e^{-k_{1}t} - e^{-k_{2}t}\right)\right)$$
(1.4-60)

L'évolution de ce système chimique a été calculée avec les conditions initiales et les constantes chimiques suivantes (1.4-61) :

$$\begin{bmatrix} Cc_1^0 \end{bmatrix} = 1 \text{ M} \quad \begin{bmatrix} Cc_2^0 \end{bmatrix} = 0 \text{ M} \quad \begin{bmatrix} Cc_3^0 \end{bmatrix} = 0 \text{ M}$$

$$k_1 = 1,01 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$
(1.4-61)

L'évolution des concentration des trois espèces cinétiques au cours du temps est illustrée par la Figure 1.4-1.



Figure 1.4-1 : Evolution des concentrations calculées analytiquement dans le système (1.4-57).

L'équation (1.4-53) prévoit une relation d'ordre 2 entre durée du pas de temps et critère de précision  $\varepsilon$ . Cette relation est vérifiée comme le montre la Figure 1.4-2. L'utilisation d'une formulation en erreur relative ne modifie donc pas la relation entre critère de précision et pas de temps. En ne recommençant le calcul avec un nouveau pas de temps que si l'erreur estimée est supérieure à 10  $\varepsilon$ , on obtient une variation régulière du pas de temps.



Figure 1.4-2 : Evolution du pas de temps en fonction du critère de précision

La Figure 1.4-3 donne l'évolution des erreurs absolues sur les concentrations (1.4-43) pour un critère de précision formulé en erreur absolue (1.4-47). On vérifie alors que pour cette formulation, la méthode QSSA extrapolée est d'ordre 2 par rapport au pas de temps, et que le critère de précision (1.4-47) permet de garantir  $E_{abs}(\Delta t) < \varepsilon$ . On remarque sur la Figure 1.4-3

que l'on a  $\mathbf{E}_{abs}(\Delta t) \lesssim \varepsilon$  pour les concentrations importantes et  $\mathbf{E}_{abs}(\Delta t) \ll \varepsilon$  pour les faibles concentrations.



Figure 1.4-3 : Erreur absolues pour un critère de précision absolu

Si l'on exprime l'erreur relative (1.4-50) donnée par la même approximation obtenue avec le critère de précision (1.4-47), on remarque que l'erreur relative sur les concentrations faibles est très supérieure à  $\varepsilon$  (Figure 1.4-4). Ainsi, un tel critère de précision conduira à une approximation plus précise pour les espèces concentrées que pour les espèces à l'état de trace.



Figure 1.4-4 : Erreur relative pour un critère de précision absolu

Il est donc indispensable d'assurer un contrôle de l'erreur relative. La Figure 1.4-5 donne l'évolution des erreurs relatives (1.4-50) pour un algorithme QSSA extrapolé utilisant un critère de précision relatif (1.4-56). Une telle approximation donne alors une précision équivalente pour toutes les espèces chimiques, que les concentrations soient faibles ou importantes.



Figure 1.4-5 : Erreur relative pour un critère de précision relatif

L'utilisation du critère de précision (1.4-56) conduit à des erreurs relatives par rapport à l'analytique parfois plus importantes que le seuil prédéfini  $\varepsilon$  comme le montre la Figure 1.4-5. Cependant, un tel critère évite de recalculer les pas de temps pour lesquels l'erreur estimée (1.4-51) est très légèrement supérieure à  $\varepsilon$ . Comme la durée du pas de temps suivant est calculée en fonction de cette erreur estimée (1.4-55), ce dépassement d'erreur est corrigé au pas de temps suivant. Les gains en temps de calcul induit par cette technique compensent largement la perte de précision, puisque les temps de calculs sont 10 fois plus court que lorsque le critère (1.4-52) est strictement respecté.

### 1.4.2.2.2 Evolution d'une Solution de CO<sub>2</sub> Dissous

Les réactions cinétiques prisent en comptes sont celles de l'hydratation du  $CO_2$  dissous présentées au paragraphe 1.2.2.4.2. Les vitesses de réactions sont données par la relation (1.2-42) et le système est décrit par le Tableau 1.2-11 des équilibres-cinétique. Les résultats obtenus par cette technique concordent bien avec ceux obtenus analytiquement par Stumm et Morgan (1996). Ces auteurs donnent la solution (1.4-63) pour la réaction (1.4-62) avec  $\chi$  l'avancement de la réaction et  $\chi_e$  l'avancement à l'équilibre :

$$CO_2(aq) + H_2O \xrightarrow{k_f}_{k_d} HCO_3^- + H^+$$
(1.4-62)

avec  $k_f = 3 \ 10^{-2} \ \text{s}^{-1}$ ,  $k_d = 7 \ 10^{-4} \ \text{M}^{-1} \ \text{s}^{-1}$  et  $[HCO_3^-]^\circ = [H^+] = 0 \ \text{M}$ .

$$k_{f}t = \frac{\chi_{e}}{\left(2[CO_{2}]^{\circ} - \chi_{e}\right)} \ln \frac{[CO_{2}]^{\circ} \chi_{e} + \chi([CO_{2}]^{\circ} - \chi_{e})}{[CO_{2}]^{\circ} (\chi_{e} - \chi)}$$
(1.4-63)

Soit :

$$\chi = \frac{[CO_2]^{\circ} \chi_e \left(1 - \exp\left(-\frac{\left(2[CO_2]^{\circ} - \chi_e\right)}{\chi_e} \cdot k_f t\right)\right)}{[CO_2]^{\circ} + \left([CO_2]^{\circ} - \chi_e\right) \exp\left(-\frac{\left(2[CO_2]^{\circ} - \chi_e\right)}{\chi_e} \cdot k_f t\right)}$$
(1.4-64)

 $\chi_{e},$  l'avancement à l'équilibre, s'obtient à partir de :

$$k_f\left(\left[CO_2\right]^\circ - \chi_e\right) = k_d \cdot \chi_e^2 \tag{1.4-65}$$

d'où 
$$\chi_e = \frac{1}{2} \frac{k_f}{k_d} \left( -1 + \sqrt{1 + 4 [CO_2]^{\circ} \frac{k_d}{k_f}} \right)$$
 (1.4-66)



Figure 1.4-6 :Evolution des concentrations dans un système fermé contenant du CO<sub>2</sub> dissous.

### 1.4.2.2.3 Système Calco-carbonique en Milieu Basique

Pour valider la méthode de couplage cinétique-thermodynamique, un système plus complexe, le système fermé calco-carbonique (Tableau 1.4-1), est utilisé. La cinétique prise en compte est celle de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (voir eq. (1.2-42)). Les autres réactions sont supposées à l'équilibre thermodynamique. Afin d'observer la précipitation puis la dissolution de la calcite, le système est initialement à un pH basique égal à 11.

	$H^+$	$HCO_3^-$	$Ca^{2+}$	log K
$H^+$	1	0	0	0
$OH^-$	-1	0	0	-14
$HCO_3^-$	0	1	0	0
$CO_{3}^{2-}$	-1	1	0	-10,3
$Ca^{2+}$	0	0	1	0
$CaCO_3$	-1	1	1	-1,9
Total initial (M)	$T_{H^+} = -10^{-3}$	$T_{HCO_3^-} = 0$	$T_{Ca^{2+}} = 10^{-5}$	

Tableau 1.4-1 : Tableau des équilibres pour l'évolution du système calco-carbonique en milieu basique

La solution de référence est obtenue numériquement en imposant un pas de temps de calcul très faible. Pour cela, on utilise la méthode QSSA extrapolée avec un critère de précision  $\varepsilon = 10^{-8}$ . L'ensemble des simulations numériques convergent vers cette solution de référence si la durée du pas de temps est suffisamment réduite.



Figure 1.4-7 : Evolution des concentrations en fonction du temps pour le système calcocarbonique en milieu basique

Les erreurs commises sur chacune des espèces, cinétiques et thermodynamiques sont étudiées en fonction du temps de calcul. Les erreurs commises pour une espèce *Cc* sont calculées par :

$$E = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \frac{\left| Cc_{calc}^{i} - Cc_{ref}^{i} \right|}{Cc_{ref}^{i}}$$
(1.4-67)

où *N* est le nombre d'instants d'observation,  $Cc_{calc}^{i}$  la concentration calculée au temps *i*,  $Cc_{ref}^{i}$  la concentration de référence au temps *i*. L'effort de calcul est exprimé en unité CPU (u.CPU), unité comptée à l'horloge interne de l'ordinateur ayant servit aux calculs : PIII à 300 MHz.



Figure 1.4-8 : Relation entre précision et effort de calcul pour l'approche séparée, différence entre les espèces.

Dans la Figure 1.4-8, le critère de précision utilisé  $\varepsilon$  varie de 0,1 à 10<sup>-6</sup> de la gauche vers la droite. On constate que les erreurs maximales sont faites sur l'espèce la plus rapide ( $H_2CO_3$ ). Cependant, l'évolution des erreurs (de 0,1 à 10<sup>-6</sup>) est globalement similaire pour toutes les espèces comme le montre la Figure 1.4-8. Pour les critère de précision de 0,1 à 10<sup>-5</sup>, l'équivalence entre erreur commise et critère de précision est respectée. L'utilisation de solution numérique comme solution de référence est probablement à l'origine de l'exception à cette règle que constitue la simulation faite avec  $\varepsilon = 10^{-6}$ . On constate également que la relation entre précision et temps de calcul est globalement d'ordre 2, l'erreur diminuant de 8 ordres de grandeurs lorsque le temps de calcul augmente de 4 ordres de grandeur. L'association entre cinétique et équilibre n'entame donc pas les performances de la méthode QSSA extrapolée.

# **1.5 CONCLUSION**

Le code de calcul SPECY-NETIC est développé pour la modélisation de systèmes chimiques complexes décrit par des loi cinétiques et des équilibres instantanés. Cette description correspond à un besoin croissant pour analyser, comprendre et prévoir le comportement des milieux aquatiques naturels. Le manque de données cinétiques et le nombre d'espèces chimiques mises en jeu rendent l'hypothèse de l'équilibre instantané très attractive pour la modélisation de ces milieux. Mais l'importance de l'aspect cinétique de certains phénomènes comme les réactions aux interfaces ou les phénomènes biologiques rend l'utilisation d'une modélisation cinétique indispensable. SPECY-NETIC permet de concilier ces deux contraintes.

SPECY-NETIC utilise la méthode QSSA extrapolée pour le calcul de l'évolution cinétique d'un système chimique décrit par des lois cinétiques et thermodynamique. Cette méthode permet d'associer de façon simple et efficace les formulations cinétiques et thermodynamique des phénomènes chimiques dans un même modèle. L'équivalence entre le critère de précision et l'erreur commise par la méthode offre la possibilité de réaliser le calcul avec une précision connue et définie par l'utilisateur.

L'utilisation du code de calcul de la spéciation à l'équilibre SPECY apporte précision, robustesse et rapidité. SPECY offre la possibilité d'obtenir les concentrations de chaque espèce thermodynamique avec une précision relative de 10<sup>-9</sup> ou 10<sup>-12</sup> sans difficulté. Par l'association de la méthode FCP comme pré- et re-conditionnement, de la méthode de Newton-raphon comme moteur de calcul de précision et en imposant le respect du CAI, SPECY calcule la spéciation à l'équilibres thermodynamiques de système chimique complexes plus rapidement et avec moins de risque de non-convergence.

Enfin, SPECY-NETIC est un code très ouvert. Aucune limitation n'est posée, ni sur le nombre d'espèces cinétiques ou thermodynamiques, ni sur le nombre de composants (pour l'équilibre). Les lois cinétiques sont définies par l'utilisateur, avec pour seule consigne de les donner sous la forme  $f_i = P - L \cdot Cc$ .

SPECY-NETIC remplit donc les conditions posées pour être utilisé dans un code de calcul du transport de solutés réactifs en milieu poreux par séparation d'opérateur : évolutif, ouvert, robuste, rapide et précis.

# CHAPITRE II

# TRANSPORT

# **2.1 INTRODUCTION**

Le transport de masse en milieu poreux peut être modélisé par une équation de convectiondispersion (2.1-1) où  $\omega$  [-] est la porosité du milieu, *u* [L/T] le champ de vitesse de Darcy, **D** [L<sup>2</sup>/T] le tenseur de dispersion (Bear, 1972) et *R* les termes puits-source [M/T].

$$\omega \frac{\partial [C]}{\partial t} = -u \cdot \nabla [C] + \nabla (\mathbf{D} \cdot \nabla [C]) + R$$
(2.1-1)

La partie convective (2.1-2) de cette équation représente le déplacement moyen à la vitesse de Darcy. La partie dispersive (2.1-3) représente la variation des vitesses d'écoulement autour de cette vitesse moyenne.

$$\omega \frac{\partial [C]}{\partial t} = -u \cdot \nabla [C]$$
(2.1-2)

$$\omega \frac{\partial [C]}{\partial t} = \nabla \left( \mathbf{D} \cdot \nabla [C] \right)$$
(2.1-3)

Pour résoudre l'équation (2.1-1), le champ d'écoulement doit être calculé en chaque maille ou nœud de la discrétisation. Pour cela, il faut résoudre la loi de Darcy (2.1-4) et l'équation de diffusivité (2.1-5) :

$$u = -\overline{\mathbf{K}} \cdot \nabla h \tag{2.1-4}$$

$$S\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot u = Q \tag{2.1-5}$$

où  $\overline{\mathbf{K}}$  est le tenseur de conductivités hydrauliques [L/T], *h* la charge [L], *S* le coefficient d'emmagasinnement [-] et *Q* les termes puits-sources [L/T].

Le tenseur de dispersion **D** représente les influences combinées de plusieurs phénomènes physique : les phénomènes de diffusion moléculaire, les variations du chemin hydraulique, les variations de la vitesse de pore, les variations du champs de vitesse à l'intérieur des pores ainsi que les micro-hétérogénéités du milieu. On écrit alors :

$$\mathbf{D} = \mathbf{\alpha} \cdot u + \mathbf{I} \mathbf{d} \cdot d_C \tag{2.1-6}$$

où  $\alpha$  est le tenseur de dispersivité [L], **Id** [-] le tenseur identité et  $d_C$  [L<sup>2</sup>/T] le coefficient de diffusion moléculaire de l'élément transporté *C*. Souvent, la diffusion moléculaire est négligeable devant les autres phénomènes, et on écrit :

$$\mathbf{D} = \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{u} \tag{2.1-7}$$

En supposant le champ d'écoulement u connu, la résolution de l'équation de transport peut être effectuée par diverses méthodes (Bear et Verruijt 1987) : différences finies, élément finis, volumes finis, particle-tracking... Le succès de ces méthodes impose souvent le respect du critère de Courant et de Péclet. Pour un écoulement monodirectionnel, le critère de Courant s'écrit (2.1-8) et le critère de Péclet (2.1-9).

$$Co = \frac{u\Delta t}{\Delta x} \le 1 \tag{2.1-8}$$

$$Pe = \frac{u\Delta x}{\mathbf{D}} < 2 \tag{2.1-9}$$

Les critères de Courant et de Péclet imposent des restrictions très strictes sur la taille des mailles et des pas de temps. Ceci peut conduire à des temps de calcul et des besoins en place mémoire impressionnants. Diverses méthodes ont été développées pour s'affranchir de ces critères. L'approche développée depuis plusieurs années au sein du LHTMP (Siegel *et al.*, 1997) s'appuie sur une résolution séparée des opérateurs de dispersion (2.1-3) et de convection (2.1-2).

# 2.2 METHODE DES ELEMENTS FINIS MIXTES Hybrides

## **2.2.1 PRESENTATION**

Les méthodes numériques usuelles employées pour résoudre les équations régissant les phénomènes de transfert dans les milieux alluviaux sont les différences finies et les éléments finis. Ces méthodes classiques permettent le calcul soit d'une concentration moyenne par maille pour les différences finies, soit d'une concentration aux nœuds du maillage pour les éléments finis. Les flux dispersifs sont ensuite déterminés à l'aide de la loi de Fick. Dériver des concentrations approchées par une méthode numérique pour calculer des flux peut conduire à des résultats inacceptables et les tenseurs pleins sont par ailleurs difficilement pris en considération dans les méthodes de type différences finies.

La méthode des éléments finis mixtes apporte une réponse à ce type de problèmes en approchant simultanément la concentration et le flux. Cette idée est issue des recherches dans le domaine de la modélisation en mécanique des structures (résistance des matériaux) : on cherche ici à calculer à la fois les contraintes et les déplacements (Hermann, 1967). L'approche mixte a été présentée pour la première fois dans le domaine des écoulements potentiels par Meissner (1973). Cette méthode aboutit à un système d'équations dont les inconnues sont les concentrations moyennes par maille et les flux dispersifs à travers les facettes (pour des éléments mixtes d'ordre zéro). Cependant, la matrice associée au système est symétrique non définie positive et donc difficile à résoudre. La formulation mixte hybride (Arnold et Brezzi, 1985; Chavent et Jaffré, 1986, Chavent et Roberts, 1991) permet de supprimer cet inconvénient en choisissant comme inconnue du système la concentration moyenne par facette. La matrice associée au système mixte hybride est symétrique définie positive classiques. La résolution de ce type de système est très efficace avec la méthode des gradients conjugués préconditionnés.

Nous ne considérons qu'un écoulement en 2 dimensions pour simplifier la présentation. Le principe de résolution consiste à résoudre séparément la loi de Fick donnant le flux dispersif  $J_D$  intégrée sur la verticale (2.2-1) et l'équation de conservation (2.2-2) avec les conditions initiales et les conditions aux limites associées :

$$\mathbf{J}_D = -\mathbf{D} \cdot \nabla[C] \tag{2.2-1}$$

$$\omega \frac{\partial [C]}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = R \tag{2.2-2}$$

 $J_D$  est le flux dispersif unitaire (M.L/T), **D** le tenseur de dispersion (L<sup>2</sup>/T), [C] la concentration (M),  $\omega$  la porosité (-) et *R* les termes puits/source (M/T).

### **2.2.2 METHODE DE RESOLUTION**

### 2.2.2.1 DEFINITION DES FONCTIONS BASE

Nous allons utiliser les fonctions base permettant de définir l'espace de Raviart Thomas (Raviart et Thomas, 1977 ; Thomas, 1977) de plus bas degré (ordre 0). Pour un élément E de nf côtés (2D) ou nf facettes (3D), les fonctions base  $\mathbf{w}_i$  sont définies de manière générale par :

$$\int_{E_j} \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{n}_{E_j} = \delta_{ij} \quad \text{pour } j = 1, ..., nf$$
(2.2-3)

où  $E_j$  est la facette ou le côté de l'élément E,  $\mathbf{n}_{Ej}$  est le vecteur normal sortant à  $E_j$  et  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker ( $\delta_{ij} = 1$  si i = j, 0 dans les autres cas). Ces fonctions de base permettent de définir n'importe quel vecteur, comme  $\mathbf{J}_E$  le flux dispersif, par l'expression :

$$\mathbf{J}_{E}(x,y) = \sum_{j=1}^{nf} J_{Ej} \mathbf{w}_{j}$$
(2.2-4)

où  $J_{Ej}$  représente le flux à travers le côté ou la facette  $E_j$  de l'élément E. Les flux sortant sont de signe positif. Contrairement aux méthodes numériques classiques, il est possible de définir la vitesse n'importe où dans l'élément E si les flux sur les côtés ou facettes sont connus. Le théorème de la divergence permet de définir la propriété suivante de ces fonctions base :

$$\int_{E} \nabla \mathbf{w}_{i} = \sum_{j=1}^{nf} \int_{E_{j}} \mathbf{w}_{i} \cdot \mathbf{n}_{Ej} = 1$$
(2.2-5)

Cette propriété a pour conséquence :

$$\int_{E} \nabla \mathbf{J}_{E} = \sum_{j=1}^{nf} J_{Ej}$$
(2.2-6)

La divergence du flux intégrée sur un élément est égale à la somme des flux sortant par les côtés ou les facettes de cet élément. Dans un premier temps, pour simplifier la présentation de la méthode, nous nous plaçons dans un espace à deux dimensions discrétisé par des éléments *E* rectangulaires de côté  $\Delta x$  et  $\Delta y$  (Figure 2.2-1). D'après l'équation (2.2-3), les fonctions base sont alors égales à :

$$\mathbf{w}_{1} = \frac{1}{\Delta x \Delta y} \begin{bmatrix} x \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \mathbf{w}_{2} = \frac{1}{\Delta x \Delta y} \begin{bmatrix} x - \Delta x \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{w}_{3} = \frac{1}{\Delta x \Delta y} \begin{bmatrix} 0 \\ y \end{bmatrix} \qquad \mathbf{w}_{4} = \frac{1}{\Delta x \Delta y} \begin{bmatrix} 0 \\ y - \Delta y \end{bmatrix}$$
(2.2-7)

pour x et y exprimé dans un repère local  $[0,\Delta x] \times [0,\Delta y]$ .



Figure 2.2-1 : Numérotation des côtés d'une maille.

### 2.2.2.2 DISCRETISATION DE LA LOI DE FICK

Afin de pouvoir mener l'ensemble des calculs, il faut réécrire la loi de Fick de la manière suivante :

$$\mathbf{D}_{E}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{E} = -\nabla \begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \text{ avec } \mathbf{D}_{E} = \begin{bmatrix} D_{x} & 0 \\ 0 & D_{y} \end{bmatrix}$$
(2.2-8)

où  $\mathbf{D}_{\rm E}$  représente le tenseur de dispersion dans le cas d'un milieu anisotrope avec les axes principaux de conductivité parallèles aux axes du système de coordonnées.

Conformément à la démarche des éléments finis, l'équation (2.2-8) est écrite sous forme variationnelle en utilisant les vecteurs  $\mathbf{w}_i$  comme fonction de pondération.

$$\int_{E} (\mathbf{D}_{E}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{E}) \cdot \mathbf{w}_{i} = -\int_{E} \nabla [C] \cdot \mathbf{w}_{i}$$
(2.2-9)

En utilisant la formule de Green, on peut écrire :

$$-\int_{E} \nabla[C] \cdot \mathbf{w}_{i} = \int_{E} [C] \nabla \cdot \mathbf{w}_{i} - \sum_{j=1}^{nf} \int_{Ej} [C_{Ej}] \mathbf{w}_{i} \cdot \mathbf{n}_{Ej}$$
(2.2-10)

Cette expression peut être simplifiée en utilisant les propriétés des fonctions  $\mathbf{w}_i$  (2.2-5) et la définition de la moyenne  $f_E$  d'une fonction f sur l'élément E, à savoir  $f_E = \frac{1}{E} \int_E f(x, y)$  :

$$\int_{E} [C] \nabla \mathbf{w}_{i} - \sum_{j=1}^{nf} \int_{E_{j}} [C_{E_{j}}] \mathbf{w}_{i} \cdot \mathbf{n}_{E_{j}} = [C_{E}] - Tc_{E_{i}}$$
(2.2-11)

où  $[C_E]$  est la concentration moyenne sur l'élément E et  $Tc_{Ei}$  la concentration moyenne sur le côté de l'élément E.

Le vecteur  $J_E$  est remplacé par son expression dans la base de Raviart Thomas (2.2-4), et l'équation (2.2-9) devient :

$$\sum_{j=1}^{nf} J_{Ej} \left( \int_{E} \mathbf{w}_{i} \cdot \left( \mathbf{D}_{E}^{-1} \cdot \mathbf{w}_{j} \right) \right) = [C_{E}] - Tc_{Ei}$$
(2.2-12)

On définit la matrice  $B_E$  dont les composantes sont :

$$B_{Eij} = \int_{E} \mathbf{w}_{i} \cdot \left( \mathbf{D}_{E}^{-1} \cdot \mathbf{w}_{j} \right)$$
(2.2-13)

Sous une forme matricielle, la loi de Fick est alors exprimée d'une manière générale par :

$$\sum_{j=1}^{nf} B_{Eij} J_{Ej} = [C_E] - Tc_{Ei}$$
(2.2-14)

Les flux à travers chaque côté ou facette sont donnés par :

$$J_{Ei} = \sum_{j=1}^{nf} B_{Eij}^{-1} \cdot \left( [C_E] - [Tc_{Ej}] \right)$$
(2.2-15)

Pour les éléments rectangulaires, la matrice  $\mathbf{B}_{E}$  est donnée par (2.2-16) et son inverse  $\mathbf{B}_{E}^{-1}$  par (2.2-17) :

$$\mathbf{B}_{\mathbf{E}} = \frac{1}{6\Delta x \Delta y} \begin{bmatrix} 2\Delta x^{2} / D_{x} & -\Delta x^{2} / D_{x} & 0 & 0 \\ -\Delta x^{2} / D_{x} & 2\Delta x^{2} / D_{x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\Delta y^{2} / D_{y} & -\Delta y^{2} / D_{y} \\ 0 & 0 & -\Delta y^{2} / D_{y} & 2\Delta y^{2} / D_{y} \end{bmatrix}$$
(2.2-16)  
$$\mathbf{B}_{\mathbf{E}}^{-1} = 2\Delta x \Delta y \begin{bmatrix} 2D_{x} / \Delta x^{2} & D_{x} / \Delta x^{2} & 0 & 0 \\ D_{x} / \Delta x^{2} & 2D_{x} / \Delta x^{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2D_{y} / \Delta y^{2} & D_{y} / \Delta y^{2} \\ 0 & 0 & D_{y} / \Delta y^{2} & 2D_{y} / \Delta y^{2} \end{bmatrix}$$
(2.2-17)

Les flux sont alors définis par :

$$J_{E,1} = 2\Delta y \frac{D_x}{\Delta x} (3[C_E] - 2Tc_{E1} - Tc_{E2}) = a (3[C_E] - 2Tc_{E1} - Tc_{E2})$$
(2.2-18)  

$$J_{E,2} = 2\Delta y \frac{D_x}{\Delta x} (3[C_E] - Tc_{E1} - 2Tc_{E2}) = a (3[C_E] - Tc_{E1} - 2Tc_{E2})$$
  

$$J_{E,3} = 2\Delta x \frac{D_y}{\Delta y} (3[C_E] - 2Tc_{E3} - Tc_{E4}) = b (3[C_E] - 2Tc_{E3} - Tc_{E4})$$
  

$$J_{E,4} = 2\Delta x \frac{D_y}{\Delta y} (3[C_E] - Tc_{E3} - 2Tc_{E4}) = b (3[C_E] - Tc_{E3} - 2Tc_{E4})$$

On retrouve bien une loi de Fick avec un gradient hydraulique calculé sur 3 points. La somme des flux donne :

$$\sum_{j=1}^{nf} J_{Ej} = 3[C_E](2a+2b) - 3aTc_{E1} - 3aTc_{E2} - 3bTc_{E3} - 3bTc_{E4}$$
(2.2-19)

Remarques :

La concentration moyenne dans un élément est donnée par :

$$[C_E] = \frac{1}{2(a+b)} \left[ \frac{1}{3} \sum_{j=1}^{nf} J_{E,j} + aTc_{E1} + aTc_{E2} + bTc_{E3} + bTc_{E4} \right]$$
(2.2-20)

Dans le cas d'un milieu isotrope (D =  $D_x = D_y$ ) et pour des mailles carrées, a = b = 2D, il vient :

$$[C_E] = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{6D} \sum_{j=1}^4 J_{E,j} + \sum_{j=1}^4 Tc_{Ej} \right)$$
(2.2-21)

En régime permanent et en l'absence de puits/source, la somme des flux est nulle et la concentration moyenne sur E est égale à la moyenne des concentrations moyennes par côté. En régime permanent et en présence d'un terme puits/source, la concentration moyenne sur E peut être inférieure ou supérieure à la concentration moyenne par côté.

### 2.2.2.3 DISCRETISATION DE L'EQUATION DE CONSERVATION

L'équation de conservation est écrite sous forme intégrale :

$$\int_{E} \omega \frac{\partial [C]}{\partial t} + \int_{E} \nabla J_{D} = \int_{E} R$$
(2.2-22)

La discrétisation en temps se fait selon un schéma Euler implicite :

$$|E|.\omega_E \frac{\left[C_E^n\right] - \left[C_E^{n-1}\right]}{\Delta t} + \int_E \nabla .\mathbf{J}^n = \int_E R$$
(2.2-23)

où |E| est la surface ou le volume de l'élément,  $\Delta t$  la durée du pas de temps égal à  $t^n$  -  $t^{n-1}$ , et n le pas de temps. En introduisant l'équation (2.2-6) dans l'équation précédente, on obtient :

$$|E|.\omega_E \frac{\left[C_E^n\right] - \left[C_E^{n-1}\right]}{\Delta t} + \sum_{j=1}^{nf} J_{Ej}^n = R_E$$
(2.2-24)

où  $R_E$  représente les termes puits/source sur l'élément E.

### 2.2.2.4 HYBRIDATION DU SYSTEME D'EQUATIONS

Les inconnues du système sont les concentrations moyennes par éléments  $C_E$ , les concentrations moyennes par côtés ou facettes,  $Tc_{Ei}$  et les flux  $J_{Ei}$ . Les équations reliant ces inconnues sont la loi de Fick, la conservation de la masse et les équations de continuité en concentration :

$$Tc_{Ei} = Tc_{E'i} \tag{2.2-25}$$

et en flux au niveau de chaque facette ou côté. Compte tenu des conventions de signe, cette continuité est exprimée par :

$$J_{Ei} + J_{E'i} = 0 (2.2-26)$$

avec *E*', élément adjacent à *E*. Le principe de l'hybridation consiste à substituer les variables  $c_E$  et  $J_{Ei}$  dans les équations pour se ramener à une équation avec les concentrations moyennes par côté ou facette  $Tc_{Ei}$  comme inconnues.

# 2.2.2.4.1 Hybridation des équations pour une discrétisation en mailles rectangulaires

La première étape consiste à remplacer les flux dans l'équation (2.2-24) par leur expression donnée par l'équation (2.2-19) au pas de temps n:

$$|E|.\omega_{E} \frac{\left[C_{E}^{n}\right] - \left[C_{E}^{n-1}\right]}{\Delta t}$$

$$+6\left[C_{E}^{n}\right](a+b) - 3aTc_{E1}^{n} - 3aTc_{E2}^{n} - 3bTc_{E3}^{n} - 3bTc_{E4}^{n} = R_{E}$$

$$(2.2-27)$$

soit :

$$\left[C_{E}^{n}\right] = \frac{3a \cdot Tc_{E1}^{n} + 3a \cdot Tc_{E2}^{n} + 3b \cdot Tc_{E3}^{n} + 3b \cdot Tc_{E4}^{n} + R_{E} + k \cdot \left[C_{E}^{n-1}\right]}{6(a+b)+k}$$
(2.2-28)

avec  $k = \frac{|E| \cdot \omega_E}{\Delta t}$ , ou encore :  $\begin{bmatrix} C_E^n \end{bmatrix} = \alpha \cdot Tc_{E1}^n + \alpha \cdot Tc_{E2}^n + \beta \cdot Tc_{E3}^n + \beta \cdot Tc_{E4}^n + F_E$ 

avec  $\alpha = \frac{3a}{6(a+b)+k}$ ,  $\beta = \frac{3b}{6(a+b)+k}$ ,  $F_E = \frac{k}{6(a+b)+c}c_E^{n-1} + \frac{R_E}{6(a+b)+k}$ 

On considère alors deux éléments E et E' adjacents (Figure 2.2-2).

	3			3	
2	Е	1	2	E'	1
	4			4	

Figure 2.2-2 : Numérotation des côtés de deux mailles adjacentes.

La continuité des flux entre ces deux éléments permet d'écrire :

$$J_{E,1} + J_{E'2} = a_E \left( 3[C_E] - 2Tc_{E1} - Tc_{E2} \right) + a_{E'} \left( 3[C_{E'}] - Tc_{E'1} - 2Tc_{E'2} \right) = 0$$
(2.2-30)

soit :

$$(3\alpha - 2)a_{E}Tc_{E1}^{n} + (3\alpha - 1)a_{E}Tc_{E2}^{n} + 3a_{E}\beta Tc_{E3}^{n} + 3a_{E}\beta Tc_{E4}^{n}$$

$$+ (3\alpha' - 1)a_{E'}Tc_{E'1}^{n} + (3\alpha' - 2)a_{E'}Tc_{E'2}^{n} + 3a_{E'}\beta'Tc_{E'3}^{n} + 3a_{E'}\beta'Tc_{E'4}^{n}$$

$$+ 3a_{E}F_{E} + 3a_{E'}F_{E'} = 0$$

$$(2.2-31)$$

En utilisant la continuité en concentration, c'est-à-dire,

$$Tc_i = Tc_{E1} = Tc_{E'2} (2.2-32)$$

(2.2-29)

l'équation (2.2-31) se simplifie en :

$$[(3\alpha - 2)a_{E} + (3\alpha' - 2)a_{E'}]Tc_{i}^{n} + (3\alpha - 1)a_{E}Tc_{E2}^{n} + 3a_{E}\beta Tc_{E3}^{n} + 3a_{E}\beta Tc_{E4}^{n} + (3\alpha' - 1)a_{E'}Tc_{E'1}^{n} + 3a_{E'}\beta' Tc_{E'3}^{n} + 3a_{E'}\beta' Tc_{E'4}^{n} = -3a_{E}F_{E} - 3a_{E'}F_{E'}$$

$$(2.2-33)$$

Cette équation est écrite pour chaque côté ou facette du domaine pour obtenir un système de *nf* équations. Si l'un des termes de l'équation (2.2-33) est une concentration imposée (condition de Dirichlet), celui-ci est transféré dans le membre de gauche de l'équation. Pour les conditions aux limites, seule la condition de Neumann (flux  $J_N$ ) nécessite l'écriture d'une équation qui constitue en fait une modification de l'équation (2.2-30) :

$$J_{E,1} + J_N = a_E [3c_E - 2Tc_{E1} - Tc_{E2}] + J_N = 0$$
(2.2-34)

soit :

$$(3\alpha - 2)a_E T c_{E1}^n + (3\alpha - 1)a_E T c_{E2}^n + 3a_E \beta T c_{E3}^n + 3a_E \beta T c_{E4}^n = -3a_E F_E - J_N$$
(2.2-35)

#### 2.2.2.4.2 Hybridation des équations dans le cas général

L'hydridation des équations dans le cas général demande une grande habitude des écritures matricielles. Les différentes étapes de substitution sont les mêmes, à savoir :

- 1. les flux dans l'équation de conservation sont remplacés par leur expression obtenue lors de la discrétisation de la loi de Fick ;
- 2. la concentration moyenne dans l'élément est exprimée en fonction des concentrations moyennes sur les côtés ou facettes à partir de l'équation de conservation ;
- 3. les flux sont remplacés par leur expression en concentration obtenue lors de la discrétisation de la loi de Fick dans l'équation de continuité des flux ;
- 4. l'équation en concentration moyenne par côté ou facette est calculée en remplaçant la concentration moyenne par son expression obtenue à l'étape 2 dans l'équation décrivant la conservation en flux.

La forme générale de la loi de Fick discrétisée est :

$$J_{Ei} = a_{Ei} \left[ C_E \right] - \sum_{j=1}^{nf} B_{Eij}^{-1} T c_{Ej} \text{ avec } a_{Ei} = \sum_{j=1}^{nf} B_{Eij}^{-1}$$
(2.2-36)

celle de la loi de conservation :

$$|E|.\omega_E \frac{\left[C_E^n\right] - \left[C_E^{n-1}\right]}{\Delta t} + \sum_{i=1}^{nf} \left(a_{Ei} \left[C_E^n\right] - \sum_{j=1}^{nf} B_{Eij}^{-1} T c_{Ej}^n\right) = R_E$$

$$(2.2-37)$$

ce qui conduit à :

(2.2-38)

$$\begin{bmatrix} C_E^n \end{bmatrix} = \frac{\sum_{i=1}^{nf} a_{Ei} T c_{Ei}^n + k \begin{bmatrix} C_E^{n-1} \end{bmatrix} + R_E}{k + \sum_{i=1}^{nf} a_{Ei}} \text{ avec } k = \frac{|E| \cdot \omega_E}{\Delta t}$$

soit :

$$\left[C_E^n\right] = \sum_{i=1}^{nf} \alpha_{Ei} T c_{Ei}^n + F_E$$
(2.2-39)

avec 
$$\alpha_{Ei} = \frac{a_{Ei}}{k + \sum_{i=1}^{nf} a_{Ei}}$$
 et  $F_E = \frac{k \left[ C_E^{n-1} \right] + J_E}{k + \sum_{i=1}^{nf} a_{Ei}}$ 

En écrivant la continuité des flux entre deux éléments adjacents, on obtient :

$$J_{Ek} + J_{El} = 0 (2.2-40)$$

soit :

$$a_{Ek} \left[ C_E^n \right] - \sum_{j=1}^{nf} B_{Ekj}^{-1} T c_{Ej}^n + a_{E'l} \left[ C_E^n \right] - \sum_{j=1}^{nf} B_{E'lj}^{-1} T c_{E'j}^n = 0$$
(2.2-41)

En remplaçant la concentration moyenne par son expression (2.2-39), on obtient :

$$a_{Ek} \left( \sum_{i=1}^{nf} \alpha_{Ei} T c_{Ei}^{n} + F_{E} \right) - \sum_{j=1}^{nf} B_{Ekj}^{-1} T c_{Ej}^{n} + a_{E'l} \left( \sum_{i=1}^{nf} \alpha_{E'i} T c_{E'i}^{n} + F_{E'} \right) - \sum_{j=1}^{nf} B_{E'lj}^{-1} T c_{E'j}^{n} = 0$$

$$(2.2-42)$$

soit :

$$\sum_{i=1}^{nf} \left( a_{Ek} \alpha_{Ei} - B_{Eki}^{-1} \right) Tc_{Ei}^{n} + \sum_{i=1}^{nf} \left( a_{E'i} \alpha_{E'i} - B_{E'ii}^{-1} \right) Tc_{E'i}^{n} = -a_{Ek} F_E - a_{E'l} F_{E'}$$
(2.2-43)

A nouveau, les conditions aux limites de type Neumann conduisent à une simplification de l'équation (2.2-41) à savoir :

$$a_{Ek} \left[ C_E^n \right] - \sum_{j=1}^{nf} B_{Ekj}^{-1} \cdot Tc_{Ej}^n + J_N = 0$$
(2.2-44)

qui conduit à la formulation générale :

$$\sum_{i=1}^{nf} \left( a_{Ek} \alpha_{Ei} - B_{Eki}^{-1} \right) Tc_{Ei}^{n} = -a_{Ek} F_E - J_N$$
(2.2-45)

## **2.2.3 QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LA METHODE DES ELEMENTS FINIS MIXTES**

Présenté ici pour le calcul de l'opérateur de dispersion lors du transport de solutés en milieu poreux, les éléments finis mixtes hybrides sont également utilisés pour la résolution des problèmes d'écoulement en milieu poreux. Dans cette application, ils ont été comparés aux méthodes numériques plus classiques. Les résultats obtenus pour le calcul de l'écoulement (loi de Darcy) sont transposables au calcul des flux dispersif (loi de Fick), les équations étant similaires.

D'un point de vue numérique, Kaaschieter (1990) et Mosé *et al.* (1994) ont montré que cette technique est plus robuste que les éléments finis classiques. Concernant les différences finies, Ackerer *et al.* (1990) et Mosé (1990) ont montré que les champs de vitesse obtenus par les éléments finis mixtes dans le cas d'un pompage dans un milieu homogène sont plus précis.

Compte tenu de la philosophie de l'approche mixte, de nombreux travaux ont été faits sur la comparaison avec les différences finies ou volumes finis. Pour un maillage quadrangulaire, un calcul approché de la matrice  $\mathbf{B}_{\rm E}$  (2.2-13) conduit à une formulation du type différences finies (Jaffré, 1984, Weiser and Wheeler, 1988). Des résultats identiques ont été obtenus par Ballanger *et al.* (1994) pour des mailles triangulaires. Plus récemment, Cordes et Kinzelbach (1996) ont montré que, pour des mailles triangulaires, il y avait équivalence entre l'approche volumes finis et éléments finis mixtes hybrides même pour un calcul exact de la matrice  $\mathbf{B}_{\rm E}$ . Cette équivalence n'est respectée que pour un maillage triangulaire respectant les conditions de Delaunay (le centre du cercle circonscrit d'une maille triangulaire se situe dans la maille) et dans le cas d'un écoulement permanent (Ackerer *et al.*, 1996).

# 2.3 METHODE DES ELEMENTS FINIS DISCONTINUS

### **2.3.1 PRESENTATION**

L'équation hyperbolique du premier ordre est une équation qui fait apparaître de nombreux problèmes de stabilité ou de diffusion numérique. Les méthodes classiques sont inadaptées à la résolution de l'équation de convection-dispersion quand le terme convectif est prédominant. Elles créent des oscillations et de la diffusion numérique. Actuellement, de nombreux travaux portent sur la mise au point d'un schéma qui évite les oscillations et la diffusion numérique pour des critères les moins contraignants possibles.

Des schémas utilisant des différences finies et des éléments finis ont été développés pour la résolution de ces équations de transport à convection dominante c'est à dire hyperboliques. L'introduction dans les différences finies d'un schéma décentré amont (Peyret et Taylor, 1983) permet d'obtenir une approximation stable, mais avec une importante diffusion numérique au niveau du front. Pour palier ce problème, des schémas d'ordre supérieur plus précis dans la discrétisation du front et non oscillants (Godunov, 1959, van Leer, 1977; Harten, 1983, Roe, 1986), ont été développés. Ces schémas utilisent une approximation polynomiale discontinue de la solution (van Leer, 1979). Les flux numériques convectifs sont obtenus en résolvant un problème de Riemann aux points de discontinuité : autrement dit ces flux sont calculés en utilisant les concentrations amonts. Ces méthodes sont stabilisées par des limiteurs de pente. Cette étape permet de redistribuer les concentrations dans un élément afin de supprimer les oscillations.

Chakravarthy et Osher (1985) ont étendu ce type de schéma à des éléments triangulaires avec une approximation de type volumes finis. Putti *et al.* (1990) ont appliqué cette méthode à la résolution de l'équation de transport en milieu poreux. L'équation convection-dispersion est bien approchée, avec des triangles équilatéraux, quelle que soit la valeur du nombre de Péclet. Ces schémas discontinus d'ordre supérieur emploient souvent une discrétisation explicite du

terme convectif. En effet, pour un même pas de temps, les schémas explicites permettent une meilleure approximation du front de concentration que les schémas implicites (Jaffré, communication personnelle). Mais, la discrétisation temporelle explicite impose pour la stabilité de la solution le respect du critère de Courant :  $Co \leq 1$ .

Les schémas discontinus d'ordre supérieur utilisent des limiteurs de pentes pour stabiliser la solution. Cette étape de limitation (selon le type de limiteurs de pente) peut introduire des restrictions plus strictes que le critère de Courant dans le choix du pas de temps.

Ce chapitre présente une méthode utilisant des éléments finis discontinus (Chavent et Jaffré, 1986, Gowda, 1988, Gowda et Jaffré, 1993) pour la résolution du terme convectif de l'équation de transport.

### **2.3.2 METHODE DE RESOLUTION**

# 2.3.2.1 DISCRETISATION DU TERME CONVECTIF D'UNE EQUATION HYPERBOLIQUE D'ORDRE 1

Le terme convectif de l'équation hyperbolique (2.3-1) est discrétisé par une méthode utilisant des éléments finis discontinus.

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = -\nabla (u[C])$$
(2.3-1)

Par soucis de simplification, nous nous plaçon dans le cas d'un problème mono-dimensionnel. L'espace monodimensionnel [a,b] est alors discrétisé par un ensemble d'éléments  $E = [x_i, x_{i+1}]$  et de nœuds  $x_1 = a < ... < x_{i+1} < ... < x_{I+1} = b$ . On appelle  $\Delta x_E$  la taille de l'élément *E*. On considère les fonctions d'interpolation suivantes sur chaque élément de la discrétisation.

$$w_i(x) = \frac{x_{i+1} - x}{\Delta x}$$
 et  $w_{i+1}(x) = \frac{x - x_i}{\Delta x}$  avec  $\Delta x = x_{i+1} - x_i$  (2.3-2)



Figure 2.3-1 : Représentation des fonctions base utilisées pour les éléments finis discontinus

On suppose ensuite que la restriction de [C] sur l'élément E est combinaison linéaire de  $w_i$  et  $w_{i+1}$ 

$$[C(x)] = w_i(x) \cdot [C_i] + w_{i+1}(x) \cdot [C_{i+1}] \text{ pour } x_i \le x \le x_{i+1}$$
(2.3-3)

La fonction [C] ainsi définie sur l'ensemble du domaine est discontinue aux nœuds de discrétisation. On a deux valeurs pour le même nœud. On appelle  $C_i^{in}$  et  $C_i^{out}$  les valeurs de

[C] au nœud  $x_i$ , respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de l'élément E. L'équation hyperbolique est écrite sous forme variationnelle :

$$\int_{E} \frac{\partial[C]}{\partial t} w_{i} dx = -\int_{E} \nabla \cdot \left( u[C] \right) \cdot w_{i} dx$$
(2.3-4)

Nous allons supposer dans la suite que la vitesse *u* est une constante. L'intégration par parties donne :

$$\int_{E} \frac{\partial [C]}{\partial t} w_{i} dx = \int_{E} u[C] \nabla w_{i} dx - u[[C_{i+1}] w_{i}(x_{i+1}) - [C_{i}] w_{i}(x_{i})]$$

$$\int_{E} \frac{\partial [C]}{\partial t} w_{i} dx = \int_{E} u[C] \nabla w_{i} dx + u[C_{i}]$$
(2.3-6)

On calcule alors

$$\int_{E} \frac{\partial[C]}{\partial t} w_{i} dx = \frac{\Delta x}{6} \left[ 2 \frac{\partial[C_{i}]}{\partial t} + \frac{\partial[C_{i+1}]}{\partial t} \right] \text{ et } \int_{E} u[C] \nabla w_{i} dx = -\frac{u}{2} \left( [C_{i}] + [C_{i+1}] \right)$$
(2.3-7)

En prenant un schéma aux différences finies explicite en temps, on en déduit ainsi les équations suivantes :

$$2\left[C_{i}^{n+1}\right] + \left[C_{i+1}^{n+1}\right] = -\frac{3u\Delta t}{\Delta x} \left(\left[C_{i}^{n}\right] + \left[C_{i+1}^{n}\right]\right) + \frac{6u\Delta t}{\Delta x} \left[C_{i}^{n}\right] + 2\left[C_{i}^{n}\right] + \left[C_{i+1}^{n}\right]$$
(2.3-8)

soit encore

$$2\left[C_{i}^{n+1}\right] + \left[C_{i+1}^{n+1}\right] = \left[C_{i}^{n}\right]\left(2 - 3\frac{u\Delta t}{\Delta x}\right) + \left[C_{i+1}^{n}\right]\left(1 - 3\frac{u\Delta t}{\Delta x}\right) + u\frac{6\Delta t}{\Delta x}\left[\tilde{C}_{i}^{n}\right]$$
(2.3-9)

La concentration au nœud *i* relative au terme convectif est représentée avec un « ~ » car elle fera l'objet d'un traitement particulier. On voit que ce schéma conduit à calculer  $[C_i]$  et  $[C_{i+1}]$ . La deuxième équation qui va permettre de calculer ces deux inconnues est obtenue avec la seconde formulation variationelle utilisant la fonction  $w_{i+1}$ :

$$\int_{E} \frac{\partial [C]}{\partial t} w_{i+1} dx = \int_{E} u [C] \nabla w_{i+1} + u [\tilde{C}_{i+1}]$$
(2.3-10)

On calcule alors :

$$\int_{E} \frac{\partial [C]}{\partial t} w_{i+1} dx = \frac{\Delta x}{6} \left[ \frac{\partial [C_i]}{\partial t} + 2 \frac{\partial [C_{i+1}]}{\partial t} \right] \text{ et } \int_{E} u[C] \nabla w_i dx = + \frac{u}{2} ([C_i] + [C_{i+1}])$$
(2.3-11)

d'où :

$$\begin{bmatrix} C_i^{n+1} \end{bmatrix} + 2\begin{bmatrix} C_{i+1}^{n+1} \end{bmatrix} = \frac{3u\Delta t}{\Delta x} \left( \begin{bmatrix} C_i^n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} C_{i+1}^n \end{bmatrix} \right) - \frac{6u\Delta t}{\Delta x} \begin{bmatrix} \tilde{C}_{i+1}^n \end{bmatrix} + 2\begin{bmatrix} C_{i+1}^n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} C_i^n \end{bmatrix}$$
(2.3-12)

soit encore

$$\left[C_{i}^{n+1}\right] + 2\left[C_{i+1}^{n+1}\right] = \left[C_{i}^{n}\right]\left(1 + 3\frac{u\Delta t}{\Delta x}\right) + \left[C_{i+1}^{n}\right]\left(2 + 3\frac{u\Delta t}{\Delta x}\right) - u\frac{6\Delta t}{\Delta x}\left[\tilde{C}_{i}^{n}\right]$$
(2.3-13)

### 2.3.2.2 DISCRETISATION TEMPORELLE D'ORDRE 2

Une discrétisation temporelle d'ordre 2 est adoptée pour la résolution de l'équation de transport. L'équation discrète est résloue sur le pas de temps  $\left[t, t + \frac{\Delta t}{2}\right]$  en utilisant les valeurs internes à l'élément. Soit la notation suivante :

$$\alpha = \frac{u\Delta t}{\Delta x} \tag{2.3-14}$$

1<sup>ere</sup> étape :

$$\begin{bmatrix} \tilde{C}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_i^{in} \end{bmatrix} \text{ et } \begin{bmatrix} \tilde{C}_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{i+1}^{in} \end{bmatrix}$$
(2.3-15)

Avec la notation adoptée, l'équation (2.3-9) s'écrit :

$$2\left(\left[C_{i}^{n+\frac{1}{2}}\right]-\left[C_{i}^{n}\right]\right)+\left(\left[C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}}\right]-\left[C_{i+1}^{n}\right]\right)=-3\frac{\alpha}{2}\left(\left[C_{i}^{n}\right]+\left[C_{i+1}^{n}\right]\right)+6\frac{\alpha}{2}\left[C_{i}^{n}\right] \quad (2.3-16)$$

soit encore

$$2\left[C_{i}^{n+\frac{1}{2}}\right] + \left[C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}}\right] = \left[C_{i}^{n}\right]\left(2+3\frac{\alpha}{2}\right) + \left[C_{i+1}^{n}\right]\left(1-3\frac{\alpha}{2}\right)$$
(2.3-17)

De même, l'équation (2.3-13) s'écrit :

$$\left[C_{i}^{n+\frac{1}{2}}\right]+2\left[C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}}\right]=\left[C_{i}^{n}\right]\left(1+\frac{3\alpha}{2}\right)+\left[C_{i+1}^{n}\right]\left(2-\frac{3\alpha}{2}\right)$$
(2.3-18)

La résolution du système formé des équations (2.3-17) et (2.3-18) se fait de manière élémentaire par  $2^*(2.3-17)$  - (2.3-18) soit :

$$3\left[C_{i}^{n+\frac{1}{2}}\right] = \left[C_{i}^{n}\right]\left(3+3\frac{\alpha}{2}\right) + \left[C_{i+1}^{n}\right]\left(-3\frac{\alpha}{2}\right)$$
(2.3-19)

et (2.3-17) – 2\*(2.3-18) :

$$3\left[C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}}\right] = \left[C_{i}^{n}\right]\left(\frac{3\alpha}{2}\right) + \left[C_{i+1}^{n}\right]\left(3 - \frac{3\alpha}{2}\right)$$
(2.3-20)

d'où l'on obtient les concentrations au pas de temps n + 1/2 :

$$\begin{bmatrix} C_i^{n+\frac{1}{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_i^n \end{bmatrix} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) + \begin{bmatrix} C_{i+1}^n \end{bmatrix} \left( -\frac{\alpha}{2} \right)$$

$$\begin{bmatrix} C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_i^n \end{bmatrix} \frac{\alpha}{2} + \begin{bmatrix} C_{i+1}^n \end{bmatrix} \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right)$$
(2.3-21)

 $2^{e^{me}}$  étape :

L'équation discrète est ensuite résolue sur l'intervalle  $[t, t + \Delta t]$  en prenant les valeurs *amont* pour le terme convectif (voir Figure 2.3-2) :

si  $\vec{u}.\vec{n}_{Ei} > 0$  (*i.e.* si le flux est sortant au nœud *i*) alors  $\tilde{C}_i^n = (C_i^n)^{in}$ si  $\vec{u}.\vec{n}_{Ei} < 0$  (*i.e.* si le flux est entrant au nœud *i*) alors  $\tilde{C}_i^n = (C_i^n)^{out}$ 



Figure 2.3-2 : Evaluation des flux convectifs

A partir des équations (2.3-22) et (2.3-23), les dérivées temporelles sur l'intervalle de temps  $[n\Delta t, (n + 1)\Delta t]$  sont calculées, ce qui permet d'évaluer les concentrations *amont*.

$$\frac{\Delta x}{6} \left( 2 \frac{\partial [C_i]}{\partial t} + \frac{\partial [C_{i+1}]}{\partial t} \right) = -\frac{u}{2} \left( \left[ C_i^{n+\frac{1}{2}} \right] + \left[ C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} \right] \right) + u \left[ \tilde{C}_i^{n+\frac{1}{2}} \right]$$
(2.3-22)

$$\frac{\Delta x}{6} \left( \frac{\partial [C_i]}{\partial t} + 2 \frac{\partial [C_{i+1}]}{\partial t} \right) = \frac{u}{2} \left( \left[ C_i^{n+\frac{1}{2}} \right] + \left[ C_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} \right] \right) - u \left[ \tilde{C}_{i+1}^{n+\frac{1}{2}} \right]$$
(2.3-23)

Ce qui donne dans le cas de l'exemple choisi (Figure 2.3-2) :

$$2\left(\left[C_{i}^{n+1}\right]-\left[C_{i}^{n}\right]\right)+\left(\left[C_{i+1}^{n+1}\right]-\left[C_{i+1}^{n}\right]\right)$$

$$=-3\alpha\left(\left[C_{i}^{n+1/2}\right]+\left[C_{i+1}^{n+1/2}\right]\right)+6\alpha\left[C_{i}^{n+1/2}\right]^{out}$$

$$\left[C_{i}^{n+1}\right]-\left[C_{i}^{n}\right]+2\left(\left[C_{i+1}^{n+1}\right]-\left[C_{i+1}^{n}\right]\right)$$

$$=3\alpha\left(\left[C_{i}^{n+1/2}\right]+\left[C_{i+1}^{n+1/2}\right]\right)-6\alpha\left[C_{i+1}^{n+1/2}\right]^{in}$$
(2.3-24)
(2.3-25)

soit encore

$$2\left[C_{i}^{n+1}\right] + \left[C_{i+1}^{n+1}\right]$$

$$= -3\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right] - 3\alpha \left[C_{i+1}^{n+1/2}\right] + 6\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right]^{out} + 2\left[C_{i}^{n}\right] + \left[C_{i+1}^{n}\right]$$

$$\left[C_{i}^{n+1}\right] + 2\left[C_{i+1}^{n+1}\right] = 3\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right] - 3\alpha \left[C_{i+1}^{n+1/2}\right] + \left[C_{i}^{n}\right] + 2\left[C_{i+1}^{n}\right]$$
(2.3-26)
(2.3-26)
(2.3-26)
(2.3-26)
(2.3-26)
(2.3-26)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-27)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2.3-28)
(2



Figure 2.3-3 : Etape de limitation de pente

On obtient finalement, dans l'exemple choisi, les concentrations au pas de temps n+1 notées  $[C_i^{n+1,*}]$  et  $[C_{i+1}^{n+1,*}]$ :

$$\left[C_{i}^{n+1,*}\right] = -3\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right] - \alpha \left[C_{i+1}^{n+1/2}\right] + 4\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right]^{out} + \left[C_{i}^{n}\right]$$
(2.3-28)

$$\left[C_{i+1}^{n+1,*}\right] = 3\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right] - \alpha \left[C_{i+1}^{n+1/2}\right] - 2\alpha \left[C_{i}^{n+1/2}\right]^{out} + \left[C_{i+1}^{n}\right]$$
(2.3-29)

Les calculs ainsi menés donnent des concentrations fournissant une solution instable sur le domaine. Celle-ci est alors stabilisée par une étape de limitation de pente (Figure 2.3-3) donnant les concentrations définitives au pas de temps n + 1, notées  $[C_i^{n+1}]$  et  $[C_{i+1}^{n+1}]$ . La solution définitive doit préserver le bilan de masse :

$$\frac{\left[C_{i}^{n+1}\right] + \left[C_{i+1}^{n+1}\right]}{2} = \frac{\left[C_{i}^{n+1,*}\right] + \left[C_{i+1}^{n+1,*}\right]}{2}$$
(2.3-30)

et une valeur limite inférieure et supérieure sont imposées à  $[C_i^{n+1}]$  et  $[C_{i+1}^{n+1}]$ , qui se traduit par :

$$\begin{cases} \min\left(\overline{C}_{E-1}^{n+1,*}, \overline{C}_{E}^{n+1,*}\right) \le \left[C_{i}^{n+1}\right] \le \max\left(\overline{C}_{E-1}^{n+1,*}, \overline{C}_{E}^{n+1,*}\right) \\ \min\left(\overline{C}_{E}^{n+1,*}, \overline{C}_{E+1}^{n+1,*}\right) \le \left[C_{i+1}^{n+1}\right] \le \max\left(\overline{C}_{E}^{n+1,*}, \overline{C}_{E+1}^{n+1,*}\right) \end{cases}$$
(2.3-31)

où  $\overline{C_E}$  désigne la concentration moyenne sur l'élément *E*. Un tel schéma est d'ordre 2 en temps. Des expériences nous ont montré que le schéma se comporte bien jusqu'à un *Co* de 1.
# **2.4 SEPARATION DES OPERATEURS D'ADVECTION ET DE DISPERSION**

Assez intuitivement, le transport par dispersion étant par nature plus lent que le transport par convection, la résolution explicite avec tous les termes peut être accélérée par l'utilisation de la procédure suivante. On résout tout d'abord k équations hyperboliques (2.4-1) avec i variant de 1 à k par la méthode des éléments finis discontinus :

$$\frac{\left[C^{n+\frac{i}{k}}\right] - \left[C^{n}\right]}{\Delta t/k} = -\nabla(u[C])$$
(2.4-1)

Le pas de temps est ici choisi de telle sorte que la résolution avec un schéma explicite soit stable. Le pas de temps  $\Delta t/k$  doit respecter le critère de Courant. Après *k pas de temps convectifs*, on obtient [ $C^{adv,n+1}$ ]. On résout alors une équation de diffusion par la méthode des éléments finis mixtes-hybrides :

$$\frac{\left[C^{n+1}\right] - \left[C^{adv,n+1}\right]}{\Delta t} = \nabla \left(\mathbf{D}\nabla[C]\right)$$
(2.4-2)

Cette résolution se fait avec un schéma implicite en temps. Le nombre de pas de temps convectif dépend du problème : un nombre de k = 3 semble être acceptable dans la plupart des problèmes rencontrés. Avec cette méthode, le bilan de masse est exact sur chaque élément. Les flux convectifs de concentration sont définis de façon unique à l'interface entre deux éléments en résolvant un problème de Riemann. Les flux dispersifs sont continus à l'interface entre deux éléments. Les conditions aux limites de type Dirichlet doivent être données pour les nœuds et les facettes. L'utilisation d'une approximation mixte-hybride permet d'obtenir une concentration continue par facette. Ceci est très important pour le couplage écoulement-transport avec contraste de masse volumique (Ackerer *et al.*, 1999, Younes *et al*, 1999). La résolution de l'écoulement nécessite la connaissance de la masse volumique par facette. Ce

# **2.5 CONCLUSION**

La résolution de l'équation de convection-dispersion en milieu poreux nécessite la connaissance préalable du champ d'écoulement. L'utilisation de la méthode des éléments finis mixtes-hybrides pour le calcul du champ d'écoulement assure une description de l'écoulement beaucoup plus précise que les méthodes classiques. La méthode des éléments finis discontinus lors de la résolution de la partie convective de l'équation de transport permet, moyennant le respect du critère de Courant, une résolution précise même pour des écoulements purement convectifs. La méthode des éléments finis mixtes-hybrides permet la résolution de la partie dispersive de l'équation de transport indépendamment du critère de Péclet. Cette méthode assure un bilan de masse exact sur chaque élément et la prise en compte aisée de tenseurs de dispersions plein. Elle est donc parfaitement adaptée à la résolution de problèmes hétérogènes bi- voire tri-dimensionnels.

# **CHAPITRE III**

# **COUPLAGE TRANSPORT - CHIMIE**

# **3.1 INTRODUCTION**

Si l'ensemble des auteurs sont unanimes sur la forme des équations de transport réactif, des divergences profondes apparaissent dès lors que le problème de la résolution de ces équations est posé. En effet, qu'il s'agisse de transport dans des milieux poreux (Cederberg et al., 1985, Sigg et al., 2000), ou de transport atmosphérique (McRae et al. 1982, Hundsdorfer 1996), les équations sont très similaires. En revanche, les techniques mises en place pour résoudre ces équations diffèrent très largement, non seulement en fonction des particularités introduites dans les équations par certains phénomènes physico-chimiques, mais également, et peut-être même principalement en fonction des auteurs. Nous avons alors développé notre étude à partir des travaux de Yeh et Tripathi (1989). Ces auteurs distinguent deux approches pour résoudre les équations de transport réactif : (i) une approche globale, où l'ensemble des équations décrivant les phénomènes dynamiques et chimiques sont résolues de manière simultanée ; et (ii) une approche par séparation d'opérateurs, où la résolution des équations dynamiques est réalisée séparément de celle des équations chimiques. Enfin, il convient de souligner la remarque faite par Steefel et McQuarries (1996) à propos d'une méthode de résolution, et qui convient à la présentation de nombreuses méthodes de résolution des équations de transport réactif : The presentation of the method, however, has been less than clear in the literature. Ce manque de clarté est probablement dû au fait que nous n'avons trouvé aucune étude distinguant explicitement couplage entre transport et chimie à l'équilibre et couplage entre transport et chimie cinétique. Les travaux sur le transport atmosphérique sont orientés presque exclusivement vers le couplage avec la cinétique chimique, alors que les travaux en hydrogéologie sont traditionnellement orientés vers la chimie à l'équilibre thermodynamique, où la chimie cinétique est introduite en complément de modèles préexistants dans les travaux récents.

# **3.2 EQUATIONS DE TRANSPORT REACTIF**

# **3.2.1 EQUATION DE CONTINUITE**

L'obtention de l'équation de continuité est largement décrite par de nombreux auteurs : Bear (1972), de Marsily (1981) ou Sigg *et al.* (2000). Ces auteurs donnent une forme détaillée de cette équation, adaptée au transport en milieu poreux. Bird *et al.* (1960) donnent l'équation de continuité en terme de flux, permettant une approche plus générale, indépendante de l'expression du flux.

$$\frac{\partial [c_i]}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + r_i \tag{3.2-1}$$

avec  $[c_i]$  la concentration de l'espèce  $c_i \pmod{L^{-3}}$ ,  $J_i$  le flux de matière transportée de  $c_i \pmod{L^{-3} \cdot T^{-1}}$  et  $r_i$  le terme de production chimique de  $c_i \pmod{L^{-3} \cdot T^{-1}}$ . Pour les espèces solides, le flux de masse transportée  $J_i$  est nul.

# **3.2.2 PHENOMENES CHIMIQUES**

La formulation des phénomènes chimiques est détaillée précédemment (§ 1.2). La relation (1.2-50) donne l'évolution des concentrations totales thermodynamiques en composant, la relation (1.2-34) l'évolution des concentrations des espèces cinétiques.

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{T}] = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}(\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(1.2-50)

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{Cc}] = f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) = \mathbf{P} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{L} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) \cdot [\mathbf{Cc}]$$
(1.2-34)

L'équilibre thermodynamique est représenté par la relation (1.2-18) donnant les concentrations de chaque espèce thermodynamique ou par (1.2-21) et (1.2-22) donnant les concentrations totales thermodynamiques dissoutes et fixées en chaque composant en fonction de [T]:

$$[\mathbf{C}] = f_{eq} [\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

$$[\mathbf{Td}] = f_d [\mathbf{T}] \tag{1.2-21}$$

$$[\mathbf{Tf}] = f_f[\mathbf{T}] \tag{1.2-22}$$

Des relations entre les termes puits-source de production chimique  $r_i$  et les taux de variations des concentrations [Cc] et [T] peuvent alors être exprimés en fonction des équations (1.2-34) et (1.2-50). Pour une espèce cinétique Cc<sub>i</sub>, on écrit :

$$r_i = f_{cin_i} \left( \mathbf{Cc}, \mathbf{C} \right) \tag{3.2-2}$$

Pour les espèces thermodynamiques, les termes puit-source de production chimique sont additionnés pour toutes les espèces afin d'obtenir le taux de variation de la concentration totale thermodynamique en composant :

$$\sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot r_i = -\sum_{i=1}^{N_{cc}} bc_{i,j} \cdot f_{cin_i} \left( \mathbf{Cc}, \mathbf{C} \right) - \sum_{i=1}^{N_c} kr_{i,j} \cdot \left[ T_j \right]$$
(3.2-3)

# **3.2.3 EQUATIONS DE TRANSPORT REACTIF**

En introduisant les équations décrivant les phénomènes chimiques dans l'équation de continuité (3.2-1), les équations de transport réactif spécifiques à chaque phénomène chimique sont obtenues.

# **3.2.3.1 TRANSPORT DES ESPECES CINETIQUES**

Dans le cas de la cinétique chimique, le terme puits-source de chimie,  $r_i$  est égal, pour chaque espèce, à la vitesse de la réaction  $f_i$  comme défini dans l'équation (3.2-2). L'équation de transport réactif s'écrit alors :

$$\frac{\partial [Cc_i]}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + f_{cin_i} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C})$$
(3.2-4)

En notant J(Cc) le vecteur des *Ncc* flux  $J_i$ , le transport de *Ncc* espèces cinétiques s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{C}\mathbf{c}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{C}\mathbf{c}) + f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C})$$
(3.2-5)

Au cas où seuls des phénomènes de cinétique chimique sont étudiés, l'équation (3.2-5) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{C}\mathbf{c}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{C}\mathbf{c}) + f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c})$$
(3.2-6)

# 3.2.3.2 TRANSPORT DES ESPECES THERMODYNAMIQUES

Si l'équilibre thermodynamique est instantané, il n'est pas possible de garder l'équation de transport réactif sous la forme (3.2-1), car le terme puits-source de chimie prend une valeur infinie. Il est préférable d'écrire l'équation de conservation pour les quantités totales en composants. En faisant la somme des *Nc* équations de conservations de chaque espèce chimique multipliées par leurs coefficients stechiométriques, on obtient :

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot [C_i]\right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot \mathbf{J}_i\right) + \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot r_i$$
(3.2-7)

En injectant la relation (3.2-3) et après simplifications, l'équation de conservation de la quantité totale en composant s'écrit :

$$\frac{\partial \left[T_{j}\right]}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \mathbf{J}_{i}\right) - \sum_{i=1}^{NcC} bc_{i,j} \cdot f_{cin_{i}} \left(\mathbf{Cc}, \mathbf{C}\right) - \sum_{i=1}^{Nc} kr_{i,j} \cdot \left[T_{j}\right]$$
(3.2-8)

Il est généralement admis, cette approximation sera discutée ultérieurement, que l'expression des flux  $J_i$  est linéaire pour les concentrations  $[C_i]$ . Pour les espèces immobiles,  $J_i$  est nul et donc :

$$\sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \mathbf{J}_i \left( C_i \right) = \mathbf{J} \left( \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \left[ C_i \right] \right) = \mathbf{J}_j \left( Td_j \right)$$
(3.2-9)

L'équation de transport réactif peut alors se simplifier en faisant apparaître les quantités totales dissoutes et fixées :

$$\frac{\partial \left( \left[ Td_{j} \right] + \left[ Tf_{j} \right] \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{j} \left( Td_{j} \right) - \sum_{i=1}^{NcC} bc_{i,j} \cdot f_{cin_{i}} \left( \mathbf{Cc}, \mathbf{C} \right) - \sum_{i=1}^{Nc} kr_{i,j} \cdot \left[ T_{j} \right]$$
(3.2-10)

En notant J(Td) le vecteur des flux des quantités totales dissoutes, le transport de Nx composants à l'équilibre thermodynamique s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Td}] + \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Tf}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{Td}) - \mathbf{Bc}^{T} \cdot f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{Kr}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(3.2-11)

Dans le cas où seuls des phénomènes de chimie à l'équilibre thermodynamique sont étudiés, l'équation (3.2-11) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Td}] + \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Tf}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{Td})$$
(3.2-12)

# 3.2.3.3 TRANSPORT, CINETIQUE ET EQUILIBRE

La combinaison de phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique et cinétique lors du transport de solutés réactifs conduit à associer les équations (3.2-5) et (3.2-11) pour le transport ainsi que les relations (1.2-18), (1.2-21) et (1.2-22) pour la chimie à l'équilibre.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{C}\mathbf{c}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{C}\mathbf{c}) + f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C})$$
(3.2-5)

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{T}\mathbf{d}] + \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{T}\mathbf{f}] = -\nabla \cdot \mathbf{J} (\mathbf{T}\mathbf{d}) - \mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C}) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(3.2-11)

$$[\mathbf{C}] = f_{eq}[\mathbf{T}] \tag{1.2-18}$$

$$[\mathbf{Td}] = f_d[\mathbf{T}] \tag{1.2-21}$$

$$[\mathbf{Tf}] = f_f[\mathbf{T}] \tag{1.2-22}$$

# 3.2.3.4 EXPRESSION DES FLUX EN MILIEU POREUX

## 3.2.3.4.1 Formulation

Comme nous l'avons présenté au Chapitre II, l'équation de continuité (3.2-1) s'écrit habituellement pour un milieu poreux :

$$\frac{\partial (\omega[c_i])}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_i \nabla[c_i]) - u \nabla[c_i] + r_i$$
(3.2-13)

On notera par la suite L l'opérateur de transport pour  $\omega$  invariant :

$$L(c) = \frac{1}{\omega} \Big[ \nabla \big( \mathbf{D} \nabla [c] \big) - u \nabla [c] \Big] = \frac{\partial [c]}{\partial t}$$
(3.2-14)

Appliquées au milieu poreux, les relations définissant le transport de solutés réactifs s'écrivent alors en notant L le vecteur des opérateurs de transport :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{C}\mathbf{c}] = \mathbf{L} (\mathbf{C}\mathbf{c}) + f_{cin} (\mathbf{C}\mathbf{c}, \mathbf{C})$$
(3.2-15)

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Td}] + \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{Tf}] = \mathbf{L} (\mathbf{Td}) - \mathbf{Bc}^{T} \cdot f_{cin} (\mathbf{Cc}, \mathbf{C}) - \mathbf{Kr}^{T} \cdot [\mathbf{T}]$$
(3.2-16)

## 3.2.3.4.2 Hypothèse de dispersion identique des solutés

La partie advective de l'équation (3.2-13) est linéaire selon  $[c_i]$ . En revanche, la linéarité du terme de dispersion n'est pas assurée. Le tenseur de dispersion peut prendre différentes formes selon les phénomènes envisagés. Bear (1972) donne **D** comme la somme d'un tenseur de dispersion cinématique  $\alpha \cdot u$  et d'un tenseur de diffusion moléculaire **Id**  $\cdot d_C$  (2.1-6). Le coefficient de diffusion moléculaire étant propre à chaque espèce, la relation (3.2-9) ne peut plus s'appliquer.

$$\mathbf{D} = \mathbf{\alpha} \cdot u + \mathbf{Id} \cdot d_C \tag{2.1-6}$$

Les coefficients de diffusion moléculaire varient entre  $9.10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s pour l'ion  $H^+$  et  $2.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s pour  $H_4SiO_4$ , voire plus pour de plus grosses molécules (molécules organiques). Pour un écoulement à une échelle régionale, les valeurs moyennes suivantes peuvent être adoptées : la vitesse de pore *u* est de 1 m/d et la dispersivité de 10 m. En conséquence, la dispersion D est égale à  $2,7.10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s et l'approximation (3.2-9) est justifiée. Pour une expérience de laboratoire en colonne, si la vitesse est de 1 cm/min et la dispersivité de 0,5 mm (taille des grains), la dispersion égale à  $8.10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s. L'approximation effectuée en (3.2-9) est dans ce cas sujette à discussion. Néanmoins, pour la plupart des cas de terrain comme pour les

expériences de laboratoire, la diffusion moléculaire est négligeable devant la dispersion cinématique et l'approximation effectuée en (3.2-9) est justifiée.

Certains travaux récents (Semra et Sardin, 2001) montrent que la dispersion des solutés réactifs en milieux poreux hétérogène est plus importante que celle d'un traceur. La dispersion d'un soluté non réactif est une mesure des approximations faites en représentant à l'échelle de la taille des mailles des phénomènes de transport contrôlés à l'échelle de la taille des pores, voire de la taille des molécules. Lors de la modélisation du transport de solutés réactifs, un changement d'échelle d'amplitude équivalente est effectué. Les phénomènes chimiques sont des phénomènes atomiques et moléculaires dont les paramètres sont estimés à partir d'expériences de laboratoire. Pour un milieu poreux naturel discrétisé à des échelles réalistes (de 1 m à 1 km), il est évident que l'homogénéité (au sens de la réaction chimique) du milieu à l'intérieur de chaque maille est une hypothèse utile, voire nécessaire, mais n'est en aucun cas représentative de la réalité. Ainsi, de même que le tenseur de dispersion cinématique est une représentation des fluctuations des conditions d'écoulement (vitesse, chemin hydraulique...) autour des conditions moyennes du milieu, il sera peut-être nécessaire d'introduire le concept de dispersion chimique représentant les hétérogénéités spatiales des conditions chimiques (composition, réactivité, capacité d'échange ou nombre de sites... de la phase solide) autour de valeurs moyennes.

La représentation de milieux poreux à l'échelle du pore semble être aujourd'hui accessible par les méthodes d'analyses adaptées (Thibault et Bloch, 2002). La résolution numérique des équations de convection-diffusion réaction à travers de milieux poreux discrétisés à l'échelle du pore sera peut-être un moyen de parvenir à une relation entre dispersion d'un soluté non réactif et dispersion d'un soluté réactif.

# **3.2.4 METHODES DE RESOLUTION**

# 3.2.4.1 Aperçu Bibliographique

Des deux types d'approches possibles de résolution des équations de transport réactif, celle par séparation d'opérateurs est beaucoup plus utilisée que celle dite approche globale. Les travaux de Yeh et Tripathi (1989) ont établi la prédominance de l'approche par séparation d'opérateurs. En effet, les opérateurs de transport,  $\nabla \cdot \mathbf{J}$ , et de chimie, qu'il s'agisse de cinétique ou de thermodynamique, sont très différents et les méthodes mathématiques adaptées à la résolution de chacun d'entre eux sont inadaptées à la résolution des autres opérateurs. L'opérateur de transport est une équation aux dérivées partielles, équation formée d'une partie parabolique et d'une partie hyperbolique dans le cas du transport en milieu poreux. L'opérateur de cinétique chimique est un système d'équations différentielles ordinaires raides et l'opérateur de chimie à l'équilibre est un système d'équations algébriques non linéaires. En séparant la résolution de ces opérateurs, il est alors possible de mettre en œuvre, pour chaque type d'équations, la méthode mathématique la mieux adaptée à sa résolution. De plus, en appliquant l'hypothèse (3.2-9), les opérateurs de transport qui apparaissent alors dans les équations de transport réactif, (3.2-5) et (3.2-11) ne dépendent que d'une variable, la concentration de l'espèce  $Cc_i$  ou la quantité totale en composant  $T_i$ . Seuls les opérateurs de chimie dépendent des autres variables du système. En séparant la résolution des opérateurs transport de celle des opérateurs chimie, on obtient Nx + Ncc équations de transport indépendantes au lieu d'un système de Nx +Ncc équations. Réciproquement, par le biais de la discrétisation spatiale (Nm mailles), mise en œuvre pour la résolution de l'équation de transport, la résolution des opérateurs de chimie se réduit à la résolution de Nm opérateurs de chimie indépendants. La séparation des opérateurs donne alors la possibilité de mettre en place de façon simple et efficace la parallélisation des calculs. « Seuls les modèles utilisant une approche par séparation d'opérateurs peuvent être utilisés pour des applications réalistes » concluent Yeh et Tripathi (1989). Ces conclusions ont été largement exploitées par de nombreux auteurs. Ainsi, les principaux codes de calcul du transport réactif développés actuellement sont construits sur une approche par séparation d'opérateurs : CAT (Sauty et Fabriol, 1993), CHEQMATE (Cross *et al.*, 1991), DYNAMIX (Liu et Narashimhan, 1989), HYDROGEOCHEM (Yeh et Tripathi, 1991), HYTEC (van der Lee, 1997, Salignac, 1998), IMPACT (Jauzein *et al.*, 1989), KIRMAT (Gérard, 1996), MINTRAN (Walter *et al.*, 1994), PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999).

Cependant, comme le soulignent Van der Lee et De Windt (2001), certains auteurs ont développé des modèles opérationnels à partir d'une approche globale (Jennings *et al.*, 1982, Kirkner *et al.*, 1984, Kirkner *et al.*, 1985, Kirkner et Reeves, 1988, Steefel et Lasaga, 1994, Shen et Nikolaidis, 1997). Des travaux (Valocchi et Malmstead, 1992, Hundsdorfer et Verwer, 1995, voir § 3.3.1) ont également montré que la séparation des opérateurs peut introduire des erreurs systématiques lors de la résolution des équations de transport réactif. L'approche globale est donc présentée comme une technique certes plus coûteuse en moyens informatiques, mais plus précise que l'approche par séparation d'opérateurs. Ainsi, Steefel et Mc Quarries (1996) utilisent l'approche globale comme solution *numérique de référence* pour comparer entre elles différentes techniques de séparation d'opérateurs. Saaltink *et al.* (2001) montrent que l'approche globale est plus stable que l'approche par séparation d'opérateurs, notamment lorsque les vitesses de réaction sont grandes. Ces auteurs concluent leurs travaux en présentant l'approche globale comme étant, dans certains cas, le choix le plus opérationnel.

# 3.2.4.2 CONCLUSION

En dépit des progrès réalisés depuis les travaux de Yeh et Tripathi (1989) pour la résolution des équations de transport réactif par approche globale, l'approche par séparation d'opérateurs présente toujours de multiples avantages (van der Lee et De Windt, 2001). Modularité, facilité de développement et de maintenance, possibilité de mise en place de calcul parallèle sont les points forts de l'approche par séparation d'opérateurs. Au cours de cette étude, nous montrerons comment la modularité offerte par cette approche permet de mettre en place des méthodes de résolution spécifiques à chaque type de phénomène chimique. Ainsi, l'utilisation de méthodes mathématiques adaptées conduit-elle à une meilleure approximation de chaque système d'équations, et donc à une meilleure description des phénomènes de transport réactif. De plus, nous montrerons que certaines méthodes de séparation d'opérateurs permettent de minimiser les erreurs intrinsèques liées à la séparation des opérateurs. Pour ceci, on a vu (§ 3.2.3) que les équations de transport réactif prennent des formes différentes suivant les phénomènes chimiques pris en compte. De ce fait, les schémas de séparations des opérateurs devront donc être adaptés aux phénomènes chimiques. Ainsi, notre étude du couplage entre transport et chimie se découpera-t-elle en deux volets, l'un consacré au couplage entre transport et cinétique chimique, l'autre au couplage entre transport et chimie thermodynamique.

# 3.3 COUPLAGE TRANSPORT-CINETIQUE CHIMIQUE

La séparation des opérateurs transport et cinétique chimique introduit des erreurs, indépendantes de la résolution de l'un ou l'autre des opérateurs, propres à la technique de séparation utilisée. Ces erreurs se manifestent sous forme d'erreurs sur le bilan de masse du système et d'erreurs sur la répartition de la masse dans le système.

# **3.3.1 APPROCHE ANALYTIQUE**

Dans le cas d'une cinétique d'ordre un, et pour une condition de flux imposée à la limite, il est possible de calculer de façon analytique les bilans de masse calculés par différentes techniques de séparation d'opérateurs. Ces études ont été présentées pour la première fois par Valocchi et Malmstead (1992) dans le cas de schémas non itératifs appliqués au transport réactif d'une seule espèce chimique. Nous avons proposé d'étendre cette approche aux schémas itératifs couramment utilisés en appliquant ceux-ci au transport réactif de deux espèces interagissant selon une cinétique d'ordre un. Les résultats ont été proposés à *J. Contamin. Hydrol.* pour publication (Carrayrou *et al.*, 2001*c*).

Par le biais de l'approche analytique, seules les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs sont mises en évidence. Aucune erreur de troncature ne vient perturber les résultats, les deux opérateurs, de transport et de chimie, étant résolus de façon exacte. Ainsi, les résultats obtenus sont-ils applicables quelle que soit l'approche numérique adoptée pour résoudre l'un et l'autre des opérateurs. L'approche analytique permet également de mettre en évidence de façon claire les paramètres clefs gouvernant les erreurs de séparation d'opérateurs.

Dans ce travail, on montre que les erreurs de séparation d'opérateurs ne dépendent que d'un temps adimensionnel :  $N_{OS}$ . Les erreurs sur le bilan de masse générées par les schémas NI Standard, I Standard et I Extrapolé sont des fonctions linéaires de  $N_{OS}$ . Le schéma NI Strangsplitting introduit des erreurs fonctions quadratiques de  $N_{OS}$  et le schéma I Symétrique n'introduit aucune erreur dans le bilan de masse.

# COMPARISON OF MASS BALANCE ERRORS IN OPERATOR-

# **SPLITTING PROCEDURES FOR REACTIVE TRANSPORT**

# Jérôme CARRAYROU<sup>1</sup>, Robert MOSÉ<sup>1</sup>, Philippe BEHRA<sup>1,2,\*</sup>

 <sup>1</sup>, Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de l'Université Louis Pasteur UMR 7507 Université Louis Pasteur - CNRS
 2, rue Boussingault - 67000 STRASBOURG – France
 <sup>2</sup>, Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET 118, route de Narbonne – 31077 TOULOUSE Cedex 4 – FRANCE

> Running title: Operator-splitting in Reactive Transport \*Corresponding author: Tel. # 33-(0)562 885 667 Fax: # 33-(0)562 885 730 e-mail: phbehra@ensct.fr and behra@imfs.u-strasbg.fr

### Revised version Journal of Contaminant Hydrology December 17, 2001

## ABSTRACT

Operator-splitting techniques are very attractive for numerical modelling of reactive transport, but they induce some errors. Considering mass transport with reversible and irreversible first order reactions, we develop analytical solutions of the mass balance for the following operator-splitting schemes: Standard Sequential Non-Iterative (SNI), Strang-splitting SNI, Standard Sequential Iterative (SI), Extrapolating SI, and Symmetric SI approaches. From these analytical solutions, the operator-splitting methods are compared with respect to mass balance errors and convergence rates independently of the techniques used for solving each operator. Dimensionless times, N<sub>OS</sub>, are introduced. They control mass balance errors and convergence rates. The following classification is proposed with respect to efficiency: Symmetric SI, Strang-splitting SNI, Standard SNI, Extrapolating SI and Standard SI schemes. The Symmetric SI scheme does not induce any operator-splitting errors, the Strang-splitting SNI appears to be  $O(N_{OS}^2)$  accurate and other schemes are first order accurate.

# Key-words

Reactive transport; operator-splitting error; non-iterative approach; iterative approach; first order kinetics.

#### INTRODUCTION

In the last decade, reactive transport has been widely considered as a major topic in many disciplines such as fluid mechanics, combustion, chemical engineering, aquatic chemistry or earth sciences. Due to the lack of analytical solutions and to the non-linearity of chemical processes, multicomponent reactive transport needs massive numerical computation. Operator-splitting (OS) techniques allow to use different and specific methods for solving both the transport and the chemical set of equations. Moreover, these techniques provide obvious opportunities for parallel computation (Hundsdorfer and Verwer, 1995). The OS methods can be split in two parts. In a Sequential Non-Iterative approach (SNI), the resolution procedure for one time step is a sequence of one transport step followed by one chemical step (Walter et al. 1994; Hundsdorfer and Verwer, 1995; Appelo et al., 1997). This classical SNI approach can be modified by using two time steps as it is done in the Strang splitting method (Hundsdorfer and Verwer, 1995; Steefel and McQuarrie, 1996; Strang, 1968; Zysset et al., 1994). On the other hand, iteration in the Sequential Iterative approach (SI) are performed between transport and chemistry up to convergence at each time step (Hundsdorfer and Verwer, 1995; Leeming et al., 1998).

However, although OS methods show many advantages, the splitting procedure generates errors, which have been studied by several authors. Valocchi and Malmstead (1992) have calculated them by using the existence of analytical solution for the 1D transport with a first order radioactive decay and a flux boundary condition. They have shown that a standard SNI scheme induces an  $O(\Delta t)$  error. They have proposed an alternating SNI scheme, which leads to an  $O(\Delta t^2)$  error. Kaluarachchi and Morshed (1995) have shown that the results obtained by Valocchi and Malmstead (1992) are not restricted to the first order radioactive decay and flux boundary condition. They have analysed the error for a first order kinetic reaction with flux or concentration boundary conditions, and for the transport of two species coupled with a Monod rate law. They have extended the results obtained by Valocchi and Malmstead (1992) and concluded that an O( $\Delta t$ ) error occurs for the standard SNI scheme and an O( $\Delta t^2$ ) error for the alternating SNI scheme. Barry et al. (1996) have analysed the splitting error for linear sorption, radioactive decay and interphase mass transfer chemistry on an arbitrary spatial domain. Additional numerical diffusion is introduced for a standard SNI scheme, if the initial concentrations in the chemical step are those coming from the beginning of the time step. On the other hand, the use of the calculated concentrations after the transport step increases the mass balance errors. They have also shown that the standard SNI leads to an  $O(\Delta t)$  or an  $O(\Delta t^2)$  error depending on the kind of chemistry and boundary conditions which are taken into account. Moreover, their results have suggested that the alternating SNI scheme does not lead to an  $O(\Delta t^2)$  error in all cases. For a non-linear equilibrium system with a single species system and for two competing species system for the standard SNI approach, Barry et al. (1997) have concluded that an  $O(\Delta t)$  splitting error occurs for these conditions. These previous studies with respect to errors in the OS strategy have mainly been done in the way of a SNI approach.

For the Standard (Hundsdorfer and Verwer, 1995) and the Strang-splitting (Lanser and Verwer, 1998) SNI schemes, the global errors in OS procedures are a combination of timedependant and space-dependant errors. More generally, "There are two sources of error... – The intrinsic error involved with OS and the discretisation errors associated with the operator approximations", have written McRae et al. (1982). In this paper, we want to compare the intrinsic operator-splitting errors for the SNI and the SI strategies for solving and simulating a reactive chemical transport. By using a mass balance formulation and a uniform monodirectional transport with fixed flux boundary conditions, each operator can be exactly solved under any initial conditions: reactive transport, conservative transport and batch chemistry operators. The discretisation errors associated with the operator approximation are therefore eliminated from this study. The mass balance formulation thus leads to a resolution without space discretisation, allowing the study of the intrinsic operator-splitting error alone. Analytical expressions of mass balance errors for non-iterative and iterative schemes are developed. For each studied scheme, the solution and mass balance errors are given at every time step. Moreover, we give the convergence rate of the iterative schemes. Within the limit of the studied reactive transport problem, precision and efficiency of the different schemes will be studied in order to help for selecting the most efficient scheme.

#### **REVIEW OF THE OPERATOR-SPLITTING SCHEMES**

The transport of Nc reactive species is described by the set of Nc reactive transport equations (1), with the given boundary and initial conditions.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = L(c_i, x, t) + f_i(c_1, ..., c_i, ..., c_{Nc}) \quad i = 1, ..., Nc$$
(1)

where L is a transport operator, mainly advection and dispersion, and  $f_i$  represents the chemistry influence over the i<sup>th</sup> species which depends on the local concentration of the other species.

In this study, a flux condition is imposed on the upstream boundary of a semi-infinite domain:

$$\begin{cases} Flux(t, x = 0) = \Phi_i(t) \\ c_i(t, x = \infty) = 0 \end{cases}$$
(2)

The global resolution of (1) over a discrete domain implies the resolution of a very large system the size of which is the number of species per number of nodes or cells. A standard OS technique requires the resolution of Nc independent transport systems (size = number of nodes), because non-reactive transport of the i<sup>th</sup> species does not depend on the other species, plus the resolution of the number of nodes independent chemistry systems (size = Nc), because chemistry in one node does not depend on the others. Parallel resolution of the problem is easier for OS. Moreover, the separation of the transport and the chemistry operators makes the use of highly specific methods for each operator possible. Several methods have been used for solving the transport equation (finite-difference or finite-element methods (Zysset et al., 1994; Simunek and Suarez, 1994), stochastic-convective transport (Ginn, 2001), mixing cells (Jauzein et al., 1989; Leeming et al., 1998)) and the chemistry operator (predictor-corrector (Zysset et al., 1994), Gear's method (Hesstvedt, 1978), Rosenbrock solvers (Sandu et al., 1997)). Errors induced by the resolution of (1) through OS techniques are the combination of errors from both the transport and chemistry operators and the intrinsic OS errors. The study of the global mass balance as proposed by Valocchi and Malmstead (1992) gives a generalisation of the results independent on the transport and chemistry operator resolution. In the case of a linear relationship for describing chemistry, integration of the system (1) with respect to (2) over all the domain gives the following mass balance expression:

$$\frac{dM_{i}}{dt} = \Phi_{i}(t) + f(M_{1}, ..., M_{i}, ..., M_{Nc}) \quad i = 1, ..., Nc$$
<sup>(3)</sup>

$$M_i(t=0) = M_i^0$$
  $i = 1, ..., Nc$  (4)

where  $M_i$  is the total mass of species i in the domain and  $M_i^0$  the initial mass.

#### **Standard Sequential Non-Iterative Scheme**

The Standard SNI Scheme has been used for multicomponent reactive transport in groundwater (Yeh and Tripathi, 1989; Walter et al., 1994; Appelo et al., 1997) and in the atmosphere (Hundsdorfer, 1996).

From  $n\Delta t$  to  $(n + 1)\Delta t$ , this scheme is a combination of one non reactive transport step followed by a batch chemistry step. The transport step needs the resolution of the Nc following independent equations (5), which gives the intermediate solution  $M_i^*$  (6).

$$\frac{\mathrm{d}M_{i}^{*}}{\mathrm{d}t} = \Phi_{i}(t) \tag{5}$$

 $M_{SS_i}^{n}$  is the total mass of species i given by the Standard SNI scheme at time n $\Delta t$  and the initial condition is:  $M_i^*(n\Delta t) = M_{SS_i}^{n}$ .

$$\mathbf{M}_{i}^{*}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] = \mathbf{M}_{SS_{i}}^{n} + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} \Phi_{i}\left(t\right) \cdot dt$$
(6)

The chemistry operator is then solved:

$$\frac{dM_{i}^{**}}{dt} = f_{i}(M_{1},...,M_{i},...,M_{Nc})$$
<sup>(7)</sup>

The initial condition at  $n\Delta t$  is the intermediate solution:  $M_i^{**}(n\Delta t) = M_i^*[(n+1)\Delta t]$ . It comes the solution at time step (n + 1):

$$M_{SS_{i}}^{n+1} = M_{i}^{**} \left[ (n+1)\Delta t \right] = M_{i}^{*} \left[ (n+1)\Delta t \right] + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} f_{i} (M_{1}, ..., M_{i}, ..., M_{Nc}) \cdot dt$$
(8)

Using the Standard SNI scheme for solving advection-dispersion-reaction equation leads first to the resolution of an advection-dispersion reaction for each species i:

$$\frac{\mathbf{C}_{i}^{*}\left[\left(\mathbf{n}+1\right)\Delta t\right]-\mathbf{C}_{SS_{i}}^{n}}{\Delta t}=-\mathbf{u}\cdot\nabla\mathbf{C}_{i}+\nabla\left(\mathbf{D}\cdot\nabla\mathbf{C}_{i}\right)$$
(9)

where  $C_i$  is the vector of the concentration of species i at each node of the domain. The reaction equation is then solved for each species i at each node of the discretised domain.

$$\frac{\mathbf{C}_{SS_{i}}^{n+1} - \mathbf{C}_{i}^{*}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]}{\Delta t} = \mathbf{f}_{i}\left(\mathbf{C}_{1}, ..., \mathbf{C}_{n}, ..., \mathbf{C}_{Nc}\right)$$
(10)

The results of the analysis done in this work are independent of the method used for solving each operator. The time scheme is then not specified in equations (9) and (10).

### Strang-splitting Sequential Non-Iterative Scheme

Proposed by Strang (1968), this scheme has been used by several authors (Zysset, 1993; Zysset et al., 1994; Hundsdorfer, 1996; Steefel and MacQuarrie, 1996). The Alternating SNI scheme studied by Kaluarachchi and Morshed (1995) is equivalent to the Strang-splitting scheme with a half time step. Results obtained by those authors with the Alternating SNI scheme will be here used for the Strang-splitting one.  $M_{STi}^{n}$  is the total mass of species i given by the Strang-splitting SNI scheme at time  $n\Delta t$ .

In this procedure, the transport equation (5) is first solved over the half time step, *i.e.* from  $n\Delta t$  to  $(n+1/2)\Delta t$  and gives the first intermediate solution,  $M_i^*$ . The initial condition at  $n\Delta t$ 

is the solution of the previous time step:  $M_i^*(n\Delta t) = M_{ST_i}^{n}$ .

$$M_{i}^{*}\left[\left(n+1/2\right)\Delta t\right] = M_{ST_{i}}^{n} + \int_{n\Delta t}^{(n+1/2)\Delta t} \Phi_{i}\left(t\right) \cdot dt$$
(11)

For  $M_i^{**}(n\Delta t) = M_i^*[(n+1/2)\Delta t]$  as initial conditions, the chemistry operator (7) is solved over the entire time step to obtain the second intermediate solution  $M_i^{**}$  at  $(n+1)\Delta t$ :

$$M_{i}^{**}\left[(n+1)\Delta t\right] = M_{i}^{*}\left[(n+1/2)\Delta t\right] + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} f_{i}(M_{1}, ..., M_{i}, ..., M_{Nc}) \cdot dt$$
(12)

The solution of the Strang-splitting SNI scheme at  $(n+1)\Delta t$  is then obtained after solving a second transport equation (5) from  $(n+1/2)\Delta t$  to  $(n+1)\Delta t$  with the second intermediate solution as initial condition,  $M_i^{***}[(n+1/2)\Delta t] = M_i^{**}[(n+1)\Delta t]$ :

$$M_{ST_{i}}^{n+1} = M_{i}^{***}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] = M_{i}^{**}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] + \int_{\left(n+1/2\right)\Delta t}^{\left(n+1\right)\Delta t} \Phi_{i}\left(t\right) \cdot dt$$
(13)

For the avection-dispersion-reaction, the resolution of the advection-dispersion equation over the first half-time step is written:

$$\frac{\mathbf{C}_{i}^{*}\left[\left(\mathbf{n}+1/2\right)\Delta\mathbf{t}\right]-\mathbf{C}_{\mathrm{ST}_{i}}^{n}}{\Delta t/2}=-\mathbf{u}\cdot\nabla\mathbf{C}_{i}+\nabla\left(\mathbf{D}\cdot\nabla\mathbf{C}_{i}\right)$$
(14)

The chemistry operator is solved for each species i at each node of the discretised domain over the entire time step:

$$\frac{\mathbf{C}_{i}^{**}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]-\mathbf{C}_{i}^{*}\left[\left(n+1/2\right)\Delta t\right]}{\Delta t}=f_{i}\left(\mathbf{C}_{1},...,\mathbf{C}_{n},...,\mathbf{C}_{Nc}\right)$$
(15)

The second advection-dispersion equation is solved over the second half-time step:

$$\frac{\mathbf{C}_{\mathrm{ST}_{i}}^{n+1} - \mathbf{C}_{i}^{**}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]}{\Delta t/2} = -\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{C}_{i} + \nabla \left(\mathbf{D} \cdot \nabla \mathbf{C}_{i}\right)$$
(16)

### **Standard Sequential Iterative Scheme**

Several authors have used the Standard SI scheme, or some schemes very close to this one (Yeh and Tripathi, 1989; Hundsdorfer and Verwer, 1995; Leeming et al., 1998).  $M_{ITi}^{n}$  is the total mass of species i given by the Standard SI scheme at time n $\Delta t$ . For one time step, this scheme is decomposed in a conservative transport step with a chemical source-sink term.  $M_{Ti}^{m}$  is the mass used by the transport operator and  $R_{Ci}^{m}$  the chemistry source-sink term for the species i at iteration m:

$$\frac{\mathrm{dM}_{\mathrm{T}_{\mathrm{i}}}^{\mathrm{m}}}{\mathrm{dt}} = \Phi_{\mathrm{i}}(\mathrm{t}) - \mathrm{R}_{\mathrm{C}_{\mathrm{i}}}^{\mathrm{m}-\mathrm{l}}$$
(17)

With the solution of the previous time step as initial condition,  $M_{T_i}^{m}(n\Delta t) = M_{IT_i}^{n}$ , it comes the solution of the transport operator at iteration m:

$$\mathbf{M}_{\mathrm{T}_{i}}^{m}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] = \mathbf{M}_{\mathrm{IT}_{i}}^{n} + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} \Phi_{i}\left(t\right) \cdot dt - \mathbf{R}_{\mathrm{C}_{i}}^{m-1} \cdot \Delta t$$
<sup>(18)</sup>

The batch chemical operator is solved over the time step with  $M_{Ci}^{m}$ , the mass of species i calculated by the chemistry operator at iteration m:

$$\frac{dM_{C_i}^{m}}{dt} = f_i(M_1, ..., M_i, ..., M_{N_c})$$
(19)

For initial condition of the chemistry operator,  $M_{C_i}^{m}(n\Delta t) = M_{T_i}^{m}[(n+1)\Delta t]$ , we obtain the solution:

$$M_{C_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] = M_{T_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} f_{i} (M_{1}, ..., M_{i}, ..., M_{N_{c}}) \cdot dt$$
(20)

which allows the updating of the chemistry source-sink term for the next iteration:

$$R_{C_{i}}^{m} = \frac{M_{T_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t] - M_{C_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t]}{\Delta t}$$
(21)

Both steps are repeated until convergence limit,  $\varepsilon$ , is reached:

$$CV_{IS_{i}}^{m} = \frac{\left|M_{T_{i}}^{n+1,m} - M_{T_{i}}^{n+1,m-1}\right|}{M_{T_{i}}^{n+1,m}} \le \varepsilon$$
(22)

If the algorithm converges, its limit is the solution of the Standard SI at  $t = (n + 1)\Delta t$ :

$$M_{IT_{i}}^{n+1} = \lim_{m \to \infty} M_{T_{i}}^{m} [(n+1)\Delta t]$$
(23)

When the Standard SI scheme is used, the advection-dispersion-reaction equation is solved by the following way: The chemistry source-sink term is added to the advection-dispersion equation:

$$\frac{\mathbf{C}_{\mathrm{T}_{i}}^{m}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]-\mathbf{C}_{\mathrm{SS}_{i}}^{n}}{\Delta t}=-\mathbf{u}\cdot\nabla\mathbf{C}_{\mathrm{T}_{i}}+\nabla\left(\mathbf{D}\cdot\nabla\mathbf{C}_{\mathrm{T}_{i}}\right)-\mathbf{R}_{\mathrm{C}_{i}}^{m-1}$$
(24)

where  $\mathbf{R}_{C_i}^{m-1}$  is the vector of the chemistry source-sink terms at each node of the domain. The resolution of the chemistry operator (25) gives the value of the chemistry source-sink term at the next iteration (26).

$$\frac{\mathbf{C}_{C_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right] - \mathbf{C}_{T_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right]}{\Delta t} = f_{i}\left(\mathbf{C}_{C_{1}}, ..., \mathbf{C}_{C_{N_{c}}}, ..., \mathbf{C}_{C_{N_{c}}}\right)$$

$$\mathbf{R}_{C_{i}}^{m} = \frac{\mathbf{C}_{T_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right] - \mathbf{C}_{C_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right]}{\Delta t}$$

$$(25)$$

$$(25)$$

The convergence criterion is requested at every node of the domain and for all the species i:

$$CV_{ISi}^{m} = Max \frac{\left| C_{T_{i}}^{n+1,m} - C_{T_{i}}^{n+1,m-1} \right|}{C_{T_{i}}^{n+1,m}} \le \varepsilon$$
(27)

Special treatment of the convergence criterion is requested for node where  $C_{Ti}^{n+1}$  is zero or negligible.

## **Extrapolating Sequential Iterative Scheme**

Some authors such as Cederberg et al. (1985) have proposed the Extrapolating SI scheme which is a modification of the Standard SI scheme.  $M_{IEi}^{n}$  is the total mass of species i given by the Extrapolating SI scheme at time n $\Delta t$ .

A standard SI scheme is performed for the first half of the time step until convergence is reached giving the intermediate solution  $M_{ITi}^{*}[(n+1/2)\Delta t]$ . Then the solution at the end of the time step is linearly extrapolated through the intermediate solution:

$$M_{IEi}^{n+1} = 2 \cdot M_{ITi}^{*} [(n+1/2)\Delta t] - M_{IEi}^{n}$$
(28)

The standard SI scheme (equations (24) to (27)) is used with a half time step for the resolution of the advection-dispersion-reaction equation and gives  $\mathbf{C}_{\mathrm{ITi}}^{*}[(n+1/2)\Delta t]$ . Extrapolation procedure gives the concentration at the end of the time step at each node of the domain:

$$\mathbf{C}_{\mathrm{IE}i}^{n+1} = 2 \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{IT}i}^{*} \left[ \left( n + 1/2 \right) \Delta t \right] - \mathbf{C}_{\mathrm{IE}i}^{n}$$
<sup>(29)</sup>

### Symmetric Sequential Iterative Scheme

Herzer (1989) has described an iterative scheme with two source-sink terms. A chemistry source-sink term is introduced into the transport operator like for the other iterative schemes and a transport source-sink term is introduced into the chemistry operator (noted  $R_T^m$ ). Both operators are then written in a symmetric manner. Many other authors have used a scheme based on the same idea (Zysset, 1993; Hundsdorfer and Verwer, 1995). The algorithm includes two steps for one iteration.  $M_{IRi}^n$  is the total mass of species i given by the Symmetric SI scheme at time n $\Delta t$ .

The transport operator (17) is solved with the solution of the previous time step as initial condition,  $M_{T_i}^{m}(n\Delta t) = M_{IR_i}^{n}$ , giving the transport solution (18). Then the transport source-sink term is calculated:

$$R_{T_{i}}^{m} = \frac{M_{IR_{i}}^{n} - M_{T_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t]}{\Delta t} - R_{C_{i}}^{m-1}$$
(30)

The chemistry operator is written with a constant transport source-sink term:

$$\frac{dM_{C_i}^{m}}{dt} = f_i(M_1, ..., M_i, ..., M_{N_c}) - R_{T_i}^{m}$$
(31)

With the solution of the previous time step as initial condition,  $M_{C_i}^{m}(n\Delta t) = M_{IR_i}^{n}$ , the chemistry solution is:

$$M_{C_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] = M_{IR_{i}}^{n} + \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} f_{i} (M_{1}, ..., M_{i}, ..., M_{Nc}) \cdot dt - R_{T_{i}}^{m} \cdot \Delta t$$
(32)

The chemistry source-sink term is calculated again:

$$R_{C_{i}}^{m} = \frac{M_{IR_{i}}^{n} - M_{C_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t]}{\Delta t} - R_{T_{i}}^{m}$$
(33)

Iterations between transport and chemistry are performed until convergence:

$$CV_{IR_{i}}^{m} = \frac{\left|M_{T_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right] - M_{C_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right]\right|}{M_{T_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right] + M_{C_{i}}^{m}\left[(n+1)\Delta t\right]} \le \varepsilon$$
(34)

If convergence is reached, the limit is the solution of the symmetric SI scheme at  $t = (n + 1)\Delta t$ :

$$M_{IR_{i}}^{n+1} = \lim_{m \to \infty} M_{T_{i}}^{m} [(n+1)\Delta t] = \lim_{m \to \infty} M_{C_{i}}^{m} [(n+1)\Delta t]$$
(35)

For the resolution of the advection-dispersion-reaction equation, the advection-dispersion equation with the chemistry source-sink term (24) is solved for each species i. The vector of the transport source-sink term  $\mathbf{R}_{T_i}^{m}$  at each node of the domain is calculated for iteration m:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{T}_{i}}^{m} = \frac{\mathbf{C}_{\mathrm{IR}_{i}}^{n} - \mathbf{C}_{\mathrm{T}_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right]}{\Delta t} - \mathbf{R}_{\mathrm{C}_{i}}^{m-1}$$
(36)

The transport source-sink term vector is added to the chemistry operator which is solved at each node of the domain for all the species.

$$\frac{\mathbf{C}_{\mathrm{C}_{i}}^{m}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]-\mathbf{C}_{\mathrm{IR}_{i}}^{n}}{\Delta t}=f_{i}\left(\mathbf{C}_{\mathrm{C}_{1}},...,\mathbf{C}_{\mathrm{C}_{i}},...,\mathbf{C}_{\mathrm{CNc}}\right)-\mathbf{R}_{\mathrm{T}_{i}}^{m}$$
(37)

The solution of the chemistry operator is then used for the actualisation of the chemistry source-sink term vector at iteration m:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{C}_{\mathrm{i}}}^{m} = \frac{\mathbf{C}_{\mathrm{C}_{\mathrm{i}}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] - \mathbf{C}_{\mathrm{IR}_{\mathrm{i}}}^{n}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{\mathrm{T}_{\mathrm{i}}}^{m}$$
(38)

The convergence criterion is imposed at each node of the domain and for all the species i, with a special consideration to nodes where solution of the transport and chemistry operators are zero or negligible.

$$CV_{IR_{i}}^{m} = Max \frac{\left| \mathbf{C}_{T_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] - \mathbf{C}_{C_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] \right|}{\mathbf{C}_{T_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right] + \mathbf{C}_{C_{i}}^{m} \left[ (n+1)\Delta t \right]} \le \varepsilon$$
(39)

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

ANALYTICAL MASS BALANCE FOR FIRST ORDER IRREVERSIBLE AND REVERSIBLE REACTION

Analytical study of the OS mass balance errors has been done with a first order decay of one species (Valocchi and Malmstead, 1992). Only non-iterative schemes have been studied. In this section, an irreversible (one species) and a reversible (two species) first order rate laws are used to calculate analytical mass balance solution for non-iterative and iterative OS procedures.

The reversible first order reaction is written as:

$$c_1 \xrightarrow{k_2} c_2 \tag{40}$$

where  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants.

For simplification, the flux at the inlet of the domain is assumed to be constant over time. The mass balance evolution can be written with i = 1 or 2 and j = 2 or 1, with  $j \neq i$ :

$$\begin{cases} \frac{dM_i}{dt} = \Phi_i - k_i \cdot M_i + k_j \cdot M_j \\ M_i(t=0) = M_i^0 \end{cases}$$
(41)

#### **Exact Solution**

By adding (41) for i = 1, and (41) for i = 2, a differential equation for the total mass of species 1 and 2 is obtained:

$$M_{tot}(t) = M_{tot}^{0} + \Phi_{tot} \cdot t$$
(42)

with  $M_{tot}^0 = M_i^0 + M_j^0$  and  $\Phi_{tot} = \Phi_i + \Phi_j$ .

From (41) and (42), it comes a new relationship depending on the species i, with  $k_{tot} = k_i + k_j$ :

$$\begin{cases} \frac{dM_{i}}{dt} = \Phi_{i} + k_{j} \cdot M_{tot}^{0} + k_{j} \cdot \Phi_{tot} \cdot t - k_{tot} \cdot M_{i} \\ \\ M_{i}(t = 0) = M_{i}^{0} \end{cases}$$
(43)

 $M_{EX}$ , the exact solution of equation (41) is:

$$M_{EX_{i}}(t) = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot k_{tot}t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right] \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}t}\right)$$
(44)

We note for a variable X:

$$\Delta_{i}(kX) = k_{j}X_{j} - k_{i}X_{i}$$
(45)

 $\Delta_i(kX)$  represents the difference from equilibrium of the variable X for the formation of species i. Indeed, at thermodynamic equilibrium,  $\Delta_i(kX)$  is zero. If  $X_i$  is over (respectively under) its equilibrium value,  $\Delta_i(kX)$  is negative (respectively positive).

For one species only and  $M_i^0 = 0$ , the exact solution of a first-order irreversible reaction is:

$$M_{EX}(t) = \frac{\Phi}{k} \left( 1 - e^{-k \cdot t} \right)$$
(46)

#### **Standard SNI**

The Standard SNI algorithm given by equations (5) to (8) is used for solving the reactive transport problem (41). The resolution of the chemistry operator is done by the same method as for the exact global solution (equations (41) to (44)). It comes then the recursive form (47):

$$M_{SS_{i}}^{n+1} = M_{SS_{i}}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} k_{tot} \Delta t + \left(\frac{\Delta_{i}(kM_{SS}^{n})}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} k_{tot} \Delta t\right) \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)$$

$$\tag{47}$$

The solution given by the Standard SNI scheme is written in the explicit form (48) (see details of the calculation in Appendix A):

$$M_{SSi}^{n} = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t$$

$$+ \left(\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} \cdot \frac{e^{-k_{tot}\Delta t}}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}} \cdot k_{tot}\Delta t\right) \cdot \left(1 - e^{-nk_{tot}\Delta t}\right)$$
(48)

For a Standard SNI scheme, Valocchi and Malmstead (1992) have proposed the resolution for one species and no initial mass. They have reported the mass and the relative mass error for a standard SNI scheme,  $M_{SS}$ , after one time step. Kaluarachchi and Morshed (1995) have calculated the mass for a Standard SNI scheme after n time steps (49), and have given the analytical value of the mass balance error:

$$M_{SS}^{n} = \frac{\Phi}{k} k\Delta t \cdot \left(\frac{e^{-k\Delta t}}{1 - e^{-k\Delta t}}\right) \cdot \left(1 - e^{-nk\Delta t}\right)$$
(49)

#### **Strang-splitting SNI**

The Strang-splitting algorithm (equations (11) to (13)) gives the recursive solution:

$$M_{ST_{i}}^{n+1} = M_{ST_{i}}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}}k_{tot}\Delta t + \left(\frac{\Delta_{i}(kM_{ST}^{n})}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\frac{k_{tot}\Delta t}{2}\right) \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)$$
(50)

The explicit form is (see Appendix B):

$$M_{ST_{i}}^{n} = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t$$

$$+ \left(\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{1}{2}\frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\frac{1 + e^{-k_{tot}\Delta t}}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}k_{tot}\Delta t\right) \cdot \left(1 - e^{-nk_{tot}\Delta t}\right)$$
(51)

Kaluarachchi and Morshed (1995) have calculated the mass of the Alternating SNI scheme and the mass balance error after even or odd time steps. The Alternating SNI scheme is identical to the Strang-splitting SNI with a doubled time step. The total mass solution (52) obtained with a Strang-splitting SNI scheme after n time steps is:

$$M_{ST}^{n} = \frac{\Phi}{k} \left( 1 + e^{-k\Delta t} \right) \frac{1 - e^{-nk\Delta t}}{1 - e^{-k\Delta t}} k \frac{\Delta t}{2}$$
(52)

#### **Standard SI**

Applying equations (17) to (19), the recursive solution of the chemistry operator (20) is given by:

$$M_{C_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t] = M_{T_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t] + \frac{\Delta_{i}(kM_{T}^{m}[(n+1)\Delta t])}{k_{tot}} \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t})$$
(53)

The chemistry source-sink term defined in equation (21) is then written:

$$R_{C_{i}}^{m+1} = -\frac{\Delta_{i}(kM_{T}^{m}[(n+1)\Delta t])}{k_{tot}} \cdot \frac{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}{\Delta t}$$
(54)

It comes the recursive form of the transport operator (18):

$$M_{T_{i}}^{m+1}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] = M_{IS_{i}}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} \cdot k_{tot}\Delta t + \frac{\Delta_{i}\left(kM_{T}^{m}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right]\right)}{k_{tot}} \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)$$
(55)

Writing equation (55) for i and j gives a recursive formulation of the  $\Delta_i (kM_T^m[(n+1)\Delta t])$  series (see Appendix C). The explicit form of this series is used to obtain:

$$M_{T_{i}}^{m+1}\left[\left(n+1\right)\Delta t\right] = M_{IS_{i}}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} \cdot k_{tot}\Delta t + \frac{\Delta_{i}\left(kM_{IS}^{n}\right) + \Delta_{i}\left(k\Phi\right)\Delta t}{k_{tot}} \cdot \frac{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}} \cdot \left[1 - \left(-1\right)^{m}\left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)^{m}\right]$$
(56)

The series of the mass balance solution given at each iteration by the Standard SI scheme converges. The solution for  $m \rightarrow \infty$  is used to calculate the solution of the Standard SI at the next time step:

$$M_{IS_{i}}^{n+1} = M_{IS_{i}}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} k_{tot} \Delta t + \left(\frac{\Delta_{i}(kM_{IS}^{n})}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} k_{T} \Delta t\right) \cdot \frac{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}$$
(57)

This solution can be given in an explicit form (see Appendix C):

$$M_{ISi}^{n} = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t$$

$$+ \left(\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} \cdot \frac{k_{tot}\Delta t}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{n}\right]$$
(58)

For one species only, equation (58) simplifies in the form:

$$M_{IS}^{n} = \frac{\Phi}{k} \left( \frac{1}{1 - e^{-k\Delta t}} \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{1}{2 - e^{-k\Delta t}} \right)^{n} \right] \cdot k\Delta t$$
(59)

From these developments, we show that the Standard SI scheme does not yield exact results. Convergence of the iterative procedure does not imply that the mass balance is exact.

#### **Extrapolating SI**

The first part of the Extrapolating SI algorithm is a Standard SI scheme performed over the half time step until convergence. The iteration procedure and the convergence criterion used for the Extrapolating SI scheme are the same as those used for the Standard SI, equations (55) and (57), but with an half time step. This gives the intermediate solution:

$$M_{IEi}^{*}[(n+1/2)\Delta t] = M_{IEi}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}}k_{tot}\frac{\Delta t}{2} + \left(\frac{\Delta_{i}(kM_{IE}^{n})}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}k_{tot}\frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \frac{1 - e^{-k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}}{2 - e^{-k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}}$$
(60)

Equation (28) is detailed using the value of the intermediate solution (60). It comes the recursive form of the solution of the Extrapolating SI at the next time step:

$$M_{IEi}^{n+1} = M_{IEi}^{n} + \frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} k_{tot} \Delta t + 2 \cdot \left( \frac{\Delta_{i} (kM_{IE}^{n})}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i} (k\Phi)}{k_{tot}^{2}} k_{tot} \frac{\Delta t}{2} \right) \cdot \frac{1 - e^{-k_{tot} \frac{\Delta t}{2}}}{2 - e^{-k_{tot} \frac{\Delta t}{2}}}$$
(61)

Calculations to obtain the explicit form (62) from (61) are very similar to these used for the Standard SI scheme (see details in Appendix C):

$$M_{IEi}^{n} = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t$$

$$+ \left(\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} \cdot \frac{k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}{1 - e^{-k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{e^{-k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}}{2 - e^{-k_{tot}\frac{\Delta t}{2}}}\right)^{n}\right]$$
(62)

For the transport of a single species, equation (61) can be simplified. It comes then the mass balance solution (63) obtained by the Extrapolating SI scheme at each time step:

$$M_{IE}^{n} = \frac{\Phi}{k} \cdot \frac{1}{1 - e^{-k\frac{\Delta t}{2}}} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{e^{-k\frac{\Delta t}{2}}}{2 - e^{-k\frac{\Delta t}{2}}} \right)^{n} \right] \cdot k\frac{\Delta t}{2}$$
(63)

#### Symmetric SI

The solution of transport step (18) of the Symmetric SI scheme is:

$$M_{T_{i}}^{m}[(n+1)\Delta t] = \Phi_{i} \cdot \Delta t - R_{C_{i}}^{m-1} \cdot \Delta t$$
(64)

From the definition of the transport source-sink term (30) applied to a constant flux boundary condition, the explicit formulation for the first iteration is:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{T}i}^{\ 1} = -\boldsymbol{\Phi}_{\mathrm{i}} \tag{65}$$

If this explicit form is introduced into the chemistry equation (31) used for the Symmetric SI algorithm, it comes the same equation than the exact reactive transport equation (41):

$$\begin{cases} \frac{dM_{i}}{dt} = -k_{i} \cdot M_{i} + k_{j} \cdot M_{j} + \Phi_{i} \\ \\ M_{i}(t=0) = M_{i}^{0} \end{cases}$$
(66)

If the solution of the Symmetric SI scheme at  $n\Delta t$  is the exact solution (this is true for n = 0), the solution of the chemistry operator in the Symmetric SI algorithm corresponds to the exact solution given by equation (44). From equation (33) comes the explicit formulation of the chemistry source-sink term:

$$R_{C_{i}}^{m=1} = \frac{M_{IR_{i}}^{n} - M_{EX_{i}}^{n+1}}{\Delta t} - \Phi_{i}$$
(67)

Solving (17) with chemistry source-sink term, we obtain the value of the transport solution at the second iteration:

$$M_{IR_{i}}^{m=2}[(n+1)\Delta t] = M_{EX_{i}}^{n+1}$$
(68)

Then the transport and the chemistry operators give the same solution which is exact at the second iteration:

$$M_{IRi}^{n} = M_{i}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right] \cdot \left(1 - e^{-nk_{tot}t}\right)$$
(69)

In the case of a constant flux boundary condition, the Symmetric SI algorithm gives the exact mass balance at the second iteration, whatever the chemistry. Indeed, the formulation of the chemistry source-sink term (67) does not depend on the explicit form of the chemistry function  $f_i(M_1, ..., M_i, ..., M_{Nc})$ .

The results are equivalent if only one species is taken into account. It thus comes (70) for the mass balance, which implies a zero mass balance error:

$$M_{IR}^{\ n} = \frac{\Phi}{k} \left( 1 - e^{-nk\Delta t} \right) \tag{70}$$

#### RELATIVE MASS BALANCE ERRORS

Valocchi and Malstead (1992) have studied the mass balance error in the case of one species with a first order rate. They have defined the mass balance error as the relative difference between the exact and calculated masses. Since the masses tend to maximal values at steady state, the relative differences between the exact and calculated masses do not tend to zero when time goes to infinity. For a reversible reaction, the masses increase continuously, nullifying the relative difference between the exact and calculated masses. The presence of initial mass also influences the relative difference between the exact and calculated masses. In order to eliminate the influence of the initial mass and the increase in the masses, the following definition of the relative mass balance error in the case of two species is used:

$$E_{i}^{n} = 1 - \frac{M_{i}^{n} - \left[M_{i}^{0} + \frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t\right]}{M_{EX_{i}}^{n} - \left[M_{i}^{0} + \frac{\Delta_{i}(kM^{0})}{k_{tot}} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t\right]}$$
(71)

where  $M_i^0 + \frac{\Delta_i(kM^0)}{k_{tot}} + \left(\frac{\Phi_i}{k_{tot}} + \frac{\Delta_i(k\Phi)}{k_{tot}^2}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t$  is the amount of the species i in the domain

at time  $n\Delta t$ , assuming that the thermodynamic equilibrium is instantaneously obtained. The differences from the thermodynamic equilibrium are also compared between the exact solution and the solution calculated by operator-splitting methods. For one species only, the relative mass balance error (71) is the one defined by Valocchi and Malmstead (1992):

$$E^{n} = 1 - \frac{M^{n}}{M_{EX}^{n}}$$
<sup>(72)</sup>

Definition of the relative mass balance error (71) is consistent with the classical definition (72), since for one species, at equilibrium M = 0. For a first order rate, explicit formulations of the mass balance solutions can be calculated for each studied scheme. Relative mass balance error definition (71) is thus used with one or two species.

DIMENSIONLESS TIMES

In the following, we will use the dimensionless times:

$$N_{OSI} = k\Delta t \tag{73}$$

for one species and first order irreversible reaction, and

$$N_{OS2} = k_{tot} \Delta t \tag{74}$$

for two species and first order equilibrium reaction.

These dimensionless times control the mass calculated by OS procedures as shown in mass balance equations: (48) and (49) for the Standard SNI, (51) and (52) for the Strang-splitting SNI, (58) and (59) for the Standard SI, (62) and (63) for the Extrapolating SI, and (69) and (70) for the Symmetric SI schemes. The interest of the dimensionless times is to provide an equivalence between the time scale and the reaction rate. Indeed, it is clearly shown that  $\Delta t$  never appears separated from k or  $k_{tot}$  in mass balance equations.

#### MASS BALANCE ERRORS AT STEADY STATE

Mass balance errors at steady state are obtained after an infinite number of time steps (Table I). For a first order reaction, the evolution of relative mass balance errors *vs* the dimensionless time is the same for one or two species (Table I). Moreover, relative mass balance errors

depend on dimensionless time exclusively. Taylor expansions of relative mass balance errors at steady state given in Table I are also consistent with previous studies for SNI schemes (Hundsdorfer, 1995; Valocchi and Malmstead, 1992; Kaluarachchi and Morshed, 1995; Lanser and Verwer, 1998). Standard SNI is first order and Strang-splitting SNI second order accurate. Standard and Extrapolating SIs are first order accurate.

High values of the dimensionless time lead to unacceptable relative mass balance errors for all schemes (Figure 1), except for the Symmetric SI one. The Strang-splitting SNI scheme appears to be more accurate than the other iterative and non-iterative schemes, except for the Symmetric SI one. Moreover, the accuracy given by the Standard and the Extrapolating SI schemes are very close to the one obtained from the Standard SNI scheme.

TIME DEPENDENCE OF RELATIVE MASS BALANCE ERRORS

For given conditions, *i.e.* initial mass, boundary flux, rate constant and time step length, the variation of the relative mass balance errors during a computation is studied. Relationships for first order irreversible and reversible reactions are reported in Table II.

For a irreversible first-order reaction, results of variation of the relative mass balance errors obtained at steady-state can be extended to transient state (Figure 2). The dimensionless time  $N_{OS1}$  is the unique parameter controlling the relative mass balance errors. Discontinuities in relative mass balance error variation for Standard and Extrapolating SI schemes are due to change in the sign (Figure 2). For first time steps, these schemes induce a mass balance overestimation, but give an underestimation of the mass at steady state (Table II).

For a first order reversible reaction, the variation of relative mass balance error depends on  $k_{\rm tor}\Delta_i(kM^0)$  The dependence of the second sec

the dimensionless time  $N_{OS2}$  and  $\frac{k_{tot}\Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)}$ . The latter one corresponds to the ratio of the

difference from equilibrium of the initial mass and of the boundary flux for the formation of species i. If the initial mass is zero or if the system is initially at equilibrium, the relative mass balance errors of a reversible and a irreversible reaction are the same (see Figure 2). The

influence of  $\frac{k_{tot}\Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)}$  on the variation of the relative mass balance error is reported in

Figure 3. The behaviour of the reversible reaction is globally the same as for the irreversible one, whatever the initial mass and boundary flux disequilibrium are. We observe a discontinuity in the relative mass balance errors variation due to a change in sign as in Figure 2.

### CONVERGENCE RATE OF SI SCHEMES

From the expression of the convergence criteria (22) and (34), the iterative schemes, *i.e.* Standard SI, Extrapolating SI, and Symmetric SI, are compared, and the number of iterations required to obtain convergence for each SI scheme is estimated.

Using the mass balance expression at time step (n + 1) as a function of the iteration given by the Standard SI scheme (56), the convergence criterion (22) for species i can be calculated for a first order reversible equilibrium:

$$CV_{IS}^{\ m} = \frac{\left(-1\right)^{m-1} \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)^{m-1}}{\left|\frac{k_{tot}M_{IS}^{\ n} + \Phi_{i}k_{tot}\Delta t}{\Delta_{i}(kM_{IS}^{\ n}) + \Delta_{i}(k\Phi)\Delta t} + \frac{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}} \cdot \left[1 - (-1)^{m-1}(1 - e^{-k_{tot}\Delta t})^{m-1}\right]\right|$$
(75)

In the case of a irreversible first order reaction, it can be simplified:

$$CV_{IS}^{\ m} = \frac{\left(1 - e^{-k\Delta t}\right)^{m-1}}{1 - \left(-1\right)^{m} \left(1 - e^{-k\Delta t}\right)^{m}} \cdot \left(2 - e^{-k\Delta t}\right)$$
(76)

The convergence criterion for the Extrapolating SI scheme is the same with  $\Delta t/2$  as for the Standard SI scheme. Two iterations are needed to obtain convergence of the mass balance formulation for the Symmetric SI scheme.

The convergence criteria for a first order irreversible reaction depend only on the dimensionless number  $N_{\rm OS1}.$  For a first order reversible reaction, the dimensionless number

 $N_{OS2}$  is the main parameter in equation (75). The expression  $\frac{k_{tot}M_{ISi}^{n} + \Phi_i k_{tot}\Delta t}{\Delta_i(kM_{IS}^{n}) + \Delta_i(k\Phi)\Delta t}$  does not

have a great influence on the number of iterations needed to converge (Figure 4). Moreover, for  $N_{\rm OS} < 0.01$ , the convergence rate for all schemes does not vary too much. The convergence is very fast and takes less than 5 iterations. If  $N_{\rm OS} > 0.01$ , the number of iterations increases very quickly with  $N_{\rm OS}$ .

#### EFFICIENCY OF THE SCHEMES

To easily compare the schemes, the same relative mass balance error at steady state is imposed to each scheme and the computational effort requested is then estimated. In order to keep the generality of this work, the computational effort is expressed in a specific cost unit (CU) per time unit. CU is defined as the resolution of one transport plus one chemistry operators (Table III). By imposing k or k<sub>tot</sub> equal to 1, relative mass balance errors at steadystate (see Table I) can be used to calculate the time step required by each scheme to reach the specified error. For each error level, it comes a corresponding N<sub>OS</sub> value which is used to estimate the number of iterations needed for SI schemes (equations (75) and (76)). The number of CUs per time unit can be then estimated for each scheme. However the computational effort of the Strang-splitting SNI and the Extrapolating SI schemes cannot be exactly expressed as number of CUs. The variation of the computational effort vs the requested relative mass balance error is shown for two cases which frame the real effort (Figure 5): (i) a favourable case for which the computational effort per time step is taken minimal; and (ii) an unfavourable case where the computational effort per time step is maximal (Table III). For the favourable (respectively unfavourable) case, a time step done by the Strang-splitting SNI scheme needs one (respectively two) CU(s). The effort for solving the transport (respectively chemistry) operator is then negligible with respect to the resolution of the chemistry (respectively transport) one. For iterative schemes, the favourable (respectively unfavourable) case is calculated by taking the minimal (respectively maximal) number of iterations requested for the used dimensionless number N<sub>OS</sub> (Figure 4). For the Extrapolating SI scheme, the favourable (respectively unfavourable) case is calculated by taking the effort requested by the extrapolation procedure equal to zero (respectively one) CU (Table III). A first order relationship between the computational effort and the relative mass balance errors is observed for the Standard SNI, the Standard SI and the Extrapolating SI schemes (Figure 5). Whatever the favourable or unfavourable case, the results of this comparison are the same: the Symmetric SI scheme is the most accurate one. The Strangsplitting SNI is more efficient than the Standard SNI, Standard SI and Extrapolating SI schemes.

### CONCLUSION

Results obtained with several non-iterative and iterative operator-splitting schemes are compared in the previous section. The benefit of working with mass balance rather than with concentration comes from the ability to exactly solve each operator, *i.e.* transport, chemistry or reactive transport for any initial conditions. Therefore the estimated errors do not depend on the technique used to solve each operator, but on the splitting method itself. The results of this work are applicable independent of the methods used to solve the transport and chemistry equations. Irreversible and reversible first order chemical reactions are studied and lead to similar conclusions. We show the existence of dimensionless times  $N_{OS1} = k\Delta t$  and  $N_{OS2} = k_{tot}\Delta t$  which control the operator-splitting error. Irreversible and reversible chemistry leads to the same operator-splitting error. Since the time step is never separated from  $N_{OS}$  in error relationships,  $N_{OS}$  is considered as a controlling parameter rather than  $\Delta t$ .

With respect to the efficiency, the following classification is proposed: Symmetric SI, Strangsplitting SNI, Strandard SNI, Extrapolating SI, and Standard SI.

These results are consistent with the irreversible and reversible chemical reactions cases studied. The Symmetric SI scheme does not induce any operator-splitting errors. The Strangsplitting SNI is  $O(N_{OS}^2)$  accurate and other schemes (Standard SNI, Standard SI and Extrapolating SI) are first order accurate.

In this study, the limit proposed by Valocchi and Malmstead (1992) for the Standard and the Alternating SNI schemes and for irreversible reactions is extended to the Standard SNI, the Strang-splitting SNI, the Standard SI and the Symmetric SI schemes with reversible and irreversible first order reactions:  $N_{OS}$  must be kept < 0.1 to obtain a mass balance error < 1% for all schemes at steady state. The number of iterations necessary to converge with the Standard SI and the Extrapolating SI schemes increases rapidly when  $N_{OS} > 0.1$ . This limit can be used for Standard SNI, Strang-splitting SNI, Standard SI and Extrapolating SI schemes and for irreversible and reversible first-order kinetics.

The previous results are obtained for the following specific cases: linear reversible and irreversible reactions, which are representative of many chemical reactions. They give useful preliminary bases on the way to implement the OS technique into reactive transport models for more complex problems.

Comparing our results and the reported difficulties associated to the implementation of iterative OS schemes (Steefel and MacQuarrie, 1996), it seems to be more interesting to apply SNI schemes rather than the Standard or the Extrapolating SI schemes. The Strang-splitting SNI scheme gives more precise results without convergence or stability problems.

A large range of kinetic constant values (8 orders of magnitude (MacRae et al., 1982)) has been observed. The Symmetric SI scheme appears to be the only one which does not impose the time step requested for the fastest kinetics. The Symmetric SI scheme is thus very attractive. It gives the exact solution at each time step, independently on  $N_{OS}$ . Further study over operator-splitting technique in reactive transport would focus on the Symmetric SI scheme which is very efficient for reducing time-dependent OS errors. This scheme would be used and would be coupled to transport model giving a reduction of the space-dependent error (numerical diffusion) such as numerical correction of diffusion, corrected boundary (Hundsdorfer and Verwer, 1995) or reduction of numerical diffusion by discontinuous finite elements (Siegel et al., 1997).

### ACKNOWLEDGEMENTS:

We thank Alexandre Ern from the "Ecole Nationale des Ponts et Chaussées" for his helpful comments. We thank the referees for their comments which improved the paper. J.C. is supported by a grant from the "Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la

Technologie". This work is supported by the "Programme Environnement, Vie & Sociétés" of CNRS.

## APPENDIX A STANDARD SNI SCHEME

Multiplying the recursive form (47) per  $k_i$  for i = 1, 2, and subtracting these two equations gives:

$$\Delta_{i}(kM_{SS}^{n+1}) = \Delta_{i}(kM_{SS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t - [\Delta_{i}(kM_{SS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t] \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t})$$
(A1)

Simplifying equation (A1) leads to a recursive expression of the  $\Delta_i(kM_{SS}^n)$  series:

$$\Delta_{i}(kM_{SS}^{n+1}) = \Delta_{i}(kM_{SS}^{n}) \cdot e^{-k_{tot}\Delta t} + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t \cdot e^{-k_{tot}\Delta t}$$
(A2)

Equation (A2) can be explicitly formulated for  $n \ge 1$ :

$$\Delta_{i}\left(kM_{SS}^{n}\right) = \Delta_{i}\left(kM_{SS}^{0}\right) \cdot e^{-nk_{tot}\Delta t} + \Delta_{i}\left(k\Phi\right) \cdot \Delta t \cdot \sum_{i=1}^{n} e^{-i \cdot k_{tot}\Delta t}$$
(A3)

After simplification, it comes:

$$\Delta_{i} \left( k M_{SS}^{n} \right) = \Delta_{i} \left( k M_{SS}^{0} \right) \cdot e^{-nk_{tot}\Delta t} + \Delta_{i} \left( k \Phi \right) \cdot \Delta t \cdot \frac{e^{-k_{tot}\Delta t} - e^{-(n+1)k_{tot}\Delta t}}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}}$$
(A4)

Incorporating equation (A4) into (47) gives a recursive formulation of the  $M_{SSi}^{n}$  series:

$$M_{SSi}^{n+1} = M_{SSi}^{n} + \left(\Phi_{i} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}}\right) \cdot \Delta t + \frac{\Delta_{i}(kM_{SS}^{0}) \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t}) - \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t \cdot e^{-k_{tot}\Delta t}}{k_{tot}} \cdot e^{-nk_{tot}\Delta t}$$
(A5)

(A5) can be explicitly written:

$$M_{SSi}^{n} = M_{SSi}^{0} + \left(\Phi_{i} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}}\right) \cdot n\Delta t + \frac{\Delta_{i}(kM_{SS}^{0}) \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t}) - \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t \cdot e^{-k_{tot}\Delta t}}{k_{tot}} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} e^{-i \cdot k_{tot}\Delta t}$$
(A6)

Rearranging (A6) gives equation (48).

#### APPENDIX B STRANG-SPLITTING SNI SCHEME

Multiplying the recursive form (50) per  $k_i$  for i = 1 and 2, and subtracting these two equations gives a recursive expression of the  $\Delta_i (k M_{ST}^{n})$  series:

$$\Delta_{i}\left(kM_{ST}^{n+1}\right) = \Delta_{i}\left(kM_{ST}^{n}\right) \cdot e^{-k_{tot}\Delta t} + \Delta_{i}\left(k\Phi\right) \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(1 + e^{-k_{tot}\Delta t}\right)$$
(B1)

An explicit formulation of this series is obtained:

$$\Delta_{i}\left(kM_{ST}^{n}\right) = \Delta_{i}\left(kM_{ST}^{0}\right) \cdot e^{-nk_{tot}\Delta t} + \Delta_{i}\left(k\Phi\right) \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(1 + e^{-k_{tot}\Delta t}\right) \cdot \sum_{i=1}^{n-1} e^{-ik_{tot}\Delta t}$$
(B2)

This gives after simplification:

$$\Delta_{i}\left(kM_{ST}^{n}\right) = \Delta_{i}\left(kM_{ST}^{0}\right) \cdot e^{-nk_{tot}\Delta t} + \Delta_{i}\left(k\Phi\right) \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{1 + e^{-k_{tot}\Delta t}}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}} \cdot \left(1 - e^{-nk_{tot}\Delta t}\right)$$
(B3)

Incorporating (B3) into (50) gives a new formulation of the  $\Delta_i(kM_{ST}^{n})$  series:

$$M_{\text{ST}i}^{n+1} = M_{\text{ST}i}^{n} + \left(\Phi_{i} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{\text{tot}}}\right) \cdot \Delta t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM_{\text{ST}}^{n})}{k_{\text{tot}}} \cdot \left(1 - e^{-k_{\text{tot}}\Delta t}\right) + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{\text{tot}}} \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(1 - e^{-k_{\text{tot}}\Delta t}\right)\right] \cdot e^{-nk_{\text{tot}}\Delta t}$$
(B4)

An explicit formulation of (B4) is:

$$M_{\text{ST}_{i}}^{n} = M_{\text{ST}_{i}}^{0} + \left(\Phi_{i} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{\text{tot}}}\right) \cdot n\Delta t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM_{\text{ST}}^{0})}{k_{\text{tot}}} \cdot \left(1 - e^{-k_{\text{tot}}\Delta t}\right) + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{\text{tot}}} \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(1 - e^{-k_{\text{tot}}\Delta t}\right)\right] \cdot \sum_{i=0}^{n-1} e^{-ik_{\text{tot}}\Delta t}$$
(B5)

After simplification of (B5), it comes the solution (51).

## APPENDIX C STANDARD SI SCHEME

The recursive formulation of the  $\Delta_i(kM_T^m[(n+1)\Delta t])$  series is:

$$\Delta_{i}(kM_{T}^{m+1}[(n+1)\Delta t]) = \Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi)\Delta t - \Delta_{i}(kM_{T}^{m+1}[(n+1)\Delta t]) \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t})$$
(C1)

An explicit form of this series is:

$$\Delta_{i}(kM_{T}^{m}[(n+1)\Delta t]) = [\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t] \cdot \sum_{i=0}^{m-1} (-1)^{i} (1 - e^{-k_{tot}\Delta t})^{i}$$
(C2)

After simplifications, it comes:

$$\Delta_{i}(kM_{T}^{m}[(n+1)\Delta t]) = [\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t] \cdot \frac{1 - (-1)^{m}(1 - e^{-k_{tot}\Delta t})^{m}}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}$$
(C3)

Incorporating equation (C3) into (55) gives equation (56).

Equation (57) written for i = 1 and 2 gives the recursive form of the  $\Delta_i(kM_{IS}^n)$  series:

$$\Delta_{i}(kM_{IS}^{n+1}) = \frac{\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}$$
(C4)

An explicit form of this series is:

$$\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) = \Delta_{i}(kM_{IS}^{0}) \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{n} + \Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{i}$$
(C5)

(C5) gives after simplification:

$$\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) = \Delta_{i}(kM_{IS}^{0}) \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{n} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi) \cdot \Delta t}{1 - e^{-k_{tot}\Delta t}} \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{n}\right]$$
(C6)

After incorporating (C6) into (57), it comes a recursive form of the mass balance series:

$$M_{ISi}^{n+1} = M_{ISi}^{n} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) k_{tot} \Delta t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM_{IS}^{0}) \cdot (1 - e^{-k_{tot}\Delta t})}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}} k_{tot} \Delta t\right] \cdot \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{n+1}$$
(C7)

An explicit form of (C7) is:

$$M_{IS_{i}}^{n} = M_{IS_{i}}^{0} + \left(\frac{\Phi_{i}}{k_{tot}} + \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}\right) \cdot nk_{tot}\Delta t + \left[\frac{\Delta_{i}(kM_{IS}^{0}) \cdot \left(1 - e^{-k_{tot}\Delta t}\right)}{k_{tot}} - \frac{\Delta_{i}(k\Phi)}{k_{tot}^{2}}k_{tot}\Delta t\right] \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{2 - e^{-k_{tot}\Delta t}}\right)^{i}$$
(C8)

Simplification of equation (C8) leads to the solution (58).

#### References

Appelo, C.A.J., Verweij, E., Schäfer, H., 1997. A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. App. Geochem. 13, 257-268.

Barry, D.A., Miller, C.T., Culligan-Hensley, P.J., 1996. Temporal discretisation errors in non-iterative split-operator approaches to solving chemical reaction/groundwater transport models. J. Contam. Hydrol. 22, 1-17.

Barry, D.A., Miller, C.T., Culligan, P.J, Bajracharya., K., 1997. Analysis of split operator methods for nonlinear and multispecies groundwater chemical transport models. Math. Comput. Simul. 43, 331-341.

Cederberg, A., Street, R.L., Leckie, J.O., 1985. A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. Water Resour. Res. 21 (8), 1095-1104.

Ginn, T.R., 2001. Stochastic-convective transport with nonlinear reactions and mixing: finite streamtube ensemble formulation for multicomponent reaction systems with intrastreamtube dispersion. J. Contam. Hydrol. 47, 1-28.

Hesstvedt, E., Hov, O., Isaksen, I.S.A., 1978. Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling : comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. Int. J. Chem. Kinet. 10, 971-994.

Herzer, J., 1989. CHEMFLO-Dokumentation eines Schadstoffmodells für mehrere wechselwirkende Komponenten im Grundwasser. Bericht Nr. 89/34 (HG 118), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Germany.

Hundsdorfer, W.H., 1996. Numerical solution of advection-diffusion-reaction equations. Report NM-R9603, CWI, Amsterdam.

Hundsdorfer, W., Verwer, J.G., 1995. A note on splitting errors for advection-reaction equations. Appl. Numer. Math. 18, 191-199.

Jauzein, M., André, C., Margrita, R., Sardin, M., Schweich, D., 1989. A flexible computer code for modelling transport in porous media: IMPACT. Geoderma 44, 95-113.

Kaluarachchi, J.J., Morshed, J., 1995. Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 1. First-order reaction. Adv. Water Resour. 18 (2), 89-100.

Kaluarachchi, J.J., Morshed, J., 1995. Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 2. Monod kinetics and coupled transport. Adv. Water Resour. 18 (2), 101-110.

Lanser, D., Verwer, J.G., 1998. Analysis of operator-splitting for advection-diffusion-reaction problems from air pollution modelling, Report MAS-R9805, CWI, Amsterdam.

Leeming, G.J.S., Mayer, K.U., Simpson, R. B., 1998. Effects of chemical reactions on iterative methods for implicit time stepping. Adv. Water Resour. 22 (4), 333-347.

Liu, C.W., Narasimhan, T.N., 1989. Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport 1. Model development. Water Resour. Res. 25 (5), 869-882.

McRae, G.J., Goodin, W.R., Seinfeld, J.H., 1982. Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows. J. Comput. Phys. 45, 1-42.

Sandu, A., Verwer, J. G., Blom, J.G., Spee, E. J., Carmichael, G.R., Potra, F.A., 1997. Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II. Rosenbrock solvers. Atmos. Environ. 31 (20), 3459-3472.

Siegel, P., Mosé, R., Ackerer, Ph., Jaffre, J., 1997. Solution of the advection-diffusion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements. Int. J. Num. Methods Fluids 24, 595-613.

Simunek, J., Suarez, D. L., 1994. Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry. Water Resour. Res. 30 (4), 1115-1133.

Steefel C. I., MacQuarrie, K. T. B., 1996. Approaches to modelling of reactive transport in porous media. In Reactive Transport in Porous Media, P. C. Lichtner, C. I. Steefel, E. H. Oelkers (Eds.), Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. 34, 82-129.

Strang, G., 1968. On the construction and comparison of difference schemes. SIAM J. Numer. Anal. 5 (3), 506-517.

Valocchi, A.J., Malmstead, M., 1992. Accuracy of operator-splitting for advectiondispersion-reaction problems. Water Resour. Res. 28 (5), 1471-1476.

Walter, L., Frind, E. O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Molson, J.W., 1994. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 1. Model development and evaluation. Water Resour. Res. 30 (11), 3137-3148.

Yeh, G.T., Tripathi, V. S., 1989. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. Water Resour. Res. 25 (1), 93-108.

Zysset, A., 1993. Modellierung des chemischen Zustandes in Grundwasser-Infiltrations-Systemen. Ph. D. Thesis, Swiss Federal Institut of Technology (ETH), Zürich.

Zysset, A., Stauffer, F., Dracos, T., 1994. Modeling of chemically reactive groundwater transport. Water Resour. Res. 30 (7), 2217-2228.

### **List of Notations**

The dimensions are given for a mono-dimensional resolution of the reactive transport problem. [L] is the length dimension, [M] the mass dimension, [T] the time dimension, [-] means no dimension.

Notation	Signification	Dimension
k	Kinetic constant	$[T^{-1}]$
Х	Abscissa	[L]
t	Time	[T]
u	Flux velocity	$[L,T^{-1}]$
D	Dispersion tensor	$[L^2.T^{-1}]$
с	Aqueous concentration	$[M.L^{-3}]$
$c_0$	Aqueous concentration at boundary	$[M.L^{-3}]$
С	Vector of aqueous concentration at the nodes of the domain	$[M.L^{-3}]$
$\Phi$	Imposed flux at boundary	$[M.T^{-1}]$
Μ	Mass present in the domain	[M]
$M_{T}$	Mass present in the domain calculated by the transport operator	[M]
M <sub>C</sub>	Mass present in the domain calculated by the chemistry operator	[M]
E	Error on the mass balance	[-]
$\Delta_{i}(kX)$	Difference from equilibrium of variable X	$[X.T^{-1}]$
ε	Convergence limit	[-]
$CV_i$	Convergence criterion for species i	[-]
R <sub>C</sub>	Chemistry source-sink term	$[M.T^{-1}]$
R <sub>T</sub>	Transport source-sink term	$[M.T^{-1}]$
$\mathbf{R}_{\mathrm{C}}$	Vector of the chemistry source-sink term at the nodes of the domain	$[M.T^{-1}]$
$\mathbf{R}_{\mathrm{T}}$	Vector of the transport source-sink term at the nodes of the domain	$[M.T^{-1}]$
$()^n$	Index of the time step	
$()^{m}$	Index of iteration	
( ) <sub>i</sub>	Index of the species	
( ) <sub>EX</sub>	Index of the exact resolution	
( )ss	Index of the Standard SNI scheme	
( ) <sub>ST</sub>	Index of the Strang-splitting SNI scheme	
( ) <sub>IT</sub>	Index of the Standard SI scheme	
( ) <sub>IE</sub>	Index of the Extrapolating SI scheme	
( ) <sub>IR</sub>	Index of the Symmetric SI scheme	

**Table I.** Relative mass balance errors at steady state condition for first order reaction for non reversible reaction, i = 1,  $N_{OS1} = k\Delta t$ , and for reversible reaction, i = 2,  $N_{OS2} = k_{tot}\Delta t$ .

Scheme	Relative mass balance error	Taylor Expansion
Standard SNI	$E_{ss} = 1 - \frac{e^{-N_{OSi}}}{1 - e^{-N_{OSi}}} N_{OSi}$	$E_{ss} = \frac{1}{2} \cdot N_{osi} + O(N_{osi}^{2})$
Strang-splitting SNI	$E_{ST} = 1 - \frac{1 + e^{-N_{OSi}}}{1 - e^{-N_{OSi}}} \frac{N_{OSi}}{2}$	$E_{ST} = -\frac{1}{12} \cdot N_{OSi}^{2} + O(N_{OSi}^{4})$
Standard SI	$E_{IS} = 1 - \frac{N_{OSi}}{1 - e^{-N_{OSi}}}$	$\mathbf{E}_{\mathrm{IS}} = -\frac{1}{2} \cdot \mathbf{N}_{\mathrm{OSi}} + \mathbf{O} \left( \mathbf{N}_{\mathrm{OSi}}^{2} \right)$
Extrapolating SI	$E_{IE} = 1 - \frac{\frac{N_{OSi}}{2}}{\frac{N_{OSi}}{2}}$	$E_{IE} = -\frac{1}{4} \cdot N_{OSi} + O(N_{OSi}^{2})$
Symmetric SI	$1-e^{-2}$ E <sub>IR</sub> = 0	$E_{IR} = 0$

**Table II.**Relative mass balance errors evolution of first order reaction for one or twospecies.

Scheme	First order reaction, one	First order reaction, two species		
	species			
Standard SNI	$E_{SS} = 1 - \frac{e^{-N_{OS1}}}{1 - e^{-N_{OS1}}} N_{OS1}$	$E_{SS}^{n} = 1 - \frac{\frac{k_{T} \cdot \Delta_{i}(kM^{0})}{\Delta_{i}(k\Phi)} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \frac{e^{-N_{OS2}}}{1 - e^{-N_{OS2}}} N_{OS2} \left(1 - e^{-n \cdot N_{OS2}}\right)}{\frac{k_{T} \cdot \Delta_{i}(kM^{0})}{\Delta_{i}(k\Phi)} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \left(1 - e^{-n \cdot N_{OS2}}\right)}$		
Strang- splitting SNI	$E_{ST} = 1 - \frac{1 + e^{-N_{OS1}}}{1 - e^{-N_{OS1}}} \frac{N_{OS1}}{2}$	$E_{ST}^{n} = 1 - \frac{\frac{k_{T} \cdot \Delta_{i}(kM^{0})}{\Delta_{i}(k\Phi)} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \frac{1 + e^{-N_{OS2}}}{1 - e^{-N_{OS2}}} \frac{N_{OS2}}{2} \left(1 - e^{-n \cdot N_{OS2}}\right)}{\frac{k_{T} \cdot \Delta_{i}(kM^{0})}{\Delta_{i}(k\Phi)}} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \left(1 - e^{-n \cdot N_{OS2}}\right)$		
Standard SI	$E_{IS}^n = 1 -$	$E_{IS}^n = 1 - $		
	$\frac{N_{OS1}}{1 - e^{-N_{OS1}}} \frac{1 - \left(\frac{1}{2 - e^{-N_{OS1}}}\right)^n}{1 - e^{-n \cdot N_{OS1}}}$	$\frac{\frac{k_T \cdot \Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} \frac{1}{\left(2 - e^{-N_{OS2}}\right)^n} + \frac{N_{OS2}}{1 - e^{-N_{OS2}}} \left[1 - \frac{1}{\left(2 - e^{-N_{OS2}}\right)^n}\right]}{\frac{k_T \cdot \Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \left(1 - e^{-n \cdot N_{OS2}}\right)}$		
	$E_{IE}^n = 1 -$	$E_{IE}^n = 1 -$		
Extrapolating SI	$\frac{\frac{N_{OS1}}{2}}{1-e^{\frac{N_{OS1}}{2}}} \cdot \frac{1 - \left(\frac{\frac{N_{OS1}}{2}}{\frac{e^{\frac{N_{OS1}}{2}}}{2}}\right)^n}{1 - e^{-n \cdot N_{OS1}}}$	$\frac{\frac{k_T \cdot \Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} \left( \frac{e^{-\frac{N_{OS2}}{2}}}{2 - e^{-\frac{N_{OS2}}{2}}} \right)^n + \frac{\frac{N_{OS2}}{2}}{1 - e^{-\frac{N_{OS2}}{2}}} \left[ 1 - \left( \frac{e^{-\frac{N_{OS2}}{2}}}{2 - e^{-\frac{N_{OS2}}{2}}} \right)^n \right]}{\frac{k_T \cdot \Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} e^{-n \cdot N_{OS2}} + \left( 1 - e^{-n \cdot N_{OS2}} \right)}$		
Symmetric SI	$E_{IR}^n = 0$	$E_{IR}^{n} = 0$		

		Favourable Case		Unfavourable Case	
Scheme	Time step	Number of	Number of	Number of	Number of
	length	transport and chemistry	transport and chemistry	transport and chemistry	transport and chemistry
		operators per	operators per	operators per	operators per
		time step	time unity:	time step	time unity:
			Computational		Computational
			effort		effort
Standard SNI	$\Delta t = 2 \cdot 10^{-3}$	1	500	1	500
Strang-splitting SNI	$\Delta t = 0.1095$	1	9.13	2	18.26
Standard SI	$\Delta t = 2 \cdot 10^{-3}$	3	1500	5	2500
Extrapolating SI	$\Delta t = 4 \cdot 10^{-3}$	3	750	6	1500
Symmetric SI	Not limited	2	-	2	-

Table III.	Calculation of the	computational	effort for	each scheme	for a required	relative
mass balance e	error of 10 <sup>-3</sup>					
#### **Figures and legends**



Figure 1

Evolution of the relative mass balance errors at steady state *vs* dimensionless times for different schemes and chemistry conditions. SI schemes iterate to infinity.



#### Figure 2

Time dependence of the relative mass balance for a first order non-reversible reaction and a first order reversible reaction if  $\frac{k_{tot}\Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} = 0$ , *i.e.* initial mass at thermodynamics equilibrium.



#### Figure 3

Time dependence of the relative mass balance for a first order reversible reaction Curves (a).  $\frac{k_{tot}\Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} = 100$ , initial mass and boundary flux at the same disequilibrium;

Curves (b).  $\frac{k_{tot}\Delta_i(kM^0)}{\Delta_i(k\Phi)} = -100$ , initial mass and boundary flux at inverse disequilibrium



#### Figure 4

Number of iterations needed to ensure convergence at  $\varepsilon = 10^{-6} vs N_{OS}$  for Standard SI scheme with a first order non-reversible and reversible reaction. For reversible reaction:

Curves (a). 
$$\frac{k_{tot}M_{ISi}^{n} + \Phi_{i}k_{tot}\Delta t}{\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi)\Delta t} = 0;$$
  
Curves (b). 
$$\frac{k_{tot}M_{ISi}^{n} + \Phi_{i}k_{tot}\Delta t}{\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi)\Delta t} = 100;$$
  
Curves (c). 
$$\frac{k_{tot}M_{ISi}^{n} + \Phi_{i}k_{tot}\Delta t}{\Delta_{i}(kM_{IS}^{n}) + \Delta_{i}(k\Phi)\Delta t} = -100.$$

n



#### Figure 5

Comparison of the computational effort *vs* relative mass balance error for each scheme at steady-state. Computational effort unity corresponds to the resolution of one couple of both transport and chemistry operators per time unit.

a. Favourable case: The computational effort is minimal at each time step.

One couple of operators per Strang-splitting SNI scheme time step; number of iterations used by Standard and Extrapolating SI schemes is taken on the (b) or (c) curve of Figure 4. Extrapolation procedure for the Extrapolating SI scheme is negligible with respect to the computational effort.

b. Unfavourable case: The computational effort is maximal at each time step.

Two couples of operators per Strang-splitting SNI scheme time step; number of iterations used by Standard and Extrapolating SI schemes is taken on the (a) curve of Figure 4. Extrapolation procedure for the Extrapolating SI scheme needs a computational effort equals to one couple of operators.

# **3.3.2 APPROCHE NUMERIQUE**

L'ensemble des développements et des conclusions qui ont été présentés dans la partie analytique sont issus de trois simplifications :

(*i*) par intégration des concentrations sur le domaine, les phénomènes de dispersion ont été éliminés et les erreurs que peuvent introduire les techniques de séparation d'opérateurs au niveau des profils de concentration ne sont pas accessibles.

(*ii*) nous n'avons considéré qu'un seul type de conditions aux limites : des conditions aux limites de flux. Or Morshed et Kaluarachchi (1995) ont montré que, dans le cas d'une résolution séquentielle, le choix des conditions aux limites joue un rôle important dans les erreurs générées par la séparation des opérateurs. Il convient donc de comparer les schémas de séparation d'opérateurs sur les deux types de conditions aux limites : flux imposé ou concentration imposée.

(*iii*) enfin, l'étude analytique est limitée à une cinétique d'ordre 1, alors que Leeming *et al.* (1998) ont mis en évidence la sensibilité des méthodes itératives à la raideur et à la non-linéarité des systèmes chimiques. Ce point ne sera pas étudié ici.

Dans cette partie, nous allons tenter de lever ces incertitudes. Nous suivrons pour différents cas, les erreurs commises sur le bilan de masse, les erreurs commises sur le profil de concentration et la stabilité du schéma numérique. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer de solutions de référence, et de s'assurer que les erreurs mises en évidence ne proviennent que de la séparation des opérateurs. Les solutions de références seront des solutions analytiques dans le cas de la cinétique d'ordre un, ainsi que des solutions calculées par une approche numérique sans séparation d'opérateur par une approche globale. En comparant les erreurs sur le bilan de masse calculées analytiquement avec celles calculées numériquement, on vérifiera que, au niveau du bilan de masse tout au moins, la séparation des opérateurs est seule à l'origine des erreurs.

Nous avons utilisé un schéma de résolution par différences finies amont implicites en temps pour cette étude numérique des erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs. Ce schéma répond à toutes les exigences requises pour développer cette étude : inconditionnellement stable, il permet de faire varier la durée du pas de temps sans aucune restriction. De plus, l'introduction des termes puits-source dû aux phénomènes chimiques est immédiate.

#### 3.3.2.1 CONDITIONS DE SIMULATIONS

#### 3.3.2.1.1 Paramètres et discrétisation

Nous considérons un domaine monodirectionnel, traversé par un flux de 1 m/d. Le milieu poreux considéré est supposé avoir une porosité égale à 1, pour simplifier les notations. La durée de chaque simulation sera égale à 1 jour. L'équation de transport réactif est alors donnée par l'équation (3.3-1), avec  $f_{cin}$ , la loi de vitesse de réaction :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f_{cin}$$
(3.3-1)

Le phénomène chimique décrit est une décroissance radioactive d'ordre 1. La constante cinétique k va changer suivant les simulations effectuées. En effet, nous avons mis en évidence que l'erreur commise par la séparation des opérateurs de chimie et de transport est

fonction de k\* $\Delta t$ . Pour ne pas modifier les conditions de simulation de l'opérateur de transport, le pas de temps  $\Delta t$  reste fixé pour toutes les simulations (Voir Tableau 3.3-1).

Tableau 3.3-1 : Paramètres de simulation

Vitesse de pore	U = 1 m/i
Dispersion	$D=10^{-3} \text{ m}^2/\text{j}$
Discrétisation spatiale	$\Delta x = 10^{-2} \text{ m}$

#### 3.3.2.1.2 Solutions de référence

#### Solutions analytiques

Nous ne disposons de solutions analytiques que pour une cinétique d'ordre un. Le transport réactif est alors modélisé par l'équation (3.3-1) associée aux conditions initiales et aux limites (3.3-2)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC$$
(3.3-1)

$$\begin{cases} [C](x,t=0) = 0 \\ \left(D\frac{\partial[C]}{\partial x} - U[C]\right) = U[C]_{0} \\ [C](x \to \infty, t) = 0 \end{cases}$$
(3.3-2)

La solution analytique du problème ci-dessus est la suivante (van Genuchten 1981).

$$\frac{C_{an}(x,t)}{C_{0}} = \left(\frac{U}{U+v}\right) \exp\left[\frac{(U-v)x}{2D}\right] \cdot erfc\left[\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}}\right] + \left(\frac{U}{U-v}\right) \exp\left[\frac{(U+v)x}{2D}\right] \cdot erfc\left[\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}}\right] + \left(\frac{U^{2}}{2kD}\right) \exp\left(\frac{Ux}{D}-kt\right) \cdot erfc\left[\frac{x+Ut}{2\sqrt{Dt}}\right] \\
avec \qquad v = U\sqrt{1+\frac{4kD}{U^{2}}}$$
(3.3-3)

Le bilan de masse exact est :

$$M_{Ex}(t) = \frac{U[C]_0}{k} \left(1 - e^{-kt}\right)$$
(3.3-4)

Pour un traceur, la solution est donnée par :

$$\frac{C_{an}(x,t)}{C_{0}} = \frac{1}{2} \cdot erfc \left[ \frac{x - Ut}{2\sqrt{Dt}} \right] + \sqrt{\frac{U^{2}t}{\pi D}} \cdot \exp\left[ -\frac{\left(x - Ut\right)^{2}}{4Dt} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{Ux}{D} + \frac{U^{2}t}{D} \right) \exp\left( \frac{Ux}{D} \right) \cdot erfc \left[ \frac{x + Ut}{2\sqrt{Dt}} \right]$$
(3.3-5)

Le bilan de masse exact est :

$$M_{Ex}(t) = UC_0 t \tag{3.3-6}$$

#### Solutions numériques de référence

La comparaison par rapport à des solutions analytiques ne permettent pas de distinguer les erreurs dues à la séparation des opérateurs des erreurs dues à la discrétisation spatiale et temporelle. Afin de s'affranchir des erreurs liées à la discrétisation, on utilise comme référence des solutions numériques calculées à l'aide d'un approche globale, tous les autres paramètres étant identiques. Ainsi, l'équation de transport réactif s'écrit (3.3-7),avec l'opérateur de chimie résolu par un schéma Crank-Nicholson :

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = -U \frac{C_i^{n+1} - C_{i-1}^{n+1}}{\Delta x} + D \frac{C_{i-1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i+1}^{n+1}}{\Delta x^2} - \frac{f_{cin_i}^{n+1} + f_{cin_i}^n}{2}$$
(3.3-7)

Soit, dans le cas d'une cinétique d'ordre un utilisée ici :

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = -U \frac{C_i^{n+1} - C_{i-1}^{n+1}}{\Delta x} + D \frac{C_{i-1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i+1}^{n+1}}{\Delta x^2} - k \frac{C_i^{n+1} + C_i^n}{2}$$
(3.3-8)

#### 3.3.2.1.3 Calcul des erreurs

Nous allons nous intéresser aux erreurs sur le bilan de masse du système global ainsi qu'aux erreurs commises sur les concentrations dans chaque maille. La fonction d'erreur sur le bilan de masse sera la même que celle utilisée dans la partie analytique :

$$E_{M}(t) = \left| \frac{M_{Exact}(t) - M_{Num}(t)}{M_{Exact}(t)} \right|$$
(3.3-9)

Les erreurs sur les concentrations sont exprimées de la façon suivante :

$$e_{C}(x,t) = \left(\frac{C_{Analytique}(x,t) - C_{Numérique}(x,t)}{C_{Analytique}(x,t)}\right)^{2}$$
(3.3-10)

Cette fonction d'erreurs permet d'exprimer les erreurs sous forme d'erreurs relatives (par la division par les concentrations analytiques). Dans certaines fonctions d'erreurs, la différence des concentrations est divisée par la concentration maximale du domaine. Ceci conduit soit à écraser les erreurs pour les faibles concentrations, soit à négliger le bas du front de concentration devant le haut de celui-ci. Par ce biais, l'importance de phénomènes tels que la diffusion numérique sont masqués. Pour comparer les schémas entre eux en terme de précision sur les concentrations, on exprime l'erreur totale sur les concentrations de la façon suivante :

$$E_{C}(t) = \sqrt{\frac{1}{Nm} \sum_{\substack{\text{mailles}\\C_{\text{Analytique}}(x,t) > 10^{-6}}} \left( \frac{C_{\text{Analytique}}(x,t) - C_{\text{Numérique}}(x,t)}{C_{\text{Analytique}}(x,t)} \right)^{2}}$$
(3.3-11)

Nous considérerons que les erreurs inférieures à 10<sup>-13</sup> ne sont pas significatives car elles sont proches de la précision des calculs informatiques.

#### 3.3.2.2 ETUDE DE STABILITE DES SCHEMAS

#### 3.3.2.2.1 Présentation de la méthode

Nous avons constaté numériquement que des oscillations apparaissent avec le schéma I Symétrique. Les tests effectués montrent qu'à dispersion non négligeable, ces oscillations disparaissent. Nous allons donc nous placer dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire dans le cas d'un transport purement convectif, pour étudier la stabilité des schémas.

Dans tous les cas, le critère de stabilité que nous adopterons sera le suivant : si, à un pas de temps donné, les concentrations par maille sont rangées par ordre décroissant de l'amont vers l'aval, cet ordre doit être conservé au cours du temps, pour le cas où les conditions aux limites restent constantes. Cette condition s'écrit :

Si 
$$C_i^n < C_{i-1}^n$$
 alors  $C_i^{n+p} < C_{i-1}^{n+p}$  (3.3-12)

#### Schéma implicite en temps

Si l'équation d'advection est résolue par un schéma en différences finies amonts implicite en temps, il n'y a pas apparition d'oscillations, quel que soit la durée du pas de temps. Ce schéma est inconditionnellement stable (Ackerer et Mosé, 1997).

#### Schéma explicite en temps

Pour un schéma de résolution explicite en temps, la stabilité est conditionnelle. L'équation d'advection sera résolue par différences finies amont avec un schéma explicite en temps. La stabilité de ce schéma numérique dans le cas d'un traceur est assurée si le critère de Courant est respecté. L'équation est alors discrétisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_i^{n+1,m} - C_i^n}{\Delta t} = U \frac{C_{i-1}^n - C_i^n}{\Delta x} - R_c^{m-1}$$
(3.3-13)

Soit :

$$C_i^{n+1,m} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} C_{i-1}^n + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right) C_i^n - R_c^{m-1} \Delta t$$
(3.3-14)

Dans le cas des schémas non itératifs, le terme R<sub>c</sub> est nul et l'on a :

$$C_i^{n+1} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} C_{i-1}^n + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right) C_i^n$$
(3.3-15)

#### 3.3.2.2.2 Schémas séquentiels

Pour les schémas séquentiels standard et Strang-splitting, les conditions de stabilité du schéma de transport réactif sont les mêmes que celles du schéma de transport non réactif. En effet, si la solution intermédiaire donnée par la résolution de l'opérateur de transport est stable, la résolution de l'opérateur de chimie ne remet pas en cause la stabilité de la solution.

#### 3.3.2.2.3 Schéma ité ratif standard

L'étape de transport est donnée par l'équation (3.3-14). Le calcul du terme correctif chimique se fait de la façon suivante :

$$Cc_i^{n+1,m} = C_i^{n+1,m} e^{-k\Delta t}$$
(3.3-16)

Comme dans la partie théorique, le terme correctif chimique est défini de la façon suivante :

$$R_{c}^{m} = \frac{C_{i}^{n+1,m} - Cc_{i}^{n+1,m}}{\Delta t}$$
(3.3-17)

En utilisant l'équation (3.3-14), on peut exprimer la suite  $R_C$  sous forme récurrente :

$$R_{C}^{m} = \left[\frac{U}{\Delta x}C_{i-1}^{n} + \left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{U}{\Delta x}\right)C_{i}^{n} - R_{C}^{m-1}\right]\left(1 - e^{-k\Delta t}\right)$$
(3.3-18)

Cette forme est identique à celle obtenue dans la partie théorique (Carrayrou *et al.*, 2001*b*). Il vient alors la limite à itération infinie :

$$R_{C}^{\infty} = \frac{1}{\Delta t} \left[ \frac{U\Delta t}{\Delta x} C_{i-1}^{n} + \left( 1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x} \right) C_{i}^{n} \right] \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{2 - e^{-k\Delta t}}$$
(3.3-19)

Nous pouvons alors écrire la solution obtenue avec un schéma itératif standard :

$$C_{i}^{n+1,\infty} = \frac{U\Delta t}{\Delta x}C_{i-1}^{n} + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right)C_{i}^{n} - \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{2 - e^{-k\Delta t}}\left[\frac{U\Delta t}{\Delta x}C_{i-1}^{n} + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right)C_{i}^{n}\right]$$
(3.3-20)

La condition de stabilité (3.3-12) s'écrit :

$$C_{i}^{n+1,\infty} - C_{i+1}^{n+1,\infty} = \left[\frac{U\Delta t}{\Delta x}C_{i-1}^{n} + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right)C_{i}^{n}\right]\left(1 - \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{2 - e^{-k\Delta t}}\right) - \left[\frac{U\Delta t}{\Delta x}C_{i}^{n} + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right)C_{i+1}^{n}\right]\left(1 - \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{2 - e^{-k\Delta t}}\right) - \left(\frac{U\Delta t}{\Delta x}C_{i}^{n} + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right)C_{i+1}^{n}\right]\left(1 - \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{2 - e^{-k\Delta t}}\right)$$

L'équation (3.3-21) se simplifie :

$$C_{i}^{n+1,\infty} - C_{i+1}^{n+1,\infty} = \left[\frac{U\Delta t}{\Delta x} \left(C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n}\right) + \left(1 - \frac{U\Delta t}{\Delta x}\right) \left(C_{i}^{n} - C_{i+1}^{n}\right)\right] \frac{1}{2 - e^{-k\Delta t}}$$
(3.3-22)

Si  $C_{i-1}^n - C_i^n > 0$  et  $C_i^n - C_{i+1}^n > 0$ , l'équation (3.3-22) montre que alors la stabilité du schéma itératif standard est assurée par le respect du critère de Courant (3.3-23).

$$1 > \frac{U\Delta t}{\Delta x} \tag{3.3-23}$$

Ainsi, la stabilité de l'opérateur de transport réactif dans le cas d'un couplage par un schéma I standard est assurée à la même condition que celle de l'opérateur de transport non réactif.

#### 3.3.2.2.4 Schéma Ité ratif Symétrique

L'équation de transport (3.3-14) permet de définir le terme puits-source de transport à l'itération m:

$$R_T^m = \frac{C_i^n - C_i^{n+1,m}}{\Delta t} - R_C^{m-1}$$
(3.3-24)

Soit :

$$R_T^m = -\frac{1}{\Delta t} \frac{U\Delta t}{\Delta x} \left( C_{i-1}^n - C_i^n \right) \tag{3.3-25}$$

Comme dans la partie théorique (Carrayrou *et al.*, 2001*b*), la solution est indépendante du nombre d'itérations effectuées. La résolution de l'opérateur chimie est réalisée comme dans la partie théorique :

$$Cc_{i}^{n+1,\infty} = -\frac{R_{T}^{\infty}}{k} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k}{R_{T}^{\infty}} C_{i}^{n} \right) e^{-k\Delta t} \right]$$
(3.3-26)

ce qui donne :

$$Cc_{i}^{n+1,\infty} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n}}{k\Delta t} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta x}{U\Delta t} \frac{k\Delta t}{C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n}} C_{i}^{n} \right) e^{-k\Delta t} \right]$$
(3.3-27)

soit, après simplifications :

$$Cc_{i}^{n+1,\infty} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \left(C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n}\right) + e^{-k\Delta t}C_{i}^{n}$$
(3.3-28)

Le terme puits-source de chimie peut alors être explicité. Ce terme est défini par :

$$R_C^{\infty} = \frac{C_i^n - Cc_i^{n+1,\infty}}{\Delta t} - R_T^{\infty}$$
(3.3-29)

En utilisant l'équation (3.3-28), on obtient :

$$R_C^{\infty} \Delta t = \frac{U \Delta t}{\Delta x} \left( 1 - \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \right) \left( C_{i-1}^n - C_i^n \right) + \left( 1 - e^{-k\Delta t} \right) \cdot C_i^n$$
(3.3-30)

Il est alors possible d'écrire la solution du transport réactif avec un schéma itératif symétrique, obtenue après deux itérations :

$$C_i^{n+1} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \left( C_{i-1}^n - C_i^n \right) + e^{-k\Delta t} C_i^n$$
(3.3-31)

Notons que, comme dans la partie analytique, les solutions données par les opérateurs de transport et de chimie sont identiques.

La condition de stabilité (3.3-12) s'écrit :

$$C_{i}^{n+1} - C_{i+1}^{n+1} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \left( C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n} \right) + e^{-k\Delta t} C_{i}^{n}$$

$$- \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \left( C_{i}^{n} - C_{i+1}^{n} \right) - e^{-k\Delta t} C_{i+1}^{n}$$
(3.3-32)

L'équation (3.3-32) se simplifie :

$$C_{i}^{n+1} - C_{i+1}^{n+1} = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} \left( C_{i-1}^{n} - C_{i}^{n} \right)$$

$$- \left( \frac{U\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - e^{-k\Delta t}}{k\Delta t} - e^{-k\Delta t} \right) \left( C_{i}^{n} - C_{i+1}^{n} \right)$$

$$(3.3-33)$$

Si  $C_{i-1}^n - C_i^n > 0$  et  $C_i^n - C_{i+1}^n > 0$ , l'équation (3.3-33) montre alors que la stabilité du schéma I Symétrique est assurée par le respect du critère (3.3-34).

$$\frac{U\Delta t}{\Delta x} < \frac{k\Delta t e^{-k\Delta t}}{1 - e^{-k\Delta t}}$$
(3.3-34)

Une valeur maximale de  $\Delta t$  peut être déterminée par développement limité à l'ordre 1 :



$$\Delta t < \frac{\Delta x}{U + k\Delta x} \tag{3.3-35}$$

Figure 3.3-1 : Evolution du pas de temps maximum pour assurer la stabilité du schéma I Symétrique en fonction de k.

Le critère de stabilité (3.3-35) introduit une interdépendance entre la durée du pas de temps, la constante cinétique et la taille des mailles (voir Figure 3.3-1). Pour une taille de maille donnée, plus la réaction est rapide, plus le pas de temps doit être petit. Pour une constante cinétique donnée, plus la taille des mailles est grande, plus le pas de temps doit être petit.

#### 3.3.2.3 CONDITION DE FLUX IMPOSE A LA LIMITE

#### 3.3.2.3.1 Etude des bilans de masse

#### Evolution des erreurs

L'étude numérique des bilans de masse pour une condition de flux à la limite confirme de façon rigoureuse les conclusions de l'étude analytique. Pour tous les schémas d'OS, les erreurs relatives sur le bilan de masse évoluent de façon identique, que ces erreurs soient étudiées analytiquement ou numériquement (voir Figure 3.3-2). Sur la Figure 3.3-2, les erreurs relatives dues au schéma I Symétrique ne sont pas nulles comme attendu par l'étude analytique. Cependant, ces erreurs sont proches de la précision de calcul, ce qui permet de les considérer comme négligeables.

Ainsi, comme pour l'approche analytique, les erreurs mises en évidence par l'étude numérique sont dues, pour les bilans de masse, à la séparation des opérateurs uniquement.



Figure 3.3-2 : Comparaison de l'évolution des erreurs relatives sur le bilan de masse suivant le schéma d'OS utilisé, transport résolu par différences finies.

#### Erreurs en régime permanent

Afin de valider la méthode proposée pour obtenir des solutions de références, une approche globale, on compare les erreurs sur le bilan de masse en régime permanent calculées analytiquement, *i.e.* par rapport à la solution analytique, avec celles calculées numériquement, *i.e.* par rapport à la solution de référence numérique : l'approche globale.

On constate une très bonne concordance entre : (i) les erreurs prévues par l'étude analytique (voir § 3.3.1, Figure 1), (ii) les erreurs calculées par rapport à la solution analytique et (iii) les erreurs calculées par rapport à la solution de référence (schéma NI Standard Figure 3.3-3, Ni Strang-splitting Figure 3.3-4, I Standard Figure 3.3-5 et I Symétrique Figure 3.3-6). Pour tous les schémas numériques étudiés, l'importance du paramètre adimensionnel  $N_{OS}$  ainsi que l'équivalence ente la constante cinétique k et le pas de temps  $\Delta t$  sont confirmées

Pour le schéma NI Strang-splitting, une divergence entre les erreurs calculées par rapport à la solution analytique et celles calculées par rapport à la solution de référence apparaît pour  $N_{OS}$  = 10<sup>-5</sup> (Figure 3.3-4). Cette divergence est probablement due aux incertitudes de calcul, qui deviennent non-négligeables lorsque les erreurs relatives sur le bilan de masse sont très faibles, ici inférieures à 10<sup>-11</sup>.

Pour le schéma NI Symétrique, les erreurs calculées par rapport à la solution analytique sont toujours négligeables (Figure 3.3-6) comme le prévoit l'étude analytique. En revanche, les erreurs calculées par rapport à la solution de référence deviennent importantes lorsque  $N_{OS}$  croît. Il semble alors que la solution de référence ne soit pas valable pour  $N_{OS}$  supérieur à 1. En effet, le terme de disparition chimique est approché par un schéma centré en temps lors du calcul de la solution de référence (voir équation (3.3-8)). Pour  $N_{OS}$  supérieur à un, les erreurs de troncature deviennent importantes et rendent la solution de référence inacceptable. Il faut noter que la solution proposée par le schéma I Symétrique ne souffre pas de cette limitation. En effet, l'opérateur de chimie est alors résolu de manière exacte. Les techniques de résolution par séparation d'opérateurs permettent, par l'utilisation de méthodes adaptées, une résolution de l'opérateur de chimie aussi précise que nécessaire.



Figure 3.3-3. : Schéma NI Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-4. : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-5. : Schéma I Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-6. : Schéma I Symétrique : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite

#### 3.3.2.3.2 Etude des profils de concentration

Les erreurs mises en évidences lors de l'étude des bilans de masse donnent une indication précieuse sur la validité des schémas de séparation d'opérateurs, mais ne permettent pas d'assurer la validité de ceux-ci. La répartition de cette masse dans le domaine peut en effet être erronée, bien que le bilan de masse soit exact. L'étude des profils de concentration permet de lever cette incertitude.

Quel que soit le schéma de séparation adopté, les erreurs relatives totales sur les concentrations calculées par rapport à la solution analytique évoluent de manière similaire lorsque le pas de temps diminue (Schémas NI Standard Figure 3.3-7, NI Strang-splitting Figure 3.3-8, I Standard Figure 3.3-9 et I Symétrique Figure 3.3-10). Les erreurs par rapport à la solution analytique sont donc en grande partie dues aux erreurs sur le calcul de l'opérateur de transport. Les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs ne seront donc pas mises en évidence lors de la comparaison par rapport à la solution analytique. Cette comparaison prend également en compte les erreurs de résolution du transport. Par la comparaison avec la solution de référence, construite sur une résolution numérique du transport, on met en évidence les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs.

Comme les courbes des erreurs par rapport à la solution analytique sont parallèles entre elles pour toutes les durées de pas de temps, on peut supposer que l'équivalence entre k et  $\Delta t$  mise en évidence lors de l'étude des erreurs sur les bilans de masse est également respectée pour les erreurs sur les concentrations. Cette supposition est confirmée par les erreurs relatives totales sur les concentrations calculées par rapport à la solution de référence. Lorsque  $N_{OS}$  est suffisamment petit pour assurer des erreurs négligeables lors de l'approximation du terme de chimie dans l'approche globale, une équivalence stricte entre k et  $\Delta t$  est respectée (Schémas NI Standard Figure 3.3-7, NI Strang-splitting Figure 3.3-8, I Standard Figure 3.3-9 et I Symétrique Figure 3.3-10). Comme pour les erreurs sur les bilans de masse,  $N_{OS}$  est donc l'unique paramètre gouvernant les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs. Il existe une relation linéaire entre les erreurs relatives totales sur les concentrations et  $N_{OS}$  pour les schémas NI Standard (Figure 3.3-7), NI Strang-splitting (Figure 3.3-8) et I Standard (Figure 3.3-9). Les résultats de l'étude en bilan de masse (dépendance quadratique) ne concordent donc pas avec ceux de l'étude des profils de concentration pour le schéma NI Strang-splitting. Les résultats des études des profils de concentration et des bilans de masse sont cohérents pour le schéma I Symétrique. Dans les deux cas, cette technique de séparation d'opérateurs n'introduit pas d'erreur intrinsèque. La Figure 3.3-10 montre que les erreurs relatives totales sur le profil de concentration sont négligeables lorsqu'elles sont calculées par rapport à la solution de référence, pour  $N_{OS} < 1$ .

L'étude des erreurs relatives totales sur les profils de concentration calculées par rapport à la solution analytique et par rapport à la solution numérique permet de confirmer une grande part des résultats obtenus à partir de l'étude des bilans de masse. En effet, la validité de  $N_{OS}$  comme paramètre déterminant des erreurs liées à la séparation des opérateurs est confirmée. De plus, cette étude confirme le choix du schéma I Symétrique comme le schéma de séparation d'opérateurs le mieux adapté. En effet, cette technique n'introduit pas d'erreur intrinsèque de séparation d'opérateurs, tant au niveau du bilan de masse qu'au niveau du profil de concentration.



Figure 3.3-7 : Schéma NI Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-8 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-9 : Schéma I Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite



Figure 3.3-10 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite

# 3.3.2.4 CONDITION DE CONCENTRATION IMPOSEE A LA LIMITE

#### 3.3.2.4.1 Etude des bilans de masse

L'étude des bilans de masse est plus délicate à mener pour une condition de concentration imposée à la limite que pour une condition de flux. En effet, pour un domaine initialement vide (C = 0), le flux dispersif à t = 0 est théoriquement infini puisque le profil de concentration n'est pas continu en x = 0. Numériquement, le profil de concentration est approché par un segment de droite valant  $C_0$  en x = 0 et 0 au centre de la première maille. Le flux dispersif numérique est alors fini. Ceci introduit des erreurs sur le bilan de masse importantes entre les solutions numériques et la solution analytique. Ces erreurs ne sont introduites que lors des premiers pas de temps de calcul, et leur importance relative diminue au fur et à mesure que la masse présente dans le système augmente. On peut constater (Schéma NI Standard Figure 3.3-11, NI Strang-splitting Figure 3.3-12, I Standard Figure 3.3-13 et I Symétrique Figure 3.3-14) que les erreurs relatives sur le bilan de masse calculées par rapport à la solution analytique ne sont plus aussi régulières que pour une condition de flux imposé. Les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs se cumulent aux erreurs introduites en début de calcul. En revanche, lorsque les erreurs sur le bilan de masse sont calculées par rapport à la solution de référence, les erreurs introduites en début de calcul sont similaires, pour le calcul de référence et pour les approches par séparation d'opérateurs. Les conclusions de l'étude analytique sont alors transposables à un écoulement contrôlé par une condition de concentration imposée à la limite. Les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs ne dépendent que de Nos, les schémas NI Standard (Figure 3.3-11) et I Standard (Figure 3.3-13) introduisent des erreurs dans le bilan de masse qui sont fonction linéaire de  $N_{OS}$ , le schéma NI Strang-splitting introduit des erreurs fonction quadratique de  $N_{OS}$  (Figure 3.3-12) et le schéma I Symétrique permet un bilan de masse exact quel que soit  $N_{OS}$  (Figure 3.3-14).



Figure 3.3-11 : Schéma NI Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite



Figure 3.3-12 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite



Figure 3.3-13 : Schéma I Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite



Figure 3.3-14 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite

#### 3.3.2.4.2 Etude des profils de concentration

L'étude des profils de concentration obtenus sous une condition de concentration imposée à la limite (Schéma NI Standard Figure 3.3-15, NI Strang-splitting Figure 3.3-16, I Standard Figure 3.3-17 et I Symétrique Figure 3.3-18) permet d'étendre les conclusions tirées des calculs fait sous une condition de flux imposé.  $N_{OS} = k.\Delta t$  est le paramètre gouvernant les

erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs. Les schémas NI Standard (Figure 3.3-15), NI Strang-splitting (Figure 3.3-16) et I Standard (Figure 3.3-17) donnent des résultats équivalents pour les profils de concentrations : les erreurs dépendent linéairement de  $N_{OS}$ . Le Schéma I Symétrique (Figure 3.3-18) permet une résolution très précise du transport réactif, donnant des résultats supérieurs à l'approche globale lorsque  $N_{OS}$  devient grand, car la séparation d'opérateurs permet une résolution exacte (dans ce cas d'étude) de l'opérateur de chimie.



Figure 3.3-15 : Schéma NI Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite



Figure 3.3-16 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite



Figure 3.3-17 : Schéma I Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite



Figure 3.3-18 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite

### **3.3.3 UTILISATION D'UNE COMBINAISON D'ELEMENTS** FINIS DISCONTINUS-MIXTES HYBRIDES

#### 3.3.3.1 METHODE DE RESOLUTION

Les résultats obtenus lors de l'étude analytique sont indépendant des méthodes de résolution choisies pour les opérateurs de transport ou de chimie. Ces résultats ont été validés par une étude numérique résolvant l'opérateur de transport à l'aide d'un schéma en différences finies. Cependant, un tel schéma introduit une diffusion numérique importante, et n'est pas applicable pour une modélisation à grande échelle de domaines hétérogènes. L'utilisation d'une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixtes hybrides (EFDM, voir Chapitre II) constitue une approche performante pour la résolution de l'opérateur de transport. L'association des EFDM et d'un schéma I symétrique constitue alors une solution avantageuse pour la résolution du problème de transport réactif avec une chimie cinétique. Cependant, cette méthode de résolution de l'opérateur de transport utilise une approche par séparation d'opérateurs. L'opérateur d'advection est résolu par éléments finis discontinus, celui de dispersion par éléments finis mixtes-hybrides. Cette complexité ne va-t-elle pas introduire des erreurs inattendues, invalidant les résultats de l'étude analytique ?

Rappelons la schéma de résolution de l'opérateur de transport. L'équation hyperbolique (2.4-1) est résolue par la méthode des éléments finis discontinus :

$$\frac{C^{n+\frac{i}{k}} - C^n}{\Delta t/k} = -\nabla(uC)$$
(2.4-1)

Après *k pas de temps convectifs*, on obtient  $C^{adv,n+1}$ . Pour le transport de soluté non réactif, il a été montré (Siegel *et al.*, 1997) que de bon résultats sont obtenus avec 3 à 4 pas de temps convectifs par pas de temps dispersifs. L'utilisation de cette technique aux problèmes de transport réactif doit être vérifiée.

L'équation de diffusion (2.4-2) est alors résolue par la méthode des éléments finis mixteshybrides :

$$\frac{C^{n+1} - C^{adv, n+1}}{\Delta t} = \nabla (\mathbf{D} \nabla C)$$
(2.4-2)

Pour la mise en œuvre des schémas itératifs de séparation d'opérateurs, l'équation de diffusion est modifiée pour prendre en compte le terme puits-source de chimie à l'itération m:

$$\frac{C^{n+1,m} - C^{adv,n+1}}{\Delta t} = \nabla (\mathbf{D}\nabla C) - R_C^{m-1}$$
(3.3-36)

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble préférable d'effectuer un pas de temps convectif par pas de temps dispersif.



#### Evolution de l'erreur sur le bilan de masse

Comme le montre la Figure 3.3-19, les erreurs prévues par l'étude analytique sont parfaitement reproduites par le schéma de résolution avec EFDM.

Figure 3.3-19 : Evolution des erreurs relatives sur le bilan de masse suivant le schéma d'OS utilisé, transport résolu par EFDM.

#### 3.3.3.2 SCHEMA I SYMETRIQUE

L'étude des erreurs de séparation d'opérateurs à partir d'une méthode par EFDM pour la résolution de l'opérateur de transport se heurte à plusieurs obstacles, que nous avions contourné en utilisant des différences finies amont implicite en temps (§ 3.3.2.3 et 3.3.2.4). La résolution de la partie advective de l'équation de transport est effectuée avec des éléments finis discontinus, formulés explicitement en temps. Ainsi, la durée du pas de temps est limitée par le critère (3.3-35). De plus, il n'est plus possible de construire une solution numérique de référence à partir d'une résolution de l'équation de transport réactif par approche globale comme présenté par l'équation (3.3-8). En effet, la méthode de résolution de l'équation de transport étant déjà construite sur la séparation des opérateurs d'advection et de dispersion, une résolution sans séparation d'opérateurs de l'équation de transport aux solutions analytiques seront accessibles, ce qui ne permettra pas de distinguer erreurs de séparation d'opérateurs et erreurs liées à la discrétisation.

On étudie alors les erreurs données par l'association d'un schéma I symétrique et des EFDM en régime permanent.

#### 3.3.3.2.1 Etude des bilans de masse

#### Condition de flux à la limite

Pour une condition de flux à la limite, la résolution de l'équation de transport par EFDM avec un schéma de couplage I symétrique donne des résultats cohérents avec les prévisions issues de l'étude analytique : L'erreur est théoriquement nulle et indépendante de  $N_{OS}$ . Cependant, on note (Figure 3.3-20) une erreur plus importante avec les EFDM qu'avec les différences finies amont. Il est à envisager que la séparation des opérateurs d'advection et de dispersion introduise des erreurs dans la résolution du transport. A notre connaissance, ce point n'a jamais été étudié.



Figure 3.3-20 : Schéma I Symétrique et EFDM : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite

#### Condition de concentration à la limite

Pour une condition de concentration imposée à la limite, les EFDM donne une meilleure approximation de la masse que les différences finies amonts. Comme le rappelle la Figure 3.3-21, l'erreur de séparation d'opérateur (erreur par rapport à la solution numérique de référence) sur le bilan de masse est nulle pour une résolution en différences finies. Ainsi, par rapport aux différences finies, les EFDM permettent une meilleure approximation de la masse présente dans le domaine pour une condition de concentration à la limite.



Figure 3.3-21 : Erreur sur le bilan de masse, condition de concentration à la limite, modélisation par EFDM



Figure 3.3-22 : Erreur sur le profil de concentration, condition de flux à la limite, modélisation par EFDM

#### 3.3.3.2.2 Etude des profils de concentration

Qu'il s'agisse d'une condition de flux (Figure 3.3-22) ou de concentration (Figure 3.3-23) à la limite, les EFDM offrent une solution plus précise que les différences finies amonts. L'erreur sur le profil de concentration calculée par rapport à la solution analytique est plus faible pour les EFDM que pour les différences finies amonts.



Figure 3.3-23 : Erreur sur le profil de concentration, condition de concentration à la limite, modélisation par EFDM

# **3.3.4 CONCLUSION**

L'étude des erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs pour une cinétique d'ordre un conduit à des conclusions similaires, que cette étude soit menée analytiquement sur les bilans de masse, ou numériquement sur les bilans de masse et les profils de concentrations, pour des conditions à la limite de flux ou de concentration imposé. On met en évidence un temps adimensionnel de séparation d'opérateurs,  $N_{OS} = k \Delta t$ , gouvernant les erreurs de séparation d'opérateurs quel que soit le schéma de séparation adopté. Le Schéma I Symétrique semble le plus performant. Ce schéma assure des erreurs de séparation d'opérateurs nulles sur le bilan de masse et le profil de concentration. Quelle que soit la méthode de résolution adoptée pour la résolution de l'opérateur de transport, différences finies amont ou EFDM, l'utilisation d'un schéma I Symétrique assure une erreur de séparation d'opérateurs nulle, tant au niveau du bilan de masse que du profil de concentration. Les EFDM permettent une meilleure approximation du profil de concentration que les différences finies amont, ainsi qu'une meilleure approximation de la masse présente dans le cas d'une condition de concentration à la limite. Cependant, il est possible que la séparation des opérateurs d'advection et de dispersion réalisée lors de la résolution de l'opérateur de transport par EFDM soit à l'origine d'erreurs d'OS sur le bilan de masse. Ces erreurs seraient alors détectables pour une condition de flux imposé à la limite.

# **3.4 COUPLAGE TRANSPORT - CHIMIE A** L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### **3.4.1 INTRODUCTION**

Les premières approches de résolution numérique du transport de solutés réactifs en milieu poreux se sont orientées vers une description à l'équilibre thermodynamique instantané des phénomènes chimiques. La représentation des systèmes chimiques par tableaux des équilibres (Morel, 1983, voir § 1.2.1.7), permet de ne résoudre l'opérateur de transport que pour les concentrations totales en composants (Cederberg *et al.*, 1985, Steefel et McQuarrie, 1996).

$$\frac{\partial \left(Td_{j} + Tf_{j}\right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}\left(Td_{j}\right) = \mathbf{L}\left(Td_{j}\right)$$
(3.4-1)

La séparation des opérateurs de transport et de chimie lors de la résolution des équations de transport réactif sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique instantané n'introduit pas, contrairement au cas de la cinétique, d'erreurs sur le bilan de masse. En effet, l'opérateur de chimie à l'équilibre conserve la masse, ce qui n'est pas le cas de l'opérateur de chimie cinétique. Ainsi, parmi l'ensemble des techniques de séparation d'opérateurs présentées dans la littérature, certaines ne sont pas applicables au couplage avec l'opérateur de chimie à l'équilibre.

#### 3.4.1.1 SCHEMA NI STANDARD

Ce schéma se décompose en deux étapes. La première permet de résoudre l'opérateur de transport non réactif sur la totalité du pas de temps (3.4-2). Il vient  $Td_j^*$ , solution de l'opérateur de transport :

$$\frac{Td_{j}^{*} - Td_{j}^{n}}{\Delta t} = \mathbf{L} \left( Td_{j} \right)$$
(3.4-2)

Lors de la seconde étape, la résolution de l'opérateur de chimie permet d'obtenir les concentrations à la fin du pas de temps  $Td_i^{n+1}$  et  $Tf_i^{n+1}$ :

$$Td_{j}^{n+1} = f_{d} \left( Td_{j}^{*} + Tf_{j}^{n} \right)$$

$$Tf_{j}^{n+1} = f_{f} \left( Td_{j}^{*} + Tf_{j}^{n} \right)$$
(3.4-3)

#### 3.4.1.2 Schema NI. Strang-splitting

Ce schéma (Strang, 1968) est constitué d'une première étape de résolution de l'opérateur de transport non réactif sur un demi pas de temps (3.4-4), pour obtenir  $Td_j^*$ :

$$\frac{Td_j^* - Td_j^n}{\Delta t/2} = \mathsf{L}(Td_j)$$
(3.4-4)

Il s'en suit la résolution de l'opérateur de chimie sur la totalité du pas de temps fournissant  $Td_j^{**}$  et  $Tf_j^{n+1}$ :

$$Td_{j}^{**} = f_{d} \left( Td_{j}^{*} + Tf_{j}^{n} \right)$$

$$Tf_{j}^{n+1} = f_{f} \left( Td_{j}^{*} + Tf_{j}^{n} \right)$$
(3.4-5)

Après (3.4-5), l'opérateur de transport non réactif est résolu sur le dernier demi pas de temps pour avoir les concentrations à la fin du pas de temps,  $Td_j^{n+1}$ :

$$\frac{Td_j^{n+1} - Td_j^{**}}{\Delta t/2} = \mathsf{L}(Td_j)$$
(3.4-6)

Ce schéma n'est pas adapté à la résolution du transport réactif sous l'approximation de l'équilibre thermodynamique instantané. En effet, l'équilibre thermodynamique assuré à la fin de l'étape de résolution de l'opérateur de chimie est perturbé par la dernière étape de transport. Pour ce schéma, l'équilibre thermodynamique n'est pas respecté à la fin de chaque pas de temps.

### 3.4.1.3 Schema I. Standard

Une équation de transport réactif est résolue à chaque itération k sur la totalité du pas de temps, donnant  $Td_i^{n+1,k+1,*}$ , solution de l'opérateur de transport :

$$\frac{Td_{j}^{n+1,k+1,*} - Td_{j}^{n}}{\Delta t} = \mathbf{L}(Td_{j}) - R_{j}^{k}$$
(3.4-7)

Le caractère réactif est introduit sous forme d'un terme puits-source, R, calculé à chaque itération lors de la résolution de l'opérateur de chimie pour un réacteur fermé :

$$R_{j}^{k+1} = \frac{Tf_{j}^{n+1,k+1} - Tf_{j}^{n}}{\Delta t}$$
(3.4-8)

 $Td_j^{n+1,k+1}$  et  $Tf_j^{n+1,k+1}$  sont les solutions au pas de temps n + 1 et à l'itération k + 1. Elles sont calculées par résolution de l'opérateur de chimie :

$$Td_{j}^{n+1,k+1} = f_{d} \left( Td_{j}^{n+1,k+1*} + Tf_{j}^{n+1,k} \right)$$

$$Tf_{j}^{n+1,k+1} = f_{f} \left( Td_{j}^{n+1,k+1,*} + Tf_{j}^{n+1,k} \right)$$
(3.4-9)

La convergence est obtenue lorsque la différence entre les solutions aux itérations k et k + 1 est nulle, au critère de précision près.

Ce schéma est présenté dans la littérature comme le schéma de séparation d'opérateurs le plus performant pour une chimie à l'équilibre. Il n'est cependant pas exploitable si une formulation explicite en temps est envisagée pour la résolution de l'opérateur de transport. En effet, ce schéma conduit à une solution analogue à celle obtenue par un schéma NI Standard. Pour le schéma NI Standard, la solution au pas de temps n + 1 peut s'écrire, en associant (3.4-2) et (3.4-3) :

$$Td_{j}^{n+1} = f_{d} \left( Td_{j}^{n} + Tf_{j}^{n} + \mathbf{L} \left( Td_{j} \right) \cdot \Delta t \right)$$

$$Tf_{j}^{n+1} = f_{f} \left( Td_{j}^{n} + Tf_{j}^{n} + \mathbf{L} \left( Td_{j} \right) \cdot \Delta t \right)$$
(3.4-10)

Pour une formulation de l'opérateur de transport explicite en temps, la solution au pas de temps n + 1 et à l'itération k + 1 de cet opérateur de transport est :

$$Td_{j}^{n+1,k+1,*} = Td_{j}^{n} + Tf_{j}^{n} + L(Td_{j}^{n}) \cdot \Delta t - Tf_{j}^{n+1,k}$$
(3.4-11)

La solution obtenue par le schéma I Standard (3.4-12) est indépendante des itérations et identique à celle obtenue par un schéma NI Standard (3.4-10) :

$$Td_{j}^{n+1,k+1} = f_{d} \left( Td_{j}^{n} + Tf_{j}^{n} + \mathbf{L} \left( Td_{j} \right) \cdot \Delta t \right)$$

$$Tf_{j}^{n+1,k+1} = f_{f} \left( Td_{j}^{n} + Tf_{j}^{n} + \mathbf{L} \left( Td_{j} \right) \cdot \Delta t \right)$$
(3.4-12)

Il semble alors impératif, pour mettre en œuvre un schéma I Standard, d'utiliser une méthode de résolution de l'opérateur de transport construite sur une formulation implicite en temps (Steefet et McQuarries 1996).

#### 3.4.1.4 SCHEMA I. SYMETRIQUE

Ce schéma (voir § 3.3.1) n'est pas adaptable à l'approximation de l'équilibre thermodynamique instantané car l'introduction du terme puits-source de transport dans l'opérateur de chimie impose une résolution par intégration temporelle.

## **3.4.2 METHODE DE COUPLAGE TRANSPORT-EQUILIBRE**

Le schéma I Standard est, selon la majorité des auteurs (Yeh et Tripathi, 1989, 1991, Steefel et McQuarries, 1996, Salignac, 1998, van der Lee et De Windt, 2001), le schéma le plus adapté au couplage entre transport et équilibre thermodynamique. Mais ce schéma semble a priori inadapté à la méthode de résolution de l'opérateur de transport que nous avons choisie : une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixtes-hybrides (Mosé *et al.* 1994, Siegel *et al.* 1997, voir § 2.2 et 2.3). En effet, avec cette méthode de résolution, la partie convective de l'équation de transport est formulée explicitement en temps. Nous avons alors développé et testé un algorithme en deux parties : (*i*) la partie convective-réactive utilise un schéma NI Standard, avec la partie dispersive-réactive utilise un schéma I Standard, avec la partie dispersive résolue par éléments finis mixtes-hybride implicites en temps. Les travaux présentant cette association ont été soumis pour publication aux *CRAS* (Carrayrou *et al.*, 2001*b*).

Rubrique : M8. Milieux granulaires, sols, milieux poreux/*Granular media, soils, porous media* (Transferts thermiques milieux réactifs combustion/*Heat transfer, reactive media* 

(Transferts thermiques, milieux réactifs, combustion/*Heat transfer, reactive media, combustion*)

#### MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF EN MILIEU POREUX : SCHEMA ITERATIF ASSOCIE A UNE COMBINAISON D'ELEMENTS FINIS DISCONTINUS ET MIXTES-HYBRIDES

#### MODELLING REACTIVE TRANSPORT IN POROUS MEDIA: ITERATIVE SCHEME AND COMBINATION OF DISCONTINUOUS AND MIXED-HYBRID FINITE ELEMENTS

# TRANSPORT REACTIF : SCHEMA ITERATIF ET ELEMENTS FINIS DISCONTINUSMIXTES

Jérôme CARRAYROU<sup>1</sup>, Robert MOSÉ<sup>1</sup>, Philippe BEHRA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de l'Université Louis Pasteur - UMR 7507 Université Louis Pasteur - CNRS - 2, rue Boussingault - 67000 STRASBOURG - FRANCE

<sup>2</sup>Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques - Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET - 118, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex 4 -FRANCE

#### Correspondant : Jérôme CARRAYROU

Tél :	03 90 24 29 16
Fax :	03 88 61 43 00
e-mail :	carrayro@imfs.u-strasbg.fr

Soumis le 19 Juillet 2001.

#### Mots-Clés.

Transport réactif, milieux poreux, séparation d'opérateurs, schéma itératif, éléments finis discontinus, éléments finis mixtes-hybrides

#### Key-words.

Reactive transport, porous media, operator-splitting, iterative scheme, finite discontinuous elements, mixed-hybrid finite elements

#### Résumé.

Dans le cadre d'une approche par séparation d'opérateurs, le schéma itératif (I) représente une bonne méthode pour la résolution du transport de solutés réactifs en milieu poreux. De plus, la combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides permet la résolution efficace du transport en milieu poreux. Nous présentons une association de ces deux méthodes afin de simuler le transport de solutés réactifs. La modélisation d'une expérience en colonne permet de tester cette nouvelle méthode.

#### Abstract.

The sequential iterative approach (SIA) scheme is the most efficient method for modelling reactive transport in porous media with the operator-splitting approach. A combination of finite discontinuous and finite mixed-hybrid elements is a powerful method for solving solute transport in porous media. In this paper, a new method is developed to solve reactive transport using the SIA scheme and a combination of finite discontinuous and finite mixed elements. The proposed method is tested by modelling a column experiment.

#### 1. Introduction

La compréhension des phénomènes de transport de solutés réactifs ou transport réactif en milieu poreux et leur simulation dans un but prédictif constituent une étape incontournable pour une gestion durable des aquifères ou du stockage des déchets. Les modèles numériques de transport de solutés réactifs en milieu poreux représentent à ce titre des outils privilégiés.

Les modèles de transport réactif actuellement développés sont essentiellement orientés vers le transport sur des domaines mono-directionnels, éventuellement bi-dimensionnels, et homogènes tant d'un point de vue (géo)chimique qu'hydrodynamique [1]. Dans l'optique d'une application opérationnelle de ces modèles à des cas réels, il s'avère indispensable de prendre en compte des domaines bi- et tri-dimensionnels hétérogènes. Dans le cadre d'une approche par séparation d'opérateurs [2], l'utilisation d'une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixtes-hybrides pour la résolution de l'opérateur de transport [3] permet d'obtenir une solution compatible avec les contraintes chimiques, absence de concentrations négatives, faible diffusion numérique, quelles que soient les conditions hydrodynamiques.

Si la vitesse de l'écoulement est lente par rapport aux cinétiques des réactions [4], les phénomènes chimiques peuvent être supposés à l'équilibre thermodynamique instantané. La représentation des systèmes chimiques par tableaux des équilibres [5] permet de ne résoudre l'opérateur de transport que pour les concentrations totales en composants [6, 7], en supposant le tenseur de dispersion **D** identique pour chaque forme chimique d'un élément donné [8] :

$$\frac{\partial \left(\omega Td_{j} + \rho_{s}Tf_{j}\right)}{\partial t} = \nabla \left[\mathbf{D}\nabla \left(Td_{j}\right)\right] - U\nabla \left(Td_{j}\right)$$
(13)

avec  $\omega$  la porosité,  $\rho_s$  la masse volumique de la matrice solide, U la vitesse de Darcy, et pour le composant j (soluté)  $Td_j$  la concentration totale en soluté dissous et  $Tf_j$  la concentration totale en soluté fixé. La répartition des espèces entre les phase aqueuse et solide est calculée par résolution du système algébrique non linéaire formé par les lois d'action de masse et des lois de conservation de la matière.

#### 2. Méthodes

Depuis les travaux de Yeh et Tripathi [2], l'approche par séparation d'opérateurs est généralement considérée comme la plus performante. Cette approche permet de résoudre séparément les opérateurs de transport et de chimie et d'utiliser les méthodes les mieux adaptées pour chaque opérateur. Deux schémas de séparation sont alors envisageables [7].

#### 2.1. Schéma Non Itératif (NI)

Le schéma NI entre les pas de temps n et n + 1 consiste en une étape de transport non réactif (14) suivie du calcul des équilibres thermodynamiques (15) :

$$\omega \frac{Td_{j}^{*} - Td_{j}^{n}}{\Delta t} = \nabla \left[ \mathbf{D} \nabla \left( Td_{j} \right) \right] - U \nabla \left( Td_{j} \right)$$
(14)

où  $Td_j^*$  est la solution de l'opérateur de transport au pas de temps n + 1;

$$\omega Td_j^{n+1} = f_d \left( \omega Td_j^* + \rho_s Tf_j^n \right) \text{ et } \rho_s Tf_j^{n+1} = f_f \left( \omega Td_j^* + \rho_s Tf_j^n \right)$$
(15)

 $f_d$  et  $f_f$  représentent les systèmes algébriques non linéaires formés par les lois d'action de masse et les lois de conservation de la matière donnant les concentrations totales en soluté dissous et fixé des composants en fonction des concentrations totales.  $Td_j^{n+1}$  et  $Tf_j^{n+1}$  sont les solutions du problème de transport réactif au pas de temps n + 1.

#### 2.2. Schéma Itératif (I)

Le schéma I, à l'itération k + 1 entre les pas de temps n et n + 1, se décompose en une étape de transport réactif (16), dans laquelle le caractère réactif est introduit sous la forme d'un terme puits-source, et en une étape d'actualisation du terme puits-source par calcul des équilibres (17) :

$$\omega \frac{Td_{j}^{n+1,k+1,*} - Td_{j}^{n}}{\Delta t} = \nabla \left[ \mathbf{D} \nabla \left( Td_{j} \right) \right] - U \nabla \left( Td_{j} \right) - \rho_{s} \frac{Tf_{j}^{n+1,k} - Tf_{j}^{n}}{\Delta t}$$
(16)

où  $Td_j^{n+1,k+1,*}$  est la solution de l'opérateur de transport au pas de temps n + 1 à l'itération k + 1;

$$\omega Td_{j}^{n+1,k+1} = f_{d} \left( \omega Td_{j}^{n+1,k+1,*} + \rho_{s} Tf_{j}^{n+1,k} \right) \text{ et } \rho_{s} Tf_{j}^{n+1,k+1} = f_{f} \left( \omega Td_{j}^{n+1,k+1,*} + \rho_{s} Tf_{j}^{n+1,k} \right)$$
(17)

 $Td_j^{n+1,k+1}$  et  $Tf_j^{n+1,k+1}$  représentent les solutions du transport réactif au pas de temps n + 1 et à l'itération k + 1. La solution exacte est approchée par la méthode du point fixe, et la convergence obtenue lorsque le critère (18) est respecté pour tous les composants j:

$$\left|\frac{\left(\omega Td_{j}^{n+1,k+1}+\rho_{s}Tf_{j}^{n+1,k+1}\right)-\left(\omega Td_{j}^{n+1,k}+\rho_{s}Tf_{j}^{n+1,k}\right)}{\left(\omega Td_{j}^{n+1,k+1}+\rho_{s}Tf_{j}^{n+1,k+1}\right)}\right| \leq \varepsilon$$

$$(18)$$

avec  $\varepsilon$ , la limite de convergence choisie, dans notre cas  $\varepsilon = 0,001$ .

Le schéma I est plus précis que le schéma NI, mais sa mise en œuvre requiert une formulation implicite en temps pour la résolution de l'opérateur de transport [7], alors que le schéma NI laisse toute liberté pour choisir la formulation temporelle la plus adaptée.

#### 2.3. Résolution du transport

Lorsque le transport est fortement convectif, les méthodes numériques classiques induisent une forte diffusion numérique ainsi que des oscillations. Dans ce cas, il est impératif de respecter certains critères pour assurer la stabilité du schéma. Une formulation explicite en temps nécessite le respect du critère de Courant,  $Co = U\Delta t / \Delta x \le 1$ , où *Co* est le nombre de Courant. Le critère de Péclet impose  $Pe = U\Delta x / \mathbf{D} < 2$ , quelle que soit la formulation temporelle choisie, où *Pe* est le nombre de Péclet de maille. Il existe des méthodes permettant de s'affranchir du critère de Péclet.

L'utilisation d'une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixteshybrides permet de limiter la diffusion numérique et d'éviter les oscillations [3]. La partie convective de l'équation de transport est résolue par éléments finis discontinus. En respectant le critère de Courant, cette approche permet de résoudre l'opérateur de transport avec  $0 < Pe < \infty$ . La résolution temporelle adoptée est d'ordre deux en temps. La solution obtenue respecte le principe du maximum, ce qui garantit l'absence oscillation. La partie dispersive est résolue par éléments finis mixtes-hybrides qui permettent d'obtenir un bilan de masse local exact ainsi qu'une prise en compte aisée d'un tenseur de dispersion **D** plein.

# 2.4. Association du Schéma Itératif et d'une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides

Cette méthode de résolution de l'opérateur de transport devrait donc permettre la simulation de phénomènes de transport réactif sur des domaines bi- ou tri-dimensionnels hétérogènes. Cependant, seul un schéma de couplage NI semble applicable si l'opérateur de transport est résolu par cette méthode. En effet, la partie convective de l'équation de transport résolue par éléments finis discontinus est formulée explicitement en temps, ce qui est incompatible avec un schéma itératif [7]. Néanmoins, la partie dispersive est résolue par élément finis mixtes-hybrides, avec une formulation implicite en temps. Un schéma de résolution itératif peut donc être proposé. Un schéma NI permet la résolution de la partie convective de l'opérateur de transport par éléments finis discontinus avec une formulation explicite en temps (19) et le calcul des équilibres (20). Un processus itératif est ensuite mis en place entre (i) la résolution de la partie dispersive avec une formulation implicite en temps, et (ii) l'actualisation du terme puits-source réactif par calcul des équilibres (17) :

$$\omega \frac{Td_j^* - Td_j^n}{\Delta t} = -U\nabla \left(Td_j^n\right) \tag{19}$$

avec  $Td_j^*$  est la solution de la partie convective au pas de temps n + 1;

$$\omega Td_{j}^{**} = f_{d} \left( \omega Td_{j}^{*} + \rho_{s} Tf_{j}^{n} \right) \text{ et } \rho_{s} Tf_{j}^{**} = f_{f} \left( \omega Td_{j}^{*} + \rho_{s} Tf_{j}^{n} \right)$$
(20)

où  $Td_j^{**}$  et  $Tf_j^{**}$  sont les solutions de la partie convective-réactive au pas de temps n + 1;

$$\omega \frac{Td_j^{n+1,k+1} - Td_j^{**}}{\Delta t} = \nabla \left[ \mathbf{D} \nabla \left( Td_j^{n+1,k+1} \right) \right] - \rho_s \frac{Tf_j^{n+1,k} - Tf_j^{**}}{\Delta t}$$
(21)

 $Td_j^{n+1,k+1}$  et  $Tf_j^{n+1,k+1}$  représentent les solutions du problème de transport réactif au pas de temps n + 1 et à l'itération k + 1. Le processus itératif entre (21) et (17) se termine lorsque le critère de convergence (18) est respecté pour tous les composants.
#### 3. Discussion

Les performances des schémas précédemment présentés sont comparées à l'aide d'une expérience en colonne réalisée par Lefèvre *et al.* [9]. Il s'agit de la migration du strontium,  $Sr^{2+}$ , à travers un sol sableux argilo-calcaire. Cette expérience fait intervenir six réactions chimiques (voir Tableau 1), dont la précipitation de la calcite (*CaCO*<sub>3</sub>) et de la strontionite (*SrCO*<sub>3</sub>) ainsi qu'un échange d'ions entre  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . La combinaison des phénomènes de précipitation, de dissolution et d'échange d'ions qui ont lieu lors de cette expérience [9] entraînent un pic de  $Sr^{2+}$  retardé et amplifié par rapport à un traceur injecté dans les mêmes conditions (Figure 1).

Un calcul de référence est effectué à l'aide d'un maillage et de pas de temps très fins. Les courbes d'élution du strontium sont alors identiques, que la modélisation soit faite par un schéma NI ou par un schéma I. De plus, la bonne adéquation entre les données expérimentales reportées par Lefèvre *et al.* [9] et notre calcul de référence, confirme la validité de ce dernier.

#### Tableau I

Paramètres chimiques utilisés pour les calculs de l'expérience de sorption du strontium [7]. Table I

Chemical parameters used for calculating the strontium sorption experiment [7].

	Réaction	Constante d'équilibre
	Reaction	Equilibrium constant
		pK
	$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2 O$	14,0
	$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	6,3
	$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	10,3
	$CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8,42
	$SrCO_3(s) \leftrightarrow Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	9,03
	$Ca_f^{2+} + Sr^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Sr_f^{2+}$	-0,021
Injection - Injection (Durée – Duration = $2 t_0$ )	$[H_2CO_3] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [Sr^{2+}] = 7$	$,15 \cdot 10^{-5} \text{ M} ; [Ca^{2+}] = 0$
Lessivage - Leaching (Durée – Duration = $10 t_0$ )	$[H_2CO_3] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ ; } [Sr^{2+}] = 0$	; $\left[Ca^{2+}\right] = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

En augmentant la taille des mailles et du pas de temps, il n'est plus possible de simuler de façon correcte le pic de strontium (Figure 1), et on constate une baisse de la concentration maximale atteinte ainsi qu'un étalement du pic. En revanche, le calcul du transport du traceur par la combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides conduit à une courbe d'élution identique, que la discrétisation spatiale et temporelle soit fine ou large. Avec cette méthode de résolution du transport, l'étalement du pic de strontium n'est donc pas exclusivement dû aux phénomènes de diffusion numérique inévitables, liés à l'augmentation de la taille des mailles et du pas de temps. Avec une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides, le schéma NI conduit à un étalement du pic de strontium nettement plus important que celui enregistré avec le schéma I. Ce dernier permet donc de simuler le transport réactif de façon beaucoup plus précise que le schéma NI car les itérations entre les opérateurs de dispersion et de chimie conduisent à une meilleure approximation des transferts réactifs. La modélisation de cette expérience de transport réactif par une méthode plus classique, un schéma I associé à une résolution du transport par différences finies implicites en temps, montre l'importance d'une résolution précise de l'opérateur de transport. La diffusion numérique mise en évidence sur la courbe d'élution du traceur (Figure 1) se traduit par un étalement très important du pic de strontium, rendant presque indétectable le phénomène de sur-concentration mis en évidence par Lefèvre *et al.* [9]. L'utilisation d'une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides permet une résolution beaucoup plus précise de l'équation de transport réactif que celle obtenue par un schéma en différences finies implicites. La simulation de cette expérience permet de classer les méthodes de résolution par ordre de précision décroissante : schéma I avec éléments finis discontinus et mixtes-hybrides, schéma NI avec éléments finis discontinus et mixtes-hybrides et schéma I avec différences finies implicites.

#### 4. Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de simuler le transport de solutés réactifs en milieu poreux à l'aide d'un schéma itératif en résolvant l'opérateur de transport par une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides. Cette approche permet d'assurer un couplage précis entre transport et chimie par le biais du schéma itératif et de bénéficier d'une méthode de résolution performante de l'opérateur de transport pour des écoulements allant des phénomènes convectifs purs à des phénomènes purement diffusifs.

#### Remerciements

Ce travail est financé par le Programme Environnement, Vie et Sociétés du CNRS. J.C. bénéficie d'une bourse du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

#### Légende de la figure

#### Figure 1

Comparaison des courbes d'élutions d'un traceur et du strontium obtenues expérimentalement [9] et celles obtenues pour un calcul de référence (maillage fin :  $\Delta t = 7,61 \ 10^{-4} \ t_0$  et  $\Delta x = 10^{-4}$  m), des solutions calculées sur maillage large ( $\Delta t = 7,61 \ 10^{-3} \ t_0$  et  $\Delta x = 10^{-3}$  m) pour un schéma NI et par un schéma I avec une combinaison d'éléments finis discontinus et mixtes-hybrides, et pour un schéma I avec des différences finies implicites. (Conditions expérimentales d'après Lefèvre *et al.* [9], temps caractéristique t<sub>0</sub>, données des calculs d'après Tableau 1).

#### Figure caption

#### Figure 1

Comparison between experimental breakthrough curves of tracer and strontium [7], breakthrough curves for a reference calculation (fine mesh:  $\Delta t = 7,61 \ 10^{-4} \ t_0$  and  $\Delta x = 10^{-4} \ m$ ), and breakthrough curves calculated over large mesh ( $\Delta t = 7,61 \ 10^{-3} \ t_0$  et  $\Delta x = 10^{-3} \ m$ ) by a non iterative scheme and a SIA scheme with a combination of discontinuous and mixed-hybrid finite element and by a SIA scheme with implicit finite difference. (Experimental conditions after Lefèvre *et al.* [9], characteristic time t<sub>0</sub>, calculation parameters see Table 1).



#### Références

[1] van der Lee J., de Windt, L., Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. J. Contaminant Hydrol. 47 (2001) 265-282.

[2] Yeh G. T., Tripathi, V. S., A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. Water Resour. Res. 25 (1989) 93-108.

[3] Siegel P., Mosé, R., Ackerer, Ph. et Jaffre, J., Solution of the advection dispersion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements. Internat. J. Numer. Methods Fluids. 24 (1997) 595-613.

[4] Valocchi A. J., Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. Water Resour. Res. 21 (1985) 808-820.

[5] Morel, F. M. M., Principles of aquatic chemistry, Wiley Interscience, New York, 1983, p. 446.
[6] Cederberg, A., Street, R. L., Leckie, J. O., A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. Water Resour. Res. 21 (1985) 1095-1104.

[7] Steefel C. I., McQuarrie, K. T. B., Approaches to modelling of reactive transport in porous media, in Reactive transport in porous media. Lichtner, P. C., Steefel, C. I., Oelkers, E. H., (Ed.) Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. 34 (1996) 82-129.

[8] Sigg, L., Behra, Ph., Stumm, W., Chimie des milieux aquatiques. 3<sup>e</sup> Edition, Dunod. Paris, 2000, p. 576.

[9] Lefèvre F., Sardin, M., Schweich, D., Migration of strontium in a clayey and calcareous sand soil : precipitation and ion exchange. J. Contaminant Hydrol. 13 (1993) 215-229.

## **3.5 SYNTHESE**

## **3.5.1 Algorithme de Resolution General**

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré qu'il est impératif d'adapter le schéma de séparation d'opérateurs aux phénomènes chimiques décrits pour minimiser les erreurs intrinsèques liées à la séparation des opérateurs transport et chimie. Ainsi, les phénomènes de cinétique chimique seront associés au schéma I Symétrique et les phénomènes à l'équilibre thermodynamique instantané seront associés au schéma I Standard. Cependant, nous avons montré au Chapitre I qu'il est parfois nécessaire de combiner une description des phénomènes chimiques à l'équilibre avec une description cinétique. La séparation des opérateurs sur les équations (3.2-15) et (3.2-16) est réalisée en faisant apparaître la contribution des phénomènes de cinétique chimique sous forme de terme puits-source chimique  $\mathbf{R}_{C,Eq}$  pour le transport des quantités totales thermodynamiques et  $\mathbf{R}_{C,Ci}$  pour le transport des espèces cinétiques, l'objectif étant de mettre en œuvre un schéma I Symétrique. Les phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique instantanés sont calculés selon un schéma I Standard. Les équations (3.2-16) décrivant l'opérateur de tansport s'écrivent alors (3.5-1) et (3.5-2) entre les pas de temps *n* et *n* + 1 et à l'itération *k* :

$$\frac{[\mathbf{C}\mathbf{c}]_T^{n+1,k+1} - [\mathbf{C}\mathbf{c}]^n}{\Delta t} = \mathbf{L}([\mathbf{C}\mathbf{c}]_T) - \mathbf{R}_{C,Ci}^k$$

$$\frac{[\mathbf{T}\mathbf{d}]_T^{n+1,k+1} - [\mathbf{T}\mathbf{d}]^n}{\Delta t} + \frac{[\mathbf{T}\mathbf{f}]^{n+1,k} - [\mathbf{T}\mathbf{f}]^n}{\Delta t} = \mathbf{L}([\mathbf{T}\mathbf{d}]_T^{n+1,k+1}) - \mathbf{R}_{C,Eq}^k$$
(3.5-1)
(3.5-2)

Selon le principe du schéma I Symétrique, le terme puits-source de transport est défini par (3.5-3) pour les espèces cinétiques, et par (3.5-4) pour les quantités totales en composants :

$$\mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1} = \frac{\left[\mathbf{Cc}\right]_{T}^{n} - \left[\mathbf{Cc}\right]_{T}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{C,Ci}^{k}$$
(3.5-3)
$$\left(\left[\mathbf{Td}\right]_{T}^{n} + \left[\mathbf{Tf}\right]_{T}^{n}\right) - \left(\left[\mathbf{Td}\right]_{T}^{n+1,k+1} + \left[\mathbf{Tf}\right]_{T}^{n+1,k}\right)$$
(3.5-4)

$$\mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1} = \frac{\left(\left[\mathbf{Td}\right]^{n} + \left[\mathbf{Tf}\right]^{n}\right) - \left(\left[\mathbf{Td}\right]_{T}^{n+1,k+1} + \left[\mathbf{Tf}\right]^{n+1,k}\right)}{\Delta t} - \mathbf{R}_{C,Eq}^{k}$$
(3.3-4)

L'opérateur de cinétique chimique est alors modifié pour prendre en compte les termes puitssource de transport pour les espèces cinétiques (3.5-5) et pour les quantités totales en composants (3.5-6) :

$$\frac{\left[\mathbf{C}\mathbf{c}\right]_{C}^{n+1,k+1} - \left[\mathbf{C}\mathbf{c}\right]^{n}}{\Delta t} = f_{cin}\left(\mathbf{C}\mathbf{c},\mathbf{C}\right) - \mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1}$$
(3.5-5)

$$\frac{\left[\mathbf{T}\right]_{C}^{n+1,k+1}-\left[\mathbf{T}\right]^{n}}{\Delta t} = -\mathbf{B}\mathbf{c}^{T} \cdot f_{cin}\left(\mathbf{C}\mathbf{c},\mathbf{C}\right) - \mathbf{K}\mathbf{r}^{T} \cdot \left[\mathbf{T}\right]_{C} - \mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1}$$
(3.5-6)

Le terme puits-source de chimie est alors actualisé pour les espèces cinétiques (3.5-7) et pour les quantités totales en composant (3.5-8) :

$$\mathbf{R}_{C,Ci}^{k+1} = \frac{\left[\mathbf{Cc}\right]^{n} - \left[\mathbf{Cc}\right]_{C}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1}$$
(3.5-7)

$$\mathbf{R}_{C,Eq}^{k+1} = \frac{\left[\mathbf{T}\right]^{n} - \left[\mathbf{T}\right]_{C}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1}$$
(3.5-8)

L'opérateur de chimie à l'équilibre thermodynamique est couplé à l'opérateur de transport des quantités totales en composant par un schéma I Standard. Ceci donne, à chaque itération, les concentrations en chaque espèce thermodynamique (3.5-9) et les quantités totales fixées en composants (3.5-10) en fonction des quantités totales en composants données par l'opérateur de chimie :

$$[\mathbf{C}]^{n+1,k+1} = f_{eq}\left([\mathbf{T}]_{C}^{n+1,k+1}\right)$$
(3.5-9)

$$\left[\mathbf{Tf}\right]^{n+1,k+1} = f_f\left(\left[\mathbf{T}\right]_C^{n+1,k+1}\right)$$
(3.5-10)

### **3.5.2 METHODES DE RESOLUTION DES OPERATEURS**

L'algorithme de résolution général présenté précédemment (§ 3.5.1) n'impose aucune méthode de calcul pour aucun des opérateurs à l'exception d'une seule contrainte : la discrétisation temporelle de l'opérateur de transport des quantités totales en composants (3.5-2) doit être implicite. Au cours de ce travail, nous avons développé des méthodes de résolution des opérateurs de chimie cinétique et thermodynamique, et nous avons montré l'efficacité de la méthode des éléments finis discontinus-mixtes hybride pour la résolution de l'opérateur de transport.

La mise en œuvre de la séparation des opérateurs d'advection et de dispersion lors de la résolution de l'opérateur de transport doit être précisée. Des travaux menés sur le transport de solutés non réactifs ont montré qu'il est possible de faire plusieurs (de 3 à 4) pas de temps convectifs par pas de temps dispersif. Cette approche permet de réduire considérablement le temps de calcul, mais il nous semble encore trop tôt pour l'appliquer au transport de solutés réactifs. Ainsi, un seul pas de temps convectif sera effectué par pas de temps dispersif.

### 3.5.2.1 ETAPE D'A DVECTION NON ITERATIVE

#### Opérateur d'advection

La résolution d'un problème de transport de solutés réactifs entre les pas de temps n et n+1 commence alors par la résolution de l'opérateur d'advection pour les espèces cinétiques **Cc** (3.5-11) et pour les quantités totales mobiles en composant thermodynamique **Td** (3.5-12) par la méthode des éléments finis discontinus :

$$\left[\mathbf{C}\mathbf{c}_{adv}^{n+1}\right] = \left[\mathbf{C}\mathbf{c}^{n}\right] - u\nabla\left[\mathbf{C}\mathbf{c}^{n}\right] \cdot \Delta t$$
(3.5-11)

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Td}_{adv}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Td}^{n} \end{bmatrix} - u\nabla \begin{bmatrix} \mathbf{Td}^{n} \end{bmatrix} \cdot \Delta t$$
(3.5-12)

#### Mise à l'équilibre

Suivant l'algorithme présenté précédemment (§ 3.4.2) l'équilibre thermodynamique est calculé après l'opérateur d'advection pour obtenir les quantités totales immobiles **Tf** (3.5-13) et mobiles **Td** (3.5-14) en composants thermodynamiques.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{T}\mathbf{f}_{Eq}^{n+1} \end{bmatrix} = f_f \left( \begin{bmatrix} \mathbf{T}\mathbf{d}_{adv}^{n+1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{T}\mathbf{f}^n \end{bmatrix} \right)$$
(3.5-13)

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Td}_{Eq}^{n+1} \end{bmatrix} = f_d \left( \begin{bmatrix} \mathbf{Td}_{adv}^{n+1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{Tf}^n \end{bmatrix} \right)$$
(3.5-14)

Ces deux opérations, calcul de l'advection et mise à l'équilibre sont effectuées dans une procédure non itérative. Elles ne sont donc réalisées qu'une fois par pas de temps.

#### 3.5.2.2 ETAPE DE DISPERSION ITERATIVE

#### Dispersion

L'opérateur de dispersion est résolu par éléments finis mixtes hybrides pour les espèces cinétiques et pour les quantités totales en composants thermodynamiques, en injectant les termes puit-sources de chimie ainsi que le taux de variation de quantité totale fixée en composants thermodynamiques.

$$\mathbf{C}\mathbf{c}_{disp}^{n+1,k+1} = \mathbf{C}\mathbf{c}_{adv}^{n+1} + \nabla \left[ \mathbf{D}\nabla \left( \mathbf{C}\mathbf{c}_{disp}^{n+1,k} \right) \right] \cdot \Delta t - \mathbf{R}_{C,Ci}^{k} \cdot \Delta t$$
(3.5-15)

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Td} \end{bmatrix}_{disp}^{n+1,k+1} = \begin{bmatrix} \mathbf{Td} \end{bmatrix}_{Eq}^{n+1} + \nabla \begin{bmatrix} \mathbf{D} \nabla \left( \begin{bmatrix} \mathbf{Td} \end{bmatrix}_{disp}^{n+1,k+1} \right) \end{bmatrix} \cdot \Delta t - \mathbf{R}_{C,Eq}^{k} \cdot \Delta t$$

$$- \left( \begin{bmatrix} \mathbf{Tf} \end{bmatrix}^{n+1,k} - \begin{bmatrix} \mathbf{Tf} \end{bmatrix}_{Eq}^{n+1} \right) \cdot \Delta t$$
(3.5-16)

A partir de ce calcul de transport, une actualisation des termes puits-sources de transport est réalisée :

$$\mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1} = \frac{\left[\mathbf{Cc}\right]^n - \left[\mathbf{Cc}\right]_{disp}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{C,Ci}^k$$
(3.5-17)

$$\mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1} = \frac{\left( \left[ \mathbf{Td} \right]^n + \left[ \mathbf{Tf} \right]^n \right) - \left( \left[ \mathbf{Td} \right]_{disp}^{n+1,k+1} + \left[ \mathbf{Tf} \right]^{n+1,k} \right)}{\Delta t} - \mathbf{R}_{C,Eq}^k$$
(3.5-18)

#### Chimie

L'opérateur de chimie : chimie cinétique (3.5-5) et à l'équilibre (3.5-6), est modifié pour intégrer les termes puits-source de transport. La résolution de la partie cinétique de l'opérateur de chimie par la méthode QSSA extrapolée à l'aide de SPECY impose d'écrire les équations (3.5-5) et (3.5-6) sous la forme (1.2-34).

$$\frac{[\mathbf{C}\mathbf{c}]_{C}^{n+1,k+1} - [\mathbf{C}\mathbf{c}]^{n}}{\Delta t} = \overline{\mathbf{P}} - \mathbf{L} \cdot [\mathbf{C}\mathbf{c}]_{C}$$

$$\frac{[\mathbf{T}]_{C}^{n+1,k+1} - [\mathbf{T}]^{n}}{\Delta t} = \overline{\mathbf{P}}_{T} - \mathbf{L}_{T} \cdot [\mathbf{T}]_{C}$$
(3.5-20)

Les matrices diagonales L et  $L_T$  sont identiques à celles présentées au chapitre I, dans les équations (1.2-34) et (1.4-27). Les vecteurs  $\overline{\mathbf{P}}$  et  $\overline{\mathbf{P}}_T$  sont calculés à partir des vecteurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{P}_T$  présentés au chapitre I ((1.2-34) et (1.4-27)) et des termes puits-source de transport :

$$\overline{\mathbf{P}} = \mathbf{P} - \mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1} \tag{3.5-21}$$

$$\overline{\mathbf{P}}_T = \mathbf{P}_T - \mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1} \tag{3.5-22}$$

Les termes puits-source de chimie sont alors actualisés et leurs valeurs à l'itération k+1 sont injectées dans l'opérateur de transport à l'itération k+2.

$$\mathbf{R}_{C,Ci}^{k+1} = \frac{[\mathbf{Cc}]^{n} - [\mathbf{Cc}]_{C}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{T,Ci}^{k+1}$$

$$\mathbf{R}_{C,Eq}^{k+1} = \frac{[\mathbf{T}]^{n} - [\mathbf{T}]_{C}^{n+1,k+1}}{\Delta t} - \mathbf{R}_{T,Eq}^{k+1}$$
(3.5-23)
(3.5-24)

Les concentrations en chaque espèce thermodynamique (3.5-9) et les quantités totales fixées en composants (3.5-10) sont calculées en fonction des quantités totales en composants données par l'opérateur de chimie.

$$[\mathbf{C}]^{n+1,k+1} = f_{eq}\left([\mathbf{T}]_{C}^{n+1,k+1}\right)$$
(3.5-25)

$$\left[\mathbf{Tf}\right]^{n+1,k+1} = f_f\left(\left[\mathbf{T}\right]_C^{n+1,k+1}\right)$$
(3.5-26)

Les quantités totales fixées en composant à l'itération k+1 sont injectées dans l'opérateur de transport à l'itération k+2.

#### Convergence

Le critère de convergence doit prendre en compte les deux schémas de séparation d'opérateurs mis en place : schéma I Standard et I Symétrique. La convergence du schéma I Standard est obtenue lorsque les résultats sont identiques d'une itération à la suivante. Celle du schéma I Symétrique est obtenue lorsque les résultats de l'opérateur de transport sont identiques à ceux de l'opérateur de chimie.

$$CV_{C} = \max_{i=1,..N_{C}} \frac{\left| [C_{i}]^{n+1,k+1} - [C_{i}]^{n+1,k+1} \right|}{[C_{i}]^{n+1,k+1} + \alpha} < \varepsilon$$
(3.5-27)

$$CV_{Cc} \max_{i=1,...Ncc} \frac{\left| \left[ Cc_i \right]_C^{n+1,k+1} - \left[ Cc_i \right]_T^{n+1,k+1} \right|}{\left[ Cc_i \right]_C^{n+1,k+1} + \left[ Cc_i \right]_T^{n+1,k+1} + \alpha} < \frac{\varepsilon}{2}$$
(3.5-28)

$$CV_{T} = \max_{j=1,...N_{x}} \frac{\left| \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}_{C}^{n+1,k+1} - \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}_{T}^{n+1,k+1} \right|}{\left| \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}_{C}^{n+1,k+1} \right| + \left| \begin{bmatrix} T_{j} \end{bmatrix}_{T}^{n+1,k+1} \right| + \alpha} < \frac{\varepsilon}{2}$$
(3.5-29)

Le terme  $\alpha$  est ajouté afin de ne pas consommer un temps de calcul trop important à obtenir une convergence précise sur des concentrations très faibles. Ainsi, une valeur de  $\alpha = 10^{-23}$ permet de négliger les concentrations inférieures à 1 molécule par litre.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'expansion et l'intensification des activités humaines sont à l'origine de l'accroissement de la dispersion de polluants dans les milieux naturels. La préservation de la qualité de ces milieux ainsi que leur gestion constituent les fondements d'un développement durable. Cependant, la prise de décision en vue de cette préservation et de cette gestion nécessite la compréhension, la quantification et la prévision des mécanismes physiques, chimiques et biologiques à l'œuvre dans ces milieux. Dans ce but, la modélisation numérique constitue de plus en plus une étape nécessaire dans l'aide à la décision.

Dans ce travail, nous avons développé un code de calcul permettant la modélisation du transport réactif de solutés en milieu poreux saturé. Développé à partir de la technique de séparation des opérateurs, ce code se compose d'un module de calcul des phénomènes chimiques, SPECY, et d'un module de calcul des phénomènes de transport en milieu poreux saturé. Partant de ce choix de modélisation, la séparation d'opérateurs, plusieurs questions étaient posées, portant sur les trois parties du travail, résolution de l'opérateur de chimie à l'équilibre thermodynamique ou non, résolution de l'opérateur de transport et couplage des opérateurs transport-chimie.

#### RESULTATS

#### Résolution de l'opérateur de chimie

La méthode classique de résolution d'un système d'équations non linéaires (Newton-Raphson) décrivant l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques complexe a été fortement améliorée. La définition et le respect de l'Intervalle Chimiquement Autorisé (CAI) interdisent les concentrations absurdes, ce qui renforce la robustesse de la méthode. Une nouvelle méthode de résolution des systèmes algébriques a été développée : la méthode des Fractions Continues Positives (FCP). Cette méthode a pour caractéristiques de donner très rapidement une approximation grossière de la solution, et de toujours conduire à une approximation de la solution aussi précise que souhaitée, mais avec un temps de calcul important. L'association d'une procédure d'optimisation, la méthode de la sécante, avec la méthode de Newton-Raphson limite les risques de non convergence. L'algorithme de SPECY, combinant le respect du CAI, le pré- et re-conditionnement par la méthode FCP et la recherche fine de la solution par la méthode de Newton-Raphson combinée à la méthode de la sécante associe alors précision, robustesse et rapidité de calcul. Ces résultats ont été acceptés pour publication dans *AIChE J.* (Carrayrou *et al.* 2001*a*).

Les choix de modélisation ont été faits de telle sorte que la description d'un système chimique puisse associer formulation à l'équilibre pour certaines réactions et formulation cinétique pour d'autres. La méthode de calcul de la cinétique choisie, la méthode QSSA, assure une maîtrise de l'erreur commise lors des calculs. Ainsi, SPECY permet le calcul de la cinétique chimique et de la chimie à l'équilibre avec une précision fixée au préalable. La précision des calculs, et donc la durée de ceux-ci, pourront alors être adaptées aux besoins de la modélisation.

SPECY est un code ouvert, c'est-à-dire que le nombre d'espèces n'est pas limité, et que tous les phénomènes chimiques peuvent être modélisés.

#### Résolution de l'opérateur de transport

Les méthodes de résolutions de l'opérateur de transport développées par le LHTMP, les éléments finis discontinus et les éléments finis mixtes hybrides (EFDM), ont été utilisées pour la résolution des équations de transport modifiées par le couplage avec l'opérateur de chimie. Pour la résolution des équations couplées avec l'opérateur de cinétique chimique, les EFDM donnent une meilleure approximation des profils de concentration que les méthodes classiques. Ils donnent également une meilleure approximation de flux imposé à la limite, les EFDM conduisent à une approximation des bilans de masse moins précise que les méthodes classiques. Lors de la résolution des équations de transport couplées avec l'opérateur de chimie à l'équilibre, nous avons montré que les EFDM conduisent à une approximation que les méthodes classiques. Ces résultats ont été soumis pour publication aux *CRAS préciser la discipline* (Carrayrou *et al.* 2001*b*).

#### Couplage des opérateurs transport-chimie

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence la nécessité de distinguer le couplage de l'opérateur de transport avec l'opérateur de cinétique de celui avec un opérateur de chimie à l'équilibre. Pour un couplage avec un opérateur de cinétique chimique, nous avons montré de façon analytique et numérique que, pour une cinétique d'ordre un, seul le schéma itératif symétrique donne des erreurs de séparation d'opérateur nulle, tant au niveau du bilan de masse que du profil de concentration. Les résultats de la partie analytique de l'étude des erreurs de séparation d'opérateur transport-chimie cinétique ont été acceptés avec révisions mineures pour publication dans *J. Contamin. Hydrol.* (Carrayour *et al.* 2001*c*). Pour un couplage avec un opérateur de chimie à l'équilibre, seuls les schémas non itératifs et itératifs standard sont applicables. On retrouve alors, avec un opérateur de transport résolu par EFDM, les résultats déjà publiés à partir de couplage avec un opérateur de transport résolu par des méthodes classiques : le schéma itératif standard conduit à une réduction de la diffusion numérique et donc à une meilleure approximation de la solution.

#### Résolution du transport réactif

Un algorithme de résolution du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturé a été alors construit à la lumière de ces résultats. L'opérateur de transport est résolu par EFDM, celui de chimie, cinétique et à l'équilibre, est résolu par SPECY. Le couplage entre transport et cinétique chimique est réalisé par un schéma itératif symétrique et le couplage entre transport et chimie à l'équilibre est réalisé par un schéma itératif standard. Ce nouveau code permet le calcul simultané de phénomènes de transport, de phénomènes chimiques, cinétique et à l'équilibre. Nous avons tenté d'exploiter au mieux les possibilités offertes par la technique de séparation des opérateurs : utiliser les techniques de résolutions les plus performantes pour chaque opérateur, et les associer en mettant en œuvre des méthodes de couplage minimisant les erreurs intrinsèques de séparation d'opérateurs.

#### **DEVELOPPEMENTS**

#### *Opérateur de chimie*

A l'heure actuelle, SPECY n'est doté ni de pré-processeur ni de post-processeur, ni d'interface. Un pré-processeur devra permettre un traitement préalable des paramètres afin de pouvoir, par exemple, utiliser diverses unités, ainsi que l'utilisation de bases de données, notamment pour les phénomènes à l'équilibre instantané. Un post-processeur devra permettre une utilisation moins rigide des unités, la communication avec d'autres codes de calculs et également permettre d'associer un résultat et une estimation de l'erreur. Une interface devra permettre de saisir les paramètres et d'afficher des résultats d'une manière plus aisée, rapide et conviviale.

La méthode de résolution des systèmes différentiels utilisée, la méthode QSSA, n'est pas la méthode la plus performante présentée dans la littérature. L'adaptation de solveurs très performants (méthode de Rosenbrock) à la résolution d'un système couplé cinétique-équilibre devra être étudiée.

#### *Opérateur de transport*

La méthode EFDM donne des résultats très intéressante, mais il sera nécessaire d'élucider le problème mis en évidence lors du couplage avec un opérateur de cinétique chimique, à savoir l'introduction possible d'erreurs sur le bilan de masse liées à la séparation des opérateurs d'advection et de dispersion.

#### Couplage des opérateurs transport-chimie

Les résultats obtenus pour le couplage entre transport et cinétique chimique l'ont été à partir de l'étude d'une cinétique d'ordre un. Ces résultats devront être confirmés pour des cinétiques de différents ordres. Pour ce faire, seule une étude numérique est possible. Il sera alors indispensable de disposer de solutions numériques de références : des solutions calculées à partir d'une résolution globale de l'opérateur de transport réactif. Il faudra également indispensable de disposer d'un code de calcul des phénomènes de transport réactif basé sur une approche globale pour valider l'algorithme de résolution général : transport, chimie, cinétique et à l'équilibre.

#### Transport réactif

La *validation* d'un code de calcul consistera en fait en la réalisation de nombreuses simulations. Il faudra alors comparer les résultats obtenus par notre code avec des solutions de références. Ces solutions de références seront, dès que les systèmes modélisés deviendront quelque peu complexes, soit des données expérimentales, soit les résultats des mêmes calculs effectués par d'autres codes. Cette étape de validation, aussi riche soit-elle, ne permettra d'affirmer ni l'exactitude du code réalisé, ni la justesse des modèles codés. Seule la confiance accordée aux calculs effectués sera renforcée.

Le code développé au cours de cette thèse est, du fait de sa modularité, susceptible de multiples utilisations : modélisation en réacteurs fermés à l'équilibre thermodynamique instantané, évolution cinétique d'un réacteur fermé, modélisation du transport réactif en milieu homogène ou hétérogène sous l'approximation de l'équilibre instantané ou en prenant en compte la cinétique des réactions. Cet outil, par l'approche phénoménologique qui est la sienne, devrait permettre une meilleure compréhension de l'évolution de systèmes réactifs complexes que sont les milieux poreux naturels soumis aux actions anthropiques.

Cependant, il faut considérer ce code de calcul comme un outil, fournissant une réponse à une question posée. Au cours de ce travail, nous avons tenté de contribuer à ce que les questions susceptibles d'être posées soient les plus complexes possibles, et les plus représentatives des questions réelles. Le travail d'expérimentation, d'étude des milieux naturels et de compréhension des mécanismes constitue la source des réponses à ces problèmes et des questions pertinentes qui y sont associées.

## **BIBLIO GRAPHIE**

- 1. Ackerer Ph., R. Mosé, K. Semra (1990) Natural tracer test simulation bystochastic particle tracking method. *Proc. Intern. Conf. on "Transport and mass exchange processes in sand and gravel aquifers", Ottawa, October 1-4 1990, G. Moltyaner (Ed.),* 595-604.
- 2. Ackerer Ph., R. Mosé, P. Siegel, G. Chavent (1996). Comment on "Application of the mixed hybrid finite element approximation in a groundwater flow model: Luxury or necessity?" by Cordes C, Kinzelbach K. Reply. *Water Resour. Res.* **32** 1991-1994.
- 3. Ackerer Ph. et R. Mosé (1997). Résolution numérique des équations aux dérivées partielles : application à l'hydrologie. *IFARE 97 : Initiation à l'Analyse Numérique*.
- 4. Ackerer Ph., A. Younes, R. Mosé, (1999) Modelling variable density flow and solute transport in porous medium: 1. Numerical model and verification. *Transport in Porous Media* **35**, 345-373.
- 5. Appelo C. A. J., E. Verweij, H. Schäfer. (1997). A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *App. Geochem.* **13**, 257-268.
- 6. Arnold D. N., F. Brezzi. (1985). Mixed and non conforming finite element method: Implementation, postprocessing and error estimates. *Mathematical Modelling and Numerical Analysis.* **19**, 7-32.
- 7. Ataie-Ashtiani B., D. A. Lockington, R. E. Volker. (1996). Truncation errors in finite difference models for solute transport equation with firsst-order reaction. J. Contam. Hydrol. 23, 149-156.
- 8. Bahr J. M., J. Rubin. (1987). Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resour. Res.* 23, 438-452.
- 9. Ballanger J., J. F. Maitre, F. Oudin. (1994). Application de la théorie des éléments finis mixtes à l'étude d'une classe de schémas aux volumes et différences finis pour les problèmes elliptiques. C. R. Accad. Sci. Paris, Série I. **319**, 401-404.
- Barry D. A., C. T. Miller, P. J. Culligan-Hensley. (1996). Temporal discretisation errors in non-iterative split-operator approaches to solving chemical reaction/groundwater transport models. J. Contam. Hydrol. 22, 1-17.
- Barry D. A., C. T. Miller, P. J. Culligan, K. Bajracharya. (1997). Analysis of split operator methods for nonlinear and multispecies groundwater chemical transport models. *Maths. Comput. Sim.* 43, 331-341.

- 12. Bear J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. Elsevier New-York. pp 764.
- 13. Bear J., A. Verruijt (1987). *Modeling groundwater flow and pollution*. Reidel Dordrecht. *pp 414*.
- 14. Behra Ph. (1987). Etude du comportement d'un micropolluant métallique le mercure au cours de sa migration a travers un milieu poreux saturé : identification expérimentale des mécanismes d'échanges et modélisation des phénomènes. *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg. pp 188.*
- 15. Behra Ph., L. Sigg, W. Stumm (1989). Dominating influence of NH<sub>3</sub> on the oxidation of aqueous SO<sub>2</sub>: the coupling of NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> in atmospheric water. *Atmos. Environ.* **23**, 2691-2707.
- Behra Ph., R. Mosé, J. Carrayrou (2000). Devenir et transferts des substances dans les sols, in Modélisation en écotoxicologie, Minitsère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Club CRIN environnement et société (éd.), Association ECRIN, Paris, 61-83.
- 17. Bird, R. B., W. E. Stewart, E. N. Lightfoot (1960). *Transport phenomena*. Wiley New-York. *pp* 780.
- 18. Brassard P., P. Bodurtha. (2000). A feasible set for chemical speciation problems. *Comput. Geosci.* 26, 277-291.
- 19. Carrayrou J. (1998) Modélisation du transport réactif en milieu poreux saturé : première approche. *Rapport de DEA mécanique et ingénierie, ULP-ENGEES-URS-ENSAIS, Mémoire de fin d'études d'ingénieur ENGEES, Strasbourg, pp 84.*
- 20. Carrayrou J., R. Mosé, Ph. Behra (1999). Transport réactif et erreurs de séparation d'opérateurs. Résumé des conférences et des communications par affiches Journées scientifiques ANDRA 1999, Nancy 7-9/12/99. 238-239.
- 21. Carrayrou J., R. Mosé, Ph. Behra (1999). Résolution du transport réactif par séparation d'opérateurs : comparaisons de méthodes non itératives et itératives. *Eau, sol et nappes d'eaux souterraines en Europe. 24émes journées GFHN 99, Strasbourg 23-24/11/99.*
- 22. Carrayrou J., R. Mosé, Ph. Behra (2001a). A new efficient algorithm for solving thermodynamic chemistry, *accepté AIChE. J.*
- 23. Carrayrou J., R. Mosé, Ph. Behra (2001b). Efficiency of operator splitting procedures for solving reactive transport equation, *soumis à J. Contam. Hydrol.*
- 24. Carrayrou J., R. Mosé, Ph. Behra (2001c). Modélisation du transport réactif en milieu poreux : schéma itératif associe a une combinaison d'éléments finis discontinus et mixteshybrides, *soumis à C. R. Acad. Sci.*
- 25. Cederberg A., R. L. Street, J. O. Leckie (1985). A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. *Water Resour. Res.* 21, 1095-1104.

- 26. Celia M. A., S. Zisman (1990). A Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for Reactive transport in groundwater. *Gambolati et al. (eds.), Venice, Italy, Computational Methods in Water Resources VIII*, 383-393.
- 27. Chakravarthy S., S. Osher. (1985) Computing with high resolution: upwind schemes for hyperbolic equations. *Lect. Notes Appl. Math.* 22, 57-86.
- 28. Chavent G., J. Jaffré (1986). *Mathematical models and finite element for reservoir simulation*, North Holland, Amsterdam. pp 376.
- 29. Chavent G., J. E. Roberts (1991). A unified physical presentation of mixed, mixed hybrid finite elements and standard finite difference approximation for the determination of velocities in waterflow problem. *Adv. In Water Resources.* 14, 329-348.
- 30. Cordes C., W. Kinzelbach. (1990). Continuous groundwater velocity field and path lines in linear, bilinear, and trilinear finite elements. *Water Reour. Res.* 28, 2903-2911.
- 31. Cross J., A. Haworth, I. Neretieks, S. Sharland, C. Tweed. (1991). Modelling of redox front and uranium movement in a unranium mine at Poços de Caldas. *Radiochim. Acta.* **52**, 445-451.
- 32. Davis J. A., D. B. Kent (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Reviews in Mineralogy. 23, 177-260.
- 33. Deuflhard P. (1974). A modified Newton method for the solution of ill-conditioned systems of nonlinear equations with application to multiple shooting. *Numer. Math.* 22, 289-315.
- 34. Dzombak D. A., F. M. M. Morel. (1990). Surface complexation modelling : Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Intersciences New-York. pp 393.
- 35. Gear C. W. (1971). Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. *IEE Trans. Circuit Theory.* CT-18, 89-95.
- 36. van Genuchten M. T. (1981). Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. J. Hydrol. 49, 213-233.
- 37. Gérard F. (1996). Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturé. *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. pp 250.*
- 38. Ginn T. R. (2001). Stochastic-convective transport with nonlinear reactions and mixing: finite streamtube ensemble formulation for multicomponent reaction systems with intrastreamtube dispersion. J. Contam. Hydrol. 47, 1-28.
- 39. Glaister P. (1992). An alternative proof that equilibrium concentrations for a chemical reaction are always uniquely determined by the initial concentrations. J. Chem. Educ. 69, 51.

- 40. Godunov V. (1959). Finite difference methods for numerical computation of discontinuous solutions of the equations of fluid dynamics. *Math. Sbornik.* 47, 271-306.
- 41. Gowda V. (1988). Discontinuous finite elements for nonlinear scalar conservation laws. *Thèse de doctorat, université Paris IX-Dauphine, France. pp* 91.
- 42. Gowda V., J. Jaffré (1993). A discontinuous finite elements for nonlinear scalar conservation laws. *Rapport de recherche INRIA.* pp 31.
- 43. Hairer E., G. Wanner. (1996). Solving ordinary differential equations II. Stiff and differential-algebraic problems. 2<sup>nd</sup> Rev. Ed. Springer series in computational mathematics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. pp 614.
- 44. Hairer E., S. P. Norsett, G. Wanner. (2000). Solving ordinary differential equations I. Nonstiff problems. 2<sup>nd</sup> Rev. Ed. Springer series in computational mathematics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. pp 528.
- 45. Harten A. (1983). High resolution schemes for hyperbolic conservation laws. J. Comput. Phys. 49, 357-393.
- 46. Herzer J., W. Kinzelbach. (1989). Coupling of transport and chemical processes in numerical transport models. *Geoderma*. 44, 115-127.
- 47. Hesstvedt E., O. Hov, I. S. A. Isaksen (1978). Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling : comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *Int J. Chem. Kinet.* **10**, 971-994.
- 48. Hundsdorfer W., J. G. Verwer (1995). A note on splitting errors for advection-reaction equations. *Apl. Numer. Math.* 18, 191-199.
- 49. Hundsdorfer W. H. (1996). Numerical solution of advection-diffusion-reaction equations. *Report NM-R9603, CWI, Amsterdam, pp 89.*
- 50. Ingri N., W. Kakolowicz, L. Gunnar Sillen, B. Warnqvist (1967). High-speed compters as a supplement to graphical methods-V : Haltafall, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. *Talanta*, 14, 1261-1286.
- 51. Jaffre J. (1984). Décentrage et éléments finis mixtes pour les équations de diffusionconvection. *Calcolo.* **21**, 171-197.
- 52. Jauzein M. (1988). Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. pp 203*.
- 53. Jauzein, M., C. Andre, R. Margrita, M. Sardin and D. Schweich (1989). A flexible computer code for modelling transport in porous media : IMPACT. *Geoderma* 44, 95-113.
- 54. Jennings A. A., D. J. Kirkner, T. L. Theis. (1982). Multicomponent equilibrium chemistry in groundwater quality models. *Water Resour. Res.* 18, 1089-1096.

- 55. Jennings A. A., D. J. Kirkner. (1984). Instantaneous equilibrium approximation analysis. *J. Hydraul. Eng.* **110**, 1700-1717.
- 56. Kaaschieter E. F. (1990). Mixed hybrid finite element for saturated groundwater flow. *Proc. Intern. Conf. on "Computer method in water resources"*, Venice, Italy, june 11-15 1990, *Computational mechanics publications*, 17-22.
- 57. Kaluarachchi J. J., J. Morshed. (1995). Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 1. First-order reaction. *Adv. Water Resour.* **18**, 89-100.
- 58. Kirkner D. J., T. L. Theis, A. A. Jennings. (1984). Multicomponent solute transport with sorption and soluble complexation. Adv. Water Resour. 7, 120-125.
- 59. Kirkner D. J., A. A. Jennings, T. L. Theis. (1985). Multisolute mass transport with chemical interaction kinetics. J. Hydrol. 76, 107-117.
- 60. Kirkner D. J., H. Reeves. (1988). Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions : effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 1. Theory. *Water Resour. Res.* 24, 1719-1729.
- 61. Kirkner D. J., H. Reeves. (1988). Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions : effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 2. Numerical results. *Water Resour. Res.* 24, 1730-1739.
- 62. Lanser D., J. G. Verwer (1998). Analysis of operator splitting for advection-diffusion-reaction problems from air pollution modelling. *Report MAS-R9805, CWI, Amsterdam, pp* 16.
- 63. Lasaga A. C. (1981). Rate laws of chemical reactions. Reactive Transport in Porous Media. A. C. Laaga, R. J. Kirkpatrick, Eds., Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington. 8, 1-68.
- 64. Lasaga A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. J. Geophys. Res. 89, 4009-4025.
- 65. van der Lee J. (1993). CHESS another speciation and surface complexation computer code. *Technical Report* Nr. LHM/RD/93/39, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau. *pp* 85.
- 66. van der Lee J. (1997). Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. pp 217.*
- 67. van der Lee J., L. de Windt. (2001). Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. J. Contam. Hydrol. 47, 265-282.
- 68. van Leer B. (1977). Toward the ultimate conservative scheme: IV. A new approach to numerical convection. J. Comput. Phys. 23, 276-299.

- 69. van Leer B. (1979). Toward the ultimate conservative scheme: V. A second order sequel to Godunov's method. J. Comput. Phys. **32**, 101-136.
- 70. Leeming G. J. S., K. U. Mayer, R. B. Simpson (1998). Effects of chemical reactions on iterative methods for implicit time stepping. *Adv. Water Resour.* **22**, 333-347.
- 71. Lefèvre F., M. Sardin, D. Schweich. (1993). Migration of strontium in a clayey and calcareous sand soil : precipitation and ion exchange. J. Contam. Hydrol. 13, 215-229.
- 72. Lefèvre F., M. Sardin, P. Vitorge. (1996). Migration of Ca and Sr in a clayey and calcareous sand : calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiment. J. Contam. Hydrol. 21, 175-188.
- 73. Lichtner, P.C., C.I. Steefel, E.H. Oelkers (1996). *Reactive Transport in Porous Media*. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington, vol. 34.
- 74. Lindqvist R., J. S. Cho, C. G. Enfield (1994). A kinetic model for cell density dependent bacterial transport in porous media. *Water Resour. Res.* **30**, 3291-3299.
- 75. Lindstrom F. T. (1992). A mathematical model for the one-dimensional transport and fate of oxygen and substrate in a water-saturated sorbing homogeneous porous medium. *Water Resour. Res.* **28**, 2499-2511.
- 76. Liu C. W., T. N. Narasimhan (1989,a). Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport 1. Model development. *Water Resour. Res.* 25, 869-882.
- 77. Liu C. W., T. N. Narasimhan (1989,b). Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport. 2. Verification and application. *Water Resour. Res.* 25, 883-910.
- 78. Lützenkirchen J., P. Magnico, P. Behra (1995). Constraints upon electrolyte binding constants in triple-layer model calculations and consequences of the choice of the thermodynamic framework. J. Colloid Interface Sci. 170, 326-334.
- 79. Lützenkirchen J. (1996). Description des interactions aux interfaces liquide-solide à l'aide des modèles de complexation et de précipitation de surface. *Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. pp 351.*
- 80. Lützenkirchen J., Ph. Behra (1996). On the surface precipitation model for cation sorption at the (hydr)oxyde water interface. *Aquatic Geochem.* **1**, 375-397.
- 81. MacRae G. J., W. R. Goodin, J. H. Seinfeld. (1982). Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows. J. Comput. Phys. 45, 1-42.
- 82. Marsily G. de (1981). Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris. pp 215.
- 83. Meissner U. (1973). A mixed finite element model for use in potential flow problem. *Int. J. Numer. Methods Eng.* **6**, 467-473.
- 84. Morel F., J. Morgan (1972). A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 58-67.

- 85. Morel, F. M. M., "*Principles of Aquatic Chemistry*," Wiley Interscience, New York, 446 pp (1983).
- 86. Morin K. A. (1985). Simplified explanations and examples of computerized methods for calculating chemical equilibrium in water. *Comput. Geosci.* **11**, 409-416.
- 87. Morshed J. and J. J. Kaluarachchi. (1995). Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 2. Monod kinetics and coupled transport. Adv. Water Resour. 18, 101-110.
- 88. Mosé R. (1990). Application de la méthode des éléments finis mixtes hybrides et de la marche au hasard à la modélisation de l'écoulement et du transport de masse en milieu poreux. *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg. pp 130*.
- 89. Mosé R., P. Siegel, Ph. Ackerer, G. Chavent (1994). Application of the mixed hybrid finite element approximation in a groundwater flow model: Luxury or necessity?. *Water Resour. Res.* **30** 3001-3012.
- 90. Nelder J. A., R. Mead. (1965). A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7, 308-313.
- 91. Novakowski K. S. (1992,a). An evaluation of boundary conditions for one-dimensional solute transport 1. Mathematical development. *Water Resour. Res.* 28, 2399-2410.
- 92. Othmer H. G. (1976). Nonuniqueness of equilibria in closed reacting systems. *Chem. Eng. Sci.* **31**, 993-1003.
- 93. Parker J. C., A. J. Valocchi. (1986). Constratint on the validity of equilibrium and first-order kinetic transport models in structured soils. *Water Resour. Res.* 22, 399-407.
- 94. Parkhurst D. L., C. A. J. Appelo. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey, Denver, CO, USA., Water-Resour. Invest. Rep 99-4259, pp 312.
- 95. Peyret R., T. D. Taylor. (1983). Computational methods for fluid flow. Springer-Verlag, New-York.
- 96. Putti M., W. G. Yeh, W. A. Mulder. (1990). A triangular finite volume approach with high-resolution upwind terms for the solution of groundwater transport equation. *Water Resour. Res.* 26, 2865-2880.
- 97. Raviart P. A., J. M. Thomas (1977). A mixed finite method for the second order elliptic problems. Mathematical aspect of the finite element method. *Lecture notes in mathematics, Springer-Verlag,* Berlin. **606**, 292-315.
- 98. Reed M. H. (1982). Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochem. Cosmochem. Acta.* 46, 513-528.

- 99. Roe P. L. (1986) Characteristic-based schemes for the Euler equation. Annu. Rev. Fluid Mech. 18, 337-365.
- 100.Rozan, T. F., M. E. Lassman, D. P. Ridge, G. W. Luther III. (2000) Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature*. **406**, 879-882.
- 101. Rubin J. (1983). Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction. *Water Resour. Res.* 19, 1231-1252.
- 102.Saaltink M. W., C. Ayora, J. Carrera. (1998). A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resour. Res.* 34, 1649-1656.
- 103.Saaltink M. W., J. Carrera, C. Ayora. (2001). On the behavior of approaches to simulate reactive transport. J. Contam. Hydrol. 48, 213-235.
- 104.Salignac A.L (1998). Modélisation des phénomènes couplés de transport de masse et de réactions géochimiques en aquifère : construction et validation d'un algorithme à deux pas. Présentation du modèle HYTEC\_2D. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*
- 105.Sandu A., J. G. Verwer, M. van Loon, G. R. Carmichael, F. A. Potra, D. Dabdub, J. H. Seinfeld. (1997). Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems I. Implicit vs explicit. Atmos. Environ. **31**, 3151-3166.
- 106.Sandu A., J. G. Verwer, J. G. Blom, E. J. Spee, G. R. Carmichael, F. A. Potra. (1997). Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II. Rosenbrock solvers. *Atmos. Environ.* **31**, 3459-3472.
- 107.Sauty J. P., R. Fabriol. (1993). Hydrogéochimie : couplage de réacteurs chimiques avec un modèle de transport par particules. *Hydrogéologie*, **4**, 303-312.
- 108.Semra S., M. Sardin. (2001). Dispersion réactive en milieu poreux naturels. 8<sup>ème</sup> Congrès francophone de Génie des Procédés, Plantète Jeune, communication par affiche, Nancy 17-19 octobre 2001 France.
- 109.Shen H., N. P. Nikolaidis. (1997). A direct substitution method for multicomponent solute transport in ground water. *Ground Water*. **35**, 67-78.
- 110.Siegel P., R. Mosé, Ph. Ackerer et J. Jaffre (1997). Solution of the advection dispersion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements. *Int. J. Numer. Methods Fluids.* **24**, 595-613.
- 111.Sigg L. W. Stumm et Ph. Behra (2000). Chimie des milieux aquatiques. 3<sup>e</sup> Edition, Masson. Paris. pp 576.
- 112.Simunek J., D. L. Suarez. (1993). Modeling of carbon dioxide transport and production in soil 1. Model development. *Water Resour. Res.* 29, 487-497.

- 113.Simunek J., D. L. Suarez. (1994). Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry. *Water Resour. Res.* **30**, 1115-1133.
- 114.Sportisse B., R. Djouad. (2000). Reduction of chemical kinetics in air pollution modeling. *J. Comput. Phys.* **164**, 354-376.
- 115.Steefel C. I., A. C. Lasaga. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.* **294**, 529-592.
- 116.Steefel C. I., K. T. B. McQuarrie (1996). Approaches to modelling of reactive transport in porous media. *Reactive Transport in Porous Media. P. C. Lichtner, C. I. Steefel, E. H. oelkers, Eds., Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington.* 34, 82-129.
- 117.Strang G. (1968). On the construction and comparison of difference schemes. SIAM J. Numer. Anal. 5 506-517.
- 118.Stumm W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. Wiley-Interscience New York. *pp* 428.
- 119.Stumm W., J. J. Morgan (1996). Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. 3<sup>rd</sup> Ed. Wiley-Interscience New York. pp 1022.
- 120. Thibault X., J.-F Bloch. (2002). Structure analysis by X-ray microtomography of a strained non-woven papermaker felt. (accepted) *Textile research journal*.
- 121. Thomas J. M. (1977). Sur l'analyse numérique des méthodes d'élélemnts finis hybrides et mixtes. *Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie. pp 311.*
- 122. Tompson A. F. B., D. E. Dougherty. (1990). Particle-grid methods for reacting flows in porous media : application to fisher's equation. *Gambolati et al. (eds.), Venice, Italy, Computational Methods in Water Resources VIII*, 393-399.
- 123. Tompson A. F. B., K. J. Jackson (1996). Reactive transport in heterogeneous systems: an overview. *Reactive transport in porous media*. P. C. Lichtner, C. I. Steefel, E. H. oelkers, Ed. Reviews in Mineralogy. **34**, 268-310.
- 124. Valocchi A. J. (1985). Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.* **21**, 808-820.
- 125. Valocchi A. J., M. Malmstead. (1992). Accuracy of operator splitting for advectiondispersion-reaction problems. *Water Resour. Res.* 28, 1471-1476.
- 126. Verwer J. G., J. G. Blom, M. van Loon, E. J. Spee. (1996). A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems. *Atmos. Environ.* **30**, 49-58.

- 127. Verwer J. G., E. J. Spee , J. G. Blom, W. Hundsdorfer. (1997). A second order Rosenbrock method applied to photochemical dispersion problems. *Report MAS-R9717, CWI, Amsterdam, pp 24.*
- 128. Walter L., E. O. Frind, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. W. Molson. (1994). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 1. Model development and evaluation. *Water Resour. Res.* **30**, 3137-3148.
- 129. Walter L., E. O. Frind, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. W. Molson. (1994). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 2. Metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. *Water Resour. Res.* **30**, 3149-3158.
- 130.Walter L. J., T. J. Wolery. (1975). A monotone-sequences algorithm and FORTRAN IV program for calculation of equilibrium distributions of chemical species. *Comput. Geosci.* 1, 57-63.
- 131.Weiser A., M. F. Wheeler. (1988). On convergence of block-centered finite differences for elliptic problems. SIAMM J. Numer. Anal. 25, 351-375.
- 132.Weltin E. (1990). Are the equilibrium concentrations for a chemical reaction always uniquely determined by the initial concentrations? J. Chem. Educ. 67, 548.
- 133.Weltin E. (1995). Are the equilibrium concentrations for a chemical reaction always uniquely determined by the initial compositions? Properties of the Gibbs free energy function. J. Chem. Educ. 72, 508-511.
- 134.Westall C., J. L. Zachary et F. M. M. Morel (1976). MINEQL : a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous system. *Ralph M. Parsons Laboratory, Department of Civil Engineering, Massachusetts Institute of Technology. Technical Note N° 18*, Cambridge. pp 91.
- 135.Westall C. (1979). MICROQL : a chemical equilibrium program in BASIC. Computation of adsorption equilibria in BASIC. *Swiss Federal Institute of Technology EAWAG*, Dübandorf. pp 42.
- 136.Westall J., H. Hohl. (1980). A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. Adv. in Coll. and Interfc. Sci. 12, 265-294.
- 137.Wigley T. M. L. (1977). WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. *British Geomorphological Research Group Tech. Bull.* **20**, pp 49.
- 138.Wood J. R. (1993). Calculation of fluid-mineral equilibria using the simplex algorithm. *Comput. Geosci.* **19**, 23-39.
- 139.Xu T., K. Pruess, G. Brimhall. (1999). An improved equilibrium-kinetics speciation algorithm for redox reactions in variably saturated subsurface flow systems. *Comput. Geosci.* 25, 655-666.

- 140. Yabusaki S. B., C. I. Steefel, B. D. Wood. (1998). Multidimensional, multicomponent, subsurface reactive transport in nonuniform velocity fields: code verification using an advective reactive streamtube approach. J. Contam. Hydrol. **30**, 299-331.
- 141.Yeh G. T., V. S. Tripathi. (1989). A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resour. Res.* **25**, 93-108.
- 142.Yeh G. T., J. P. Gwo. (1990). A lagrangian-eulerian approach to modeling multicomponent reactive transport. *Gambolati et al. (eds.), Venice, Italy, Computational Methods in Water Resources VIII*, 419-428.
- 143.Yeh G. T., M. D. Siegel, M.H. Li. (2001). Numerical modeling of coupled variably saturated fluid flow and reactive transport with fast and slow chemical reactions. J. Contam. Hydrol. 47, 379-390.
- 144. Younes A., Ph. Ackerer, R. Mosé, (1999) Modelling variable density flow and solute transport in porous medium: 2. Re-evaluation of the salt dome flow problem. *Transport in Porous Media* **35**, 375-394.
- 145.Zysset A. (1993). Modellierung des chemischen Zustandes in Grundwasser-infiltrationssystemen. Thèse ETH-Zürich, n°10044. pp 193.
- 146.Zysset A., F. Stauffer, T. Dracos. (1994, a). Modeling of chemically reactive groundwater transport. *Water Resour. Res.* **30**, 2217-2228.
- 147.Zysset A., F. Stauffer, T. Dracos. (1994, b). Modeling of reactive groundwater transport governed by biodegradation. *Water Resour. Res.* **30**, 2423-2434.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.3-1 : Influence de la valeur de convergence sur la précision de la solution proposée.
Figure 1.3-2 : Déplacements du Simplex pour un problème à 2 dimensions
Figure 1.3-3 : Méthode de la Sécante
Figure 1.3-4 : Illustration de l'enchaînement des séquences d'optimisation mono- dimensionnelles pour la résolution d'un problème bi-dimensionnel
Figure 1.3-5 : Exemple de fonction objectif avec deux racines et illustration des bassins d'attraction de chaque solution
Figure 1.3-6 : Illustration de la technique de relaxation par la méthode de la sécante mise en œuvre dans la méthode de Newton-Raphson
Figure 1.3-7 : Correction du paramètre de relaxation
Figure 1.3-8 : Test de l'acide gallique : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique
Figure 1.3-9 : Test de l'acide gallique :carte de convergence de la méthode FCP57
Figure 1.3-10 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode du Simplex 57
Figure 1.3-11 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode de Newon- Raphson
Figure 1.3-12 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode de Newon- Raphson modifiée par <i>polishing factor</i>
Figure 1.3-13 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de la méthode de Newon- Raphson avec relaxation par la méthode de la sécante
Figure 1.3-14 : Test de l'acide gallique : carte de convergence de SPECY
Figure 1.3-15 : Test de la pyrite : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique pour le composant $O_2$
Figure 1.3-16 : Test de la pyrite : comparaison des chemins de recherche de l'équilibre thermodynamique pour le composant $SO_4^{2^-}$
Figure 1.3-17 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode du Simplex61
Figure 1.3-18 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson. 62

Figure 1.3-19 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson modifiée par <i>polishing factor</i>
Figure 1.3-20 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson modifiée par respect du CAI
Figure 1.3-21 : Test de la pyrite : carte de convergence de la méthode de Newton-Raphson avec relaxation par la méthode de la sécante
Figure 1.3-22 : Test de la pyrite : carte de convergence de SPECY
Figure 1.3-23 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode FCP64
Figure 1.3-24 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode du Simplex65
Figure 1.3-25 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton- Raphson
Figure 1.3-26 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton- Raphson modifiée par <i>polishing factor</i>
Figure 1.3-27 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton- Raphson modifiée par respect du CAI
Figure 1.3-28 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de la méthode de Newton- Raphson et relaxation par la méthode de la sécante
Figure 1.3-29 : Test de l'échange d'ions : carte de convergence de SPECY66
Figure 1.4-1 : Evolution des concentrations calculées analytiquement dans le système (1.4-57)
Figure 1.4-2 : Evolution du pas de temps en fonction du critère de précision
Figure 1.4-3 : Erreur absolues pour un critère de précision absolu
Figure 1.4-4 : Erreur relative pour un critère de précision absolu
Figure 1.4-5 : Erreur relative pour un critère de précision relatif
Figure 1.4-6 :Evolution des concentrations dans un système fermé contenant du CO <sub>2</sub> dissous.
Figure 1.4-7 : Evolution des concentrations en fonction du temps pour le système calco- carbonique en milieu basique
Figure 1.4-8 : Relation entre précision et effort de calcul pour l'approche séparée, différence entre les espèces
Figure 2.2-1 : Numérotation des côtés d'une maille
Figure 2.2-2 : Numérotation des côtés de deux mailles adjacentes 96

Figure 2.3-1 : Représentation des fonctions base utilisées pour les éléments finis discontinus 
Figure 2.3-2 : Evaluation des flux convectifs
Figure 2.3-3 : Etape de limitation de pente
Figure 3.3-1 : Evolution du pas de temps maximum pour assurer la stabilité du schéma I Symétrique en fonction de k
Figure 3.3-2 : Comparaison de l'évolution des erreurs relatives sur le bilan de masse suivant le schéma d'OS utilisé, transport résolu par différences finies
Figure 3.3-3. : Schéma NI Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-4. : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-5. : Schéma I Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-6. : Schéma I Symétrique : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-7 : Schéma NI Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-8 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-9 : Schéma I Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-10 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-11 : Schéma NI Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite
Figure 3.3-12 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite
Figure 3.3-13 : Schéma I Standard : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite
Figure 3.3-14 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de concentration à la limite
Figure 3.3-15 : Schéma NI Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite

Figure 3.3-16 : Schéma NI Strang-splitting : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite
Figure 3.3-17 : Schéma I Standard : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite
Figure 3.3-18 : Schéma I Symétrique : erreurs sur le profil de concentration en régime permanent, condition de concentration à la limite
Figure 3.3-19 : Evolution des erreurs relatives sur le bilan de masse suivant le schéma d'OS utilisé, transport résolu par EFDM
Figure 3.3-20 : Schéma I Symétrique et EFDM : erreurs sur le bilan de masse en régime permanent pour une condition de flux à la limite
Figure 3.3-21 : Erreur sur le bilan de masse, condition de concentration à la limite, modélisation par EFDM
Figure 3.3-22 : Erreur sur le profil de concentration, condition de flux à la limite, modélisation par EFDM
Figure 3.3-23 : Erreur sur le profil de concentration, condition de concentration à la limite, modélisation par EFDM

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.2-1 : Jeu de composants pour la dissociation de l'acide carbonique.    12
Tableau 1.2-2 : Réactions de dissociations de l'acide carbonique
Tableau 1.2-3 : Equations de conservation pour l'acide carbonique
Tableau 1.2-4 : Lois d'action de masse pour l'acide carbonique    15
Tableau 1.2-5 : Lois d'action de masse simplifiées pour l'acide carbonique15
Tableau 1.2-6 : Réactions simplifiées de dissociation de l'acide carbonique
Tableau 1.2-7 : Equations de conservation simplifiées pour l'acide carbonique
Tableau 1.2-8 : Tableau des équilibres17
Tableau 1.2-9 : Tableau des équilibres pour la dissociation de l'acide carbonique.       17
Tableau 1.2-10 : Tableau des équilibres pour la dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau
Tableau 1.2-11 : Tableau des équilibres-cinétique pour la dissociation du CO2(aq) dans l'eau
Tableau 1.3-1 : Tableau des équilibres pour l'acide carbonique dans l'eau
Tableau 1.3-2 : Tableau des équilibres pour l'acide carbonique adapté à la méthode des Fractions Continues.      38
Tableau 1.3-3 : Tableau des équilibres pour le test de l'acide gallique
Tableau 1.3-4 Tableau des équilibres pour la dissolution de 10 <sup>-3</sup> mole de pyrite dans de l'eau pure.         51
Tableau 1.3-5 : Tableau des équilibres pour l'échange d'ions.    53
Tableau 1.3-6 : Tableau des temps de calcul théoriques pour chaque méthode
Tableau 1.3-7 : Temps de calcul d'une itération.    54
Tableau    1.4-1 : Tableau    des équilibres pour l'évolution    du système    calco-carbonique    end      milieu    basique
Tableau 3.3-1 : Paramètres de simulation

## LISTE DES NOTATIONS

[L]	Unité de longueur
[M]	Unité de masse
[T]	Unité de temps
A	Matrice stœchiométrique pour loi d'action de masse
$a_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique pour loi d'action de masse
В	Matrice stœchiométrique pour conservation de la masse
$b_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique pour conservation de la masse
Bc	Matrice stæchiométrique pour cinétique
$bc_{i,j}$	Coefficient stæchiométrique pour cinétique
С	Vecteur des espèces thermodynamiques
$C_i$	Espèce thermodynamique (décrite par équilibre instantané)
$\{C_i\}$	Activité de l'espèce $C_i$
$[C_i]$	Concentration de l'espèces $C_i$
Cc	Vecteur des espèces cinétiques
$Cc_i$	Espèce cinétique (décrite par loi cinétique)
Co	Nombre de Courant
D	Tenseur de dispersion
$d_{\rm C}$	Coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux
Е	Erreur
$f_d$	Application donnant les quantités totales dissoutes Td en fonction des quatités totales T
$f_{eq}$	Application donnant les concentrations [C] en fonction des quatités totales T
$f_{f}$	Application donnant les quantités totales fixées Tf en fonction des quatités totales T
$f_{cin}$	Vitesse de réaction
J	Flux de matière
- <i>i</i>	Indice des espèces
-j	Indice des composants

_ <sup>k</sup>	Exposant des itérations
k	Constante cinétique
K	Vecteur des consantes d'équilibre
$K_i$	Constante d'équilibre relative à la formation de l'espèce $C_i$
Kr	Matrice des constantes de vitesse de désintégration radioactive
$kr_j$	Constante de vitesse de désintégration radioactive
L	Opérateur de transport
$Max_j$	Borne supérieure du CAI pour le composant $X_j$
	Exposant des pas de temps
Nc	Nombre d'espèces thermodynamiques
Ncc	Nombre d'espèces cinétiques
$N_{OS}$	Nombre adimensionnel de séparation d'opérateurs
Nx	Nombre de composants
Р	Pression
Pe	Nombre de Péclet de maille
Q	Terme puits-source d'écoulement
R <sub>T</sub>	Vecteur des termes puits-source de transport
R <sub>C</sub>	Vecteur des termes puits-source de chimie
<b>R</b> -,Ci	Vecteur des termes puits-source provenant de la cinétique
R -,Eq	Vecteur des termes puits-source provenant de l'équilibre
и	Vitesse de Darcy
U	Vitesse de pore
S	Coefficient d'emmagasinnement
Sum <sup>prod</sup>	Somme des produits
Sum <sup>reac</sup>	Somme des réactifs

t	Temps
Т°	Température
Т	Vecteur des quantités totales thermodynamiques en composants
$T_{j}$	Quantité totale thermodynamiques en composant $X_j$
Td	Vecteur des quantités totales thermodynamiques dissoutes en composants
$Td_j$	Quantité totale thermodynamique dissoute en composant $X_j$
Tf	Vecteur des quantités totales thermodynamiques fixées en composants
$Tf_j$	Quantité totale thermodynamique fixée en composant $X_j$
Tot	Vecteur des quantités totales thermodynamiques et cinétiques en composants
$Tot_j$	Quantité totale thermodynamique et cinétique en composant $X_j$
V	Variance
Y	Vecteur des fonctions objectifs pour l'équilibre instantané
$Y_j$	Fonction objectif pour l'équilibre instantané pour le composant $X_j$
Z	Abscisse
$\mathbf{Z}^k$	Matrice jacobienne des fonctions objectifs à l'itération k
$\Delta G^{\circ}$	Enthalpie libre de réaction
$\Delta t$	Durée du pas de temps
8	Limite de précision
$\gamma_{i}$	Coefficient d'activité de l'espèce $C_i$
ω	Porosité du milieu

# ANNEXE

# **SPECY**

# CODE DE CALCUL DE LA **SPECI**ATION A L'**E**QUILIBRE DES SYSTEMES **C**HIMIQUES

PRESENTATION DES PHENOMENES CHIMIQUES

## SOMMAIRE

CHIMIE EN SOLUTION	214	
1.1 Acide-Base	214	
1.2 Complexation	215	
1.3 Oxydo-Réduction	215	
1.4 Validation	216	
1.5 Correction d'Activité	217	
1.5.1 Présentation         1.5.1.1 Modèle de Davies         1.5.1.2 Modèle de Debye-Hückel         1.5.1.3 Modèle de Güntelberg         1.5.2 Validation	217 218 218 218 218 218 218 218	
CHIMIE AUX INTERFACES LIQUIDE-SOLIDE	219	
2.1 Les Phénomènes de Complexation de Surface	221	
2.1.1 Présentation	221	
2.1.1.1 Aspects Théoriques	221	
2.1.1.2 Le Modèle à Capacité Constante (CCM)	224	
2.1.1.3 Le Modèle Basic Stern (BSM)	225	
2.1.1.5 Modèle Triple Couche (TLM)	225	
2.1.2 Modélisation des Phénomènes de Complexation de Surface	226	
2.1.2.1 Schéma Général	226	
2.1.2.2 Le Modèle à Capacité Constante	228	
2.1.2.3 Le Modèle à Couche Diffuse	228	
2.1.2.4 Modele Basic Stern	229	
2.1.3 Validation du Code de Calcul	232	
2.1.3.1 Modèle Capacité Constante	232	
2.1.3.2 Modèle Couche Diffuse	232	
2.1.3.3 Modèle Basic Stern	233	
2.1.3.4 Modèle Triple Couche	233	
2.1.5.5 Resultats	234	
	234	
2.2 Echange d'Ions	235	
2.2.1 Présentation	235	
2.2.2 Modélisation	236	
2.2.2.1 Modélisation Exacte	236	
2.2.2.2 Modélisation par Composé Fictif	237	
2.3 Réactions de Précipitation-Dissolution	238	

2.3.1 Bilan des Modèles	238
2.3.2 Aspect Théorique	239
2.3.3 Modélisation par Changement de Base des Composants	239
2.3.4 Modélisation par Ajout d'Equation	241
2.3.5 Choix de l'Espèce à Précipiter ou à Dissoudre	243
2.4 Sorption sur les Espèces Précipitées	243
2.4.1 Précipitation en Paillette	244
2.4.2 Précipitation en Masse	244
2.5 Précipitation de Surface	244
2.5.1 Présentation	244
2.5.2 Modélisation	245
CHIMIE À L'INTERFACE LIQUIDE-GAZ	247
3.1 Système Ouvert	247
3.2 Système Fermé	248
3.2.1 Bilan de Matière	248
3.2.2 Loi d'Action de Masse	249

4

Nous présentons ici comment modéliser les phénomènes chimiques à l'équilibre thermodynamique afin de permettre les calculs des équilibres par SPECY. L'écriture du système chimique sous forme de Tableau des équilibres suffit à assurer sa compatibilité avec SPECY.

## **CHIMIE EN SOLUTION**

## **1.1 ACIDE-BASE**

La liberté dans le choix de formulation des réactions acide-base est très grand. La seule contrainte est de choisir comme composant un acide ou une base au sens de Lewis et une espèce contenant le radical par acide.

$$HA^{-} + H^{+} \rightleftharpoons H_{2}A \quad pKa_{1}$$

$$A^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons HA^{-} \quad pKa_{2}$$
(A-1)

Ainsi, pour modéliser la dissociation de [T] moles de diacide  $H_2A$  dans de l'eau pure, de multiples choix de composants sont possibles. L'acide ou la base de Lewis peut être  $H^+$ ,  $OH^-$ , ou l'une des forme de l'acide,  $H_2A$ ,  $HA^-$ , ou  $A^{2-}$ . Le radical peut être une des formes de l'acide,  $H_2A$ ,  $HA^+$ , ou  $A^{2-}$ , différente de celle éventuellement choisie comme acide-base de Lewis.

	$H^{\!\scriptscriptstyle +}$	$H_2A$	Log (K)
$H^{\!\scriptscriptstyle +}$	1	0	0
OH	-1	0	-14
$H_2A$	0	1	0
$HA^{-}$	-1	1	$pKa_1$
$A^{2-}$	-2	1	$pKa_1+pKa_2$
[T]	0	[T]	

Tableau	A-1
---------	-----

Tableau A-2

	ОН	$H_2A$	Log (K)
$H^{\!+}$	-1	0	-14
OH	1	0	0
$H_2A$	0	1	0
$HA^{-}$	1	1	$14+pKa_1$
$A^{2-}$	2	1	$14+pKa_1+pKa_2$
[T]	0	[T]	

	$H^{\!\scriptscriptstyle +}$	$HA^{-}$	Log(K)
$H^{\!+}$	1	0	0
OH	-1	0	-14
$H_2A$	1	1	$-pKa_1$
$HA^{-}$	0	1	0
$A^{2-}$	-1	1	$pKa_2$
[T]	[T]	[T]	

Tableau	A-3
1 autoau	11 5

Tableau A	4-4
-----------	-----

	$H_2A$	$HA^{-}$	Log (K)
$H^{\!+}$	1	-1	$pKa_1$
OH	-1	1	$-14-pKa_1$
$H_2A$	1	0	0
$HA^{-}$	0	1	0
$A^{2-}$	-1	2	$pKa_2$ - $pKa_1$
[T]	[T]	0	

Les Tableau A-1 à A-4 illustrent différentes possibilités de modélisation des réactions acidebase. L'adaptation des constantes d'équilibre au choix des composants permet d'assurer le respect des lois d'action de masse. L'adaptation des quantités totales en composant permet d'assurer la conservation de la masse et l'électroneutralité du système chimique.

## **1.2 COMPLEXATION**

Les phénomènes de complexation en phase aqueuse se modélisent de la même façon que les réactions acide-base. Il faut choisir un composant contenant le ligant,  $L^{-}$  et un composant contenant le métal  $Me^{z+}$ .

$$Me^{z^+} + zL^- \rightleftharpoons MeL_z \qquad pK_1$$
 (A-2)

## **1.3 OXYDO-REDUCTION**

La modélisation des réactions d'oxydo-réduction nécessite l'emploi d'un composant, ou d'un jeu de composant permettant de prendre en compte les échanges d'électrons. Plusieurs approches sont possibles :

- Introduire l'électron  $e^{-}$  dans le jeu des composants. Il s'agira alors d'un composant fictif, n'apparaissant pas dans la liste des espèces décrivant le système.
- Utiliser l'oxygène  $O_2$  comme donneur d'électron. Il s'agit alors de l'utilisation du couple oxydo-réducteur  $O_2 / H_2O$ . L'eau n'apparaît pas dans la liste des composants.
Introduire dans le choix des composants un même atome à des degrés d'oxydation différents. L'ensemble des réactions d'oxydoréduction du système sera alors décrit par rapport à ce couple de référence.

# **1.4 VALIDATION**

Le calcul du diagramme potentiel-pH (pe-pH) du fer permet de mettre à l'épreuve tous les aspects de la chimie en solution : réactions acido-basiques, complexation, oxydo-réduction et précipitation-dissolution. Les réactions acide-base sont modélisées à l'aide du composant  $H^+$ . Les réactions d'oxydo-réduction sont modélisées à l'aide du composant  $e^-$ , qui n'apparaît pas dans les composants.

	$H^{\!+}$	e	HCO3 <sup>-</sup>	$Fe^{2+}$	Log(K)
$H^{+}$	1				0
OH					-14
$H_2CO_3$	1		1		6.3
$HCO_3^-$			1		0
$CO_{3}^{2}$	-1		1		-10.3
$Fe^{2+}$				1	0
$Fe^{3+}$		-1		1	-13
$FeOH^{2+}$	-1	-1		1	-15.2
$Fe(OH)_4$	-4	-1		1	-34.6
Fe(s)		2		1	-14.9
$FeCO_3(s)$	-1		1	1	0.2
$Fe(OH)_2(s)$	-2			1	-13.3
$Fe(OH)_3(s)$	-3	-1		1	-16.5
Total	pH	pE	10-3	10-5	

Tableau A-5 : Tableau des équilibres pour le diagramme pe-pH du fer

Le calcul point par point (pH-pe) de l'équilibre thermodynamique du système chimique décrit dans le Tableau A-5 permet d'associer à chaque point (pH-pe) l'espèce chimique dominante. Ces calculs sont effectués avec un pas de 0,1 unité log en potentiel et en pH et donnent la Figure A-1.

Figure A-1 : Diagramme potentiel-pH du fer



# **1.5 CORRECTION D'ACTIVITE**

### **1.5.1 PRESENTATION**

Pour une solution idéale, concentrations et activités sont égales. Cependant, comme une solution tend vers l'idéalité lorsque les concentrations tendent vers zéros, il peut être nécessaire de faire une différence entre concentration et activité si les concentrations deviennent importantes. En notant  $\gamma_i$  le coefficient d'activité de l'espèce  $C_i$ , on a :

$$\{C_i\} = \gamma_i \cdot \frac{[C_i]}{[C^\circ]} \tag{A-3}$$

avec  $[C^{\circ}] = 1 \text{ mol.}I^{-1}$  la concentration de référence. Le paramètre clef de ces relations est la force ionique de la solution, I qui se calcule ainsi :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} z_i^2 \cdot [C_i] \tag{A-4}$$

avec  $z_i$  la charge de l'ion  $C_i$ . Plusieurs relations ont été obtenues à partir de différents modèles afin de calculer les coefficients d'activité. SPECY offre le choix entre les modèles de la solution idéale, de Davies, de Debye-Hückel et de Guentelberg.

#### 1.5.1.1 MODELE DE DAVIES

Avec le modèle de Davies le calcul des coefficients d'activité est effectué de la façon suivante :

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \cdot I\right) \qquad I < 0.5$$
(A-5)

avec  $A = 1.82 \times 10^6 \cdot (\varepsilon \cdot T)^{-3/2}$ , *T* étant la température et  $\varepsilon$  la perméabilité diélectrique de l'eau, et  $0.2 \le B \le 0.3$  (Morel, 1983). Comme précisé dans la relation (A-5), le modèle de Davies n'est applicable que si la force ionique de la solution est inférieure à 0.5. Par défaut, SPECY propose B = 0.24 (Sigg *et al.*, 2000).

#### 1.5.1.2 Modele de Debye-Hückel

Le modèle de Debye-Hûckel (Stumm et Morgan, 1996) propose la relation (A-6) pour le calcul des coefficients d'activité :

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \qquad I < 0.1$$
(A-6)

avec  $B = 50.3 \cdot (\varepsilon \cdot T)^{-1/2}$  et *a* le diamètre de l'ion solvaté en Angström. Cette relation n'est valable que pour une force ionique inférieure à 0,1.

#### 1.5.1.3 MODELE DE GÜNTELBERG

Le modèle de Güntelberg propose la relation (A-7), nécessaire dans le cas des solutions à plusieurs électrolytes.

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \qquad I < 0.1$$
(A-7)

#### **1.5.2 VALIDATION**

La validation de SPECY pour la correction d'activité est réalisée par le calcul des coefficients d'activité pour différents ions, avec chaque modèle, et en faisant varier la force ionique. La Figure A-2 donne l'évolution des coefficients d'activité en fonction de la force ionique. Les résultats proposés par SPECY sont identiques à ceux publiés par Stumm et Morgan (1996).



Figure A-2 : Evolution du coefficient d'activité suivant la force ionique pour différent modèles.

#### **1.5.3 MISE EN PLACE DES CALCULS**

La relation entre concentration et activité est identique pour les espèces et les composants en phase aqueuse :

$$\{C_i\} = \gamma_i \cdot [C_i] \quad \text{et } \{X_j\} = \gamma_j \cdot [X_j] \tag{A-8}$$

La loi d'action de masse s'exprime habituellement en fonction des activités. Les variables choisies pour SPECY étant les concentrations, la relation (A-8) est injectée dans la loi d'action de masse pour obtenir une formulation en concentration :

$$\begin{bmatrix} C_i \end{bmatrix} = \frac{1}{\gamma_i} K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_x} \left( \frac{\begin{bmatrix} X_j \end{bmatrix}}{\gamma_j} \right)^{a_{i,j}}$$
(A-9)

La fonction objectif correspond au système non linéaire de conservation de matière :

$$Y_{j} = -\left[T_{j}\right] + \sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,j} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_{i}} K_{i} \cdot \prod_{k=1}^{N_{x}} \left(\frac{[X_{k}]}{\gamma_{k}}\right)^{a_{i,k}}\right)$$
(A-10)

Lors de la résolution itérative, soit par Fractions Continues Positives, soit par Newton-Raphson, les coefficients d'activités sont calculés au début de chaque itération et supposés invariables au cours de chaque itérations.

Dans le cas d'une résolution par la méthode de Newton-Raphson, le calcul de la matrice Jacobienne du système est défini par la relation (A-11). Comme le montre la relation (A-14), la prise en compte des coefficients d'activité ne nécessite pas de modifications par rapport à une solution idéale.

$$Z_{j,k} = \frac{\partial Y_j}{\partial [X_k]} = \frac{\partial}{\partial [X_k]} \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{\gamma_i} K_i \cdot \prod_{m=1}^{N_x} \left( \frac{[X_m]}{\gamma_m} \right)^{a_{i,m}} \right)$$
(A-11)

$$Z_{j,k} = \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot a_{i,k} \cdot \left( \frac{1}{\gamma_i} K_i \cdot \prod_{\substack{m=1\\m \neq k}}^{N_x} \left( \frac{[X_m]}{\gamma_m} \right)^{a_{i,m}} \cdot \left( \frac{1}{\gamma_k} \right)^{a_{i,k}} [X_k]^{a_{i,k}-1} \right)$$
(A-12)

$$Z_{j,k} = \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot a_{i,k} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_i} K_i \cdot \prod_{m=1}^{N_x} \left(\frac{[X_m]}{\gamma_m}\right)^{a_{i,m}} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_k}\right)^{a_{i,k}} [X_k]^{-1}\right)$$
(A-13)

$$Z_{j,k} = \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot a_{i,k} \cdot \frac{[C_i]}{[X_k]}$$
(A-14)

# CHIMIE AUX INTERFACES LIQUIDE-SOLIDE

# **2.1 LES PHENOMENES DE COMPLEXATION DE SURFACE**

### **2.1.1 PRESENTATION**

#### 2.1.1.1 ASPECTS THEORIQUES

Les phénomènes de complexation de surface ont été largement étudiés (Dzombak et Morel, *1990*, ,(Davis et Kent, *1990*, Stumm, *1992*, Lützenkirchen *1996*). Le modèle de complexation de surface représente un phénomène qui a lieu à l'interface entre une solution liquide et un solide, par exemple un oxyde. Nous noterons cette surface  $\equiv S - OH$ , le  $\equiv S -$  représentant l'atome métallique formant l'oxyde, cet atome étant rattaché à l'ensemble du cristal (voir Figure A-3). On parle de complexation de surface lorsqu'il y a formation de liaison entre l'ion sorbé et la surface, avec élimination d'une molécule d'eau. La surface peut alors être chargée électriquement (selon le pH de la solution) alors que la solution aqueuse respecte le principe d'électroneutralité. Il faut alors tenir compte de l'action de ce potentiel électrique lors de l'écriture des équilibres thermochimiques (Sigg *et al., 2000*).





Ces surfaces d'oxydes métalliques se comportent comme des espèces amphotères en présence d'eau. En effet, les atomes métalliques de la couche de surface ne sont pas complètement coordonnés, et vont donc former des liaisons avec l'oxygène de l'eau pour saturer leur couche électronique externe (voir Figure A-4). Par rupture ou formation de liaisons oxygènehydrogène, la surface va alors prendre un caractère acide ou basique selon le pH du milieu (voir Figure A-5).



Figure A-4 : Formation de complexe entre la surface et les molécules d'eau (Sigg et al., 2000)



Figure A-5 : Formation de groupes OH après dissociation des proton, recouvrant la surface (Sigg *et al.*, 2000)

Le caractère amphotère de la surface s'exprime donc de la manière suivante : Caractère acide :

$$\equiv S - OH + H^{+} \rightleftharpoons S - OH_{2}^{+} \qquad K_{1} = \frac{\left\{ \equiv S - OH \right\} \cdot \left\{ H^{+} \right\}}{\left\{ \equiv S - OH_{2}^{+} \right\}}$$
(A-15)

Caractère basique :

$$\equiv S - O^{-} + H^{+} \rightleftharpoons \equiv S - OH \quad K_{2} = \frac{\{\equiv S - OH\}}{\{\equiv S - O^{-}\} \cdot \{H^{+}\}}$$
(A-16)

Dans le cas de la complexation de surface d'un cation divalent et de la formation d'un complexe de surface monodentate, nous pouvons alors écrire, par exemple, l'équilibre chimique suivant :

$$\equiv S - OH + M^{2+} \rightleftharpoons S - OM^{+} + H^{+} \qquad K = \frac{\left\{ \equiv S - OM^{+} \right\} \cdot \left\{ H^{+} \right\}}{\left\{ \equiv S - OH \right\} \cdot \left\{ M^{2+} \right\}}$$
(A-17)

La constante d'équilibre K est relative à l'adsorption du cation  $M^{2+}$  par la surface. La valeur de cette constante est fonction de la charge électrique de la surface. L'énergie à fournir pour approcher un cation d'une surface chargée négativement sera plus faible que pour l'approcher d'une surface chargée positivement. La théorie thermodynamique nous donne les relations suivantes (Dzombak et Morel 1990) :

On notera :

$\Delta G$	l'enthalpie libre.
Ζ	la charge de la surface (différence de charge entre l'état de référence et
	l'état final de la surface).
Ψ	le potentiel de surface.
F	la constante de Faraday, $F = 96487 \text{ C.mol}^{-1}$

L'enthalpie libre de la réaction d'adsorption est égale à la somme de l'enthalpie libre d'adsorption sur la surface à charge nulle et de l'enthalpie nécessaire à vaincre la barrière électrostatique :

$$\Delta G_{adsorption} = \Delta G_{intrinsèqu e} + \Delta G_{\acute{e}lectrique}$$
(A-18)

avec :

$$\Delta G_{adsorption} = -2.3 \cdot RT^{\circ} \cdot \log K \tag{A-19}$$

pour l'énergie libre d'adsorption sur la surface à charge nulle :

$$\Delta G_{intrinsèqu\ e} = -2.3 \cdot RT^{\circ} \cdot \log K_{intr}$$
(A-20)

et pour l'énergie nécessaire à vaincre la barrière électrostatique :

$$\Delta G_{\acute{e}lectrique} = z \cdot F \cdot \Psi \tag{A-21}$$

 $K_{intr}$  étant connu et indépendant de la charge de surface, nous pouvons calculer, pour tout potentiel, la constante d'équilibre K:

$$K = K_{intr} \cdot e^{-\frac{zF}{RT^{\circ}}} \Psi$$
(A-22)

Cependant, comme le potentiel de surface  $\Psi$  n'est pas directement accessible, il est nécessaire de le calculer à partir de modèles reliant le potentiel  $\Psi$  à la charge de surface  $\sigma$  qui, elle, est accessible expérimentalement. D'autre part, il faut également tenir compte de la conservation des sites de surface, c'est à dire, en notant  $[T_j]$  la concentration en sites de surface et  $[C_i]$  la concentration en l'espèce  $C_i$  sorbée sur la surface :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_i \end{bmatrix}$$
(A-23)

La charge de surface est calculée en fonction de la surface spécifique du solide  $S_j$ , de la concentration en solide j,  $M_j$  et de la concentration de charges fixées sur la surface [ $T_{\Psi}$ ]. En notant  $z_i$  la charge de l'espèce sorbée  $C_i$  nous pouvons écrire :

$$\begin{bmatrix} T \Psi^{C dM} \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{N^{c}} z_{i} \cdot \begin{bmatrix} C_{i} \end{bmatrix}$$
(A-24)

Et

$$\sigma = \left[ T_{\Psi}^{elec} \right] \cdot \frac{F}{S_j \cdot M_j} \tag{A-25}$$

Les notations en exposant *elec* et CdM sont nécessaires pour la suite de l'étude. *elec* indique la provenance électrostatique de l'équation, alors que CdM met en évidence la relation avec la conservation de la matière.

#### 2.1.1.2 LE MODELE A CAPACITE CONSTANTE (CCM)

Le modèle CCM (Constant Capacity Model) représente la région interfaciale, définie par la zone comprise entre le plan de l'interface, où se situent tous les ions adsorbés, et le plan à partir duquel la solution est électrostatiquement neutre, comme dans le cas d'un condensateur plan (Sigg *et al., 2000*). Dans ce plan, le potentiel  $\Psi$  diminue linéairement pour s'annuler loin de la surface. Les équations qui régissent alors l'adsorption sont les suivantes (Nous notons Cap la capacitance du condensateur).

$$\sigma = Cap \Psi \tag{A-26}$$

Ce modèle est simple, et efficace dans le cas d'un système à force ionique imposée. Cependant, il est inutilisable pour des systèmes plus libres car la capacitance est mesurée en laboratoire pour une force ionique I donnée, et n'est pas, à l'heure actuelle, calculable en fonction de I.

#### 2.1.1.3 LE MODELE A COUCHE DIFFUSE (DLM)

Pour décrire la répartition des ions à proximité de la surface, la théorie de Gouy-Chapman tient compte à la fois des forces électrostatiques et de l'agitation thermique. Le potentiel  $\psi$  diminue de façon exponentielle lorsque l'on s'éloigne de la surface (Dzombak et Morel, *1990*). La relation de Poisson-Boltzmann permet de relier  $\sigma$  à  $\Psi$ :

$$\sigma = \left(8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I\right)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{Z_{el} \cdot F \cdot \Psi}{2 \cdot RT^{\circ}}\right)$$
(A-27)

Le modèle DLM (Diffuse Layer Model) est plus complexe que le modèle à capacité constante. Il permet de prendre en compte l'influence de la force ionique de la solution. Il présente néanmoins certaines limitations.  $Z_{el}$  est la charge du sel de fond, et on voit donc que l'indépendance de ce modèle vis à vis de la force ionique de la solution n'est pas totale. En effet, pour que ce modèle soit applicable, il faut imposer la force ionique de la solution avec un sel de fond donné.

#### 2.1.1.4 MODELE BASIC STERN (BSM)

Le modèle BSM (Basic Stern Model ) est une combinaison des deux modèles précédents. Le potentiel varie selon le modèle à capacité constante à proximité de la surface, et selon le modèle couche diffuse loin de la surface. Ce modèle fait donc appel à deux potentiels :

$$\sigma_{0} = Cap \cdot (\Psi_{0} - \Psi_{1})$$

$$\sigma_{1} = Cap \cdot (\Psi_{1} - \Psi_{0}) + (8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{Z_{el} \cdot F \cdot \Psi_{1}}{2 \cdot RT^{\circ}}\right)$$
(A-28)

#### 2.1.1.5 MODELE TRIPLE COUCHE (TLM)

Le modèle TLM (Triple Layer Model) est formé de la combinaison de deux couches à capacité constante et d'une couche diffuse. On doit alors faire appel à trois potentiels :

$$\sigma_{0} = Cap_{0} \cdot (\Psi_{0} - \Psi_{1})$$

$$\sigma_{1} = Cap_{0} \cdot (\Psi_{1} - \Psi_{0}) + Cap_{1} \cdot (\Psi_{1} - \Psi_{2})$$

$$\sigma_{2} = Cap \cdot (\Psi_{2} - \Psi_{1}) + (8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{Z_{el} \cdot F \cdot \Psi_{2}}{2 \cdot RT^{\circ}}\right)$$
(A-29)

# 2.1.2 MODELISATION DES PHENOMENES DE COMPLEXATION DE SURFACE

#### 2.1.2.1 SCHEMA GENERAL

Rappelons premièrement les équations qui modélisent les phénomènes de complexation de surface. Suivant le modèle utilisé, la relation (A-30) sera différente :

$$\equiv S - OH + M^{2+} \iff S - OM^{+} + H^{+} \quad K = \frac{\left\{ \equiv S - OM^{+} \right\} \cdot \left\{ H^{+} \right\}}{\left\{ \equiv S - OH \right\} \cdot \left\{ M^{2+} \right\}}$$
(A-17)

$$K = K_{intr} \cdot e^{-\frac{zF}{RT^{\circ}} \cdot \Psi}$$
(A-22)

$$\left[T_{\Psi}^{CdM}\right] = \sum_{i} z_{i} \cdot [C_{i}]$$
(A-24)

$$\sigma = \begin{bmatrix} T_{\Psi}^{elec} \end{bmatrix} \cdot \frac{F}{S_{j} \cdot M_{j}}$$
(A-25)

$$\sigma = f(\Psi) \tag{A-30}$$

Les réactions de complexation de surface peuvent être écrites sous forme de Tableau des équilibres comme les réactions de complexation en phase liquide (Westall, *1979*). Mais cette modélisation n'est possible que par l'ajout d'un (ou plusieurs) composants supplémentaires par type de site de surface :  $X_{\Psi}$ , avec :

$$[X_{\Psi}] = \exp\left(-\frac{F}{RT^{\circ}} \cdot \Psi\right)$$
(A-31)

A partir de la relation (A-31), il est possible de reformuler la relation (A-25) pour exprimer la concentration de charges fixées sur la surface [ $T_{\Psi}$ ] en fonction du composant électrostatique.

$$\begin{bmatrix} T \Psi^{elec} \end{bmatrix} = \frac{S_j \cdot M_j}{F} \cdot f\left(-\frac{RT \circ}{F} \ln\left[X \Psi\right]\right)$$
(A-32)

Ceci entraîne des modifications dans l'évaluation du critère de convergence, ainsi que dans le calcul du Jacobien, mais la méthode de résolution est identique à celle utilisée pour les réactions en phase aqueuse. Ces modifications sont fonction du modèle utilisé. Nous allons donc présenter le calcul de chaque modèle de complexation de surface.

Pour la matrice stœchiométrique (voir Tableau A-6), la colonne relative au composant électrostatique est formée de la façon suivante :

-  $b_{i,\Psi} = a_{i,\Psi} = z_i$  si l'espèce est adsorbée par la surface à laquelle est liée le composant électrostatique.

-  $b_{i,\Psi} = a_{i,\Psi} = 0$  sinon.

Tableau A-6 : Tableau des équilibre pour la complexation de surface

	$H^{^+}$	$M^{2+}$	≡S-OH	$X_{\Psi}$	Constante d'équilibre
$H^+$	1	0	0	0	1
$M^{2+}$	0	1	0	0	1
$OH^{-}$	-1	0	0	0	$10^{-14}$
$\equiv S-OH$	0	0	1	0	1
$\equiv S - O^{-}$	-1	0	1	-1	$K_1$
$\equiv S-OH_2^+$	1	0	1	1	$K_2$
$\equiv S-OM^+$	-1	1	1	1	$K_3$
[T]	$[T_H]$	$[T_M]$	$[T_S]$	$[T_{\Psi}]$	

Ainsi, la loi d'action de masse écrite sous la forme (1.2-12) permet de prendre en compte les termes électrostatiques dans la constante d'équilibre :

$$\{C_i\} = K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_x} \{X_j\}^{a_{i,j}}$$
(1.2-12)

L'introduction du composant électrostatique permet d'écrire :

$$\{C_i\} = K_i \cdot \prod_{\substack{j=1\\ j \neq \Psi}}^{Nx} \{X_j\}^{a_{i,j}} \cdot \{X_\Psi\}^{a_{i,\Psi}}$$
(A-33)

Comme on a  $a_{i,\Psi} = z_i$ , l'équation (A-33) peut être réécrite pour mettre en évidence la constante d'équilibre présentée en (A-22).

$$\{C_i\} = K_i \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F}{R\tau}\Psi\right) \cdot \prod_{\substack{j=1\\j \neq \Psi}}^{Nx} \{X_j\}^{a_{i,j}}$$
(A-34)

Le principe de la « conservation de la matière » pour le composant électrostatique, qui est plutôt une équation de conservation des charges, consiste à égaliser le nombre de charges à la surface calculé par les équations électrostatiques (données par le modèle utilisé) et le nombre de charges à la surface calculé par les équations de conservation de la matière. Il faut donc qu'à l'équilibre la somme des charges calculée par conservation des charges,  $\begin{bmatrix} T \\ \Psi \end{bmatrix}$  (A-24), soit égale à la somme des charges calculée par les équations électrostatiques,  $\begin{bmatrix} T \\ \Psi \end{bmatrix}$  (A-25). La fonction objectif est alors définie pour les composants électrostatiques :

$$Y_{\Psi} = -\left[T_{\Psi}^{\acute{e}lec}\right] + \sum_{i} b_{i,\Psi} \cdot [C_{i}]$$
(A-35)

De même, le calcul du Jacobien  $\mathbf{Z}$  est modifié suivant le type de modèle de complexation de surface utilisé :

$$Z_{\Psi,\Psi} = -\frac{\partial [T_{\Psi}]}{\partial [X_{\Psi}]} + \sum_{i=1}^{N_c} \left( b_{i,\Psi} \cdot a_{i,\Psi} \cdot \frac{[C_i]}{[X_{\Psi}]} \right)$$
(A-36)

$$Z_{\Psi,\Psi} = -\frac{S_j \cdot M_j}{F^2} \cdot RT^\circ \cdot \frac{\partial f(\ln[X_{\Psi}])}{\partial [X_{\Psi}]} + \sum_{i=1}^{Nc} \left( b_{i,\Psi} \cdot a_{i,\Psi} \cdot \frac{[C_i]}{[X_{\Psi}]} \right)$$
(A-37)

#### 2.1.2.2 LE MODELE A CAPACITE CONSTANTE

On utilise le modèle de capacité constante (A-26) pour calculer la valeur de  $[T_{\psi}^{elec}]$  par la relation (A-32), à chaque itération, en fonction de la valeur de  $[X_{\psi}]$ :

$$\left[T_{\Psi}^{elec}\right] = -RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \ln[X_{\Psi}]$$
(A-38)

On a alors, pour le calcul des termes électrostatiques du Jacobien :

$$Z_{\Psi,\Psi} = RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_j \cdot M_j}{F^2} \cdot \frac{1}{[X_{\Psi}]} + \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,\Psi} \cdot a_{i,\Psi} \cdot \frac{[C_i]}{[X_{\Psi}]}$$
(A-39)

#### 2.1.2.3 LE MODELE A COUCHE DIFFUSE

Le calcul de  $[T_{\psi}^{elec}]$  par la relation (A-32), à chaque itération, en fonction de la valeur de  $[X_{\psi}]$  se fait à l'aide de l'équation (A-27) :

$$\left[T_{\Psi}^{elec}\right] = \frac{S_j \cdot M_j}{2F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} \cdot \left( \left[X_{\Psi}\right]^{-\frac{Z_{el}}{2}} - \left[X_{\Psi}\right]^{\frac{Z_{el}}{2}} \right)$$
(A-40)

Les termes électrostatiques du Jacobien se calculent alors ainsi :

$$Z_{\Psi,\Psi} = \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,\Psi} \cdot a_{i,\Psi} \cdot \frac{[C_i]}{[X_{\Psi}]} - \frac{z_{el} \cdot S_j \cdot M_j}{4F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} \cdot \frac{[X_{\Psi}]^{-\frac{Z_{el}}{2}} + [X_{\Psi}]^{\frac{Z_{el}}{2}}}{[X_{\Psi}]}$$
(A-41)

#### 2.1.2.4 MODELE BASIC STERN

Ce modèle nécessite la mise en place de deux composants électrostatiques  $[X_{\Psi_0}]$  et  $[X_{\Psi_1}]$ , dont les concentrations totales sont calculées par la relation (A-32) à l'aide de l'équation (A-28):

$$\left[X_{\Psi_0}\right] = \exp\left(-\frac{F\Psi_0}{R\tau}\right) \text{ et } \left[X_{\Psi_1}\right] = \exp\left(-\frac{F\Psi_1}{R\tau}\right)$$
(A-42)

$$\begin{bmatrix} T_{\Psi_{0}}^{elec} \end{bmatrix} = -RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \left( \ln \left[ X_{\Psi_{0}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] \right)$$

$$\begin{bmatrix} T_{\Psi_{1}}^{elec} \end{bmatrix} = -RT^{\circ} \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \left( \ln \left[ X_{\Psi_{0}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] \right)$$

$$+ \frac{S_{j} \cdot M_{j}}{2F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I} \cdot \left( \left[ X_{\Psi_{1}} \right] - \frac{Z_{el}}{2} - \left[ X_{\Psi_{1}} \right] \frac{Z_{el}}{2} \right)$$
(A-43)

On a alors, pour le calcul des termes électrostatiques du Jacobien :

$$Z_{\Psi_{0},\Psi_{0}} = \sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,\Psi_{0}} \cdot a_{i,\Psi_{0}} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X_{\Psi_{0}}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X_{\Psi_{0}}]}$$

$$Z_{\Psi_{0},\Psi_{1}} = \sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,\Psi_{0}} \cdot a_{i,\Psi_{1}} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X_{\Psi_{1}}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X_{\Psi_{1}}]}$$

$$Z_{\Psi_{1},\Psi_{0}} = \sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,\Psi_{1}} \cdot a_{i,\Psi_{0}} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X_{\Psi_{0}}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X_{\Psi_{0}}]}$$

$$Z_{\Psi_{1},\Psi_{1}} = \sum_{i=1}^{N_{c}} b_{i,\Psi_{1}} \cdot a_{i,\Psi_{1}} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X_{\Psi_{1}}]} + RT^{\circ} \frac{Cap \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \frac{1}{[X_{\Psi_{1}}]}$$

$$+ \frac{z_{el} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{4F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I} \cdot \frac{[X_{\Psi_{1}}]^{\frac{Z_{el}}{2}} + [X_{\Psi_{1}}]^{\frac{Z_{el}}{2}}}{[X_{\Psi_{1}}]}$$

#### 2.1.2.5 MODELE TRIPLE COUCHE

Il s'agit de deux couches à capacité constante combinées à une couche diffuse. On doit alors faire appel à trois potentiels  $[X_{\Psi_0}]$ ,  $[X_{\Psi_1}]$  et  $[X_{\Psi_2}]$ . Les concentrations totales électrostatiques sont calculée par la relation (A-32) à l'aide de l'équation (A-29) :

$$\begin{split} \left[ X_{\Psi_{0}} \right] &= \exp\left(-\frac{F\Psi_{0}}{RT^{\circ}}\right) \quad \left[ X_{\Psi_{1}} \right] = \exp\left(-\frac{F\Psi_{1}}{RT^{\circ}}\right) \text{ et } \left[ X_{\Psi_{2}} \right] = \exp\left(-\frac{F\Psi_{2}}{RT^{\circ}}\right) \end{split} \tag{A-45} \\ \left[ T_{\Psi_{0}}^{elec} \right] &= -RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{0} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \left( \ln \left[ X_{\Psi_{0}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] \right) \\ \left[ T_{\Psi_{1}}^{elec} \right] &= -RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \left( \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{2}} \right] \right) \\ &- RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \left( \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{2}} \right] \right) \\ \left[ T_{\Psi_{2}}^{elec} \right] &= -RT^{\circ} \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \left( \ln \left[ X_{\Psi_{2}} \right] - \ln \left[ X_{\Psi_{1}} \right] \right) \\ &+ \frac{S_{j} \cdot M_{j}}{2F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I} \cdot \left( \left[ X_{\Psi_{2}} \right] - \left[ X_{\Psi_{2}} \right] \frac{Z_{el}}{2} \right) \end{split}$$

On a alors, pour le calcul des termes électrostatiques du Jacobien :

$$\begin{split} Z\Psi_{0}\Psi_{0} &= \sum_{i=1}^{Nc} B_{i}\Psi_{0} \cdot a_{i}\Psi_{0} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{0}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{0} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{0}]} \\ Z\Psi_{0}\Psi_{1} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{0} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{0} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{1}\Psi_{0} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{0} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{0}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{0} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{0}]} \\ Z\Psi_{0}\Psi_{2} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{0} \cdot a_{i}\Psi_{21} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{2}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{0} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{0} \cdot a_{i}\Psi_{21} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{0}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{0} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{0}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{(Cap_{0} + Cap_{1}) \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{1}\Psi_{1} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{1}\Psi_{2} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{2} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{2}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{1} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{2} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} - RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{2} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{2} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{1}]} \\ Z\Psi_{2}\Psi_{2}\Psi_{2} &= \sum_{i=1}^{Nc} b_{i}\Psi_{1} \cdot a_{i}\Psi_{1} \cdot \frac{[C_{i}]}{[X\Psi_{1}]} + RT^{\circ} \cdot \frac{Cap_{1} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{F^{2}} \cdot \frac{1}{[X\Psi_{2}]} \\ &+ \frac{Z_{el} \cdot S_{j} \cdot M_{j}}{4F} \cdot \sqrt{8 \cdot RT^{\circ} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{0} \cdot I} \cdot \frac{[X\Psi_{2}]^{\frac{Z_{el}}{2}} + [X\Psi_{2}]^{\frac{Z_{el}}{2}} \\ \end{bmatrix}$$

## **2.1.3 VALIDATION DU CODE DE CALCUL**

Le test de validation est basé sur les travaux de Westall et Hohl (1980). Il s'agit d'une comparaison entre les modèles de complexation de surface. La surface spécifique  $S_j = 129$  m<sup>2</sup>/g et la concentration massique  $M_j = 8.174$  g/l. On effectue 100 calculs en faisant varier le pH par pas constants de pH = 10 à 4.

#### 2.1.3.1 MODELE CAPACITE CONSTANTE

On donne la capacité  $Cap = 1.06 \text{ F/m}^2$ .

	$H^+$	$Na^+$	$\overline{ClO_4}$	≡ <i>S</i> - <i>O</i> H	$X_{\psi}$	$\log(K)$
$H^{+}$	1	0	0	0	0	0
OH	-1	0	0	0	0	-14
$Na^+$	0	1	0	0	0	0
$ClO_4^-$	0	0	1	0	0	0
$\equiv S-OH$	0	0	0	1	0	0
$\equiv S - O^{-}$	-1	0	0	1	-1	-9.24
$\equiv S-OH_2^+$	1	0	0	1	1	7.4
$T_{j}$ (M)		0.1	0.1	1.12 10-3	$\overline{T}_{\psi}$	

Tableau A-7 : Tableau des équilibres pour le test du modèle CCM.

#### 2.1.3.2 MODELE COUCHE DIFFUSE

On donne la capacité  $Cap = 1.06 \text{ F/m}^2$ .

Tableau A-8 : Tableau des équilibres pour le test du modèle DLM.

	$H^+$	$Na^+$	$ClO_4^-$	≡S-OH	$X_{\psi}$	$\log(K)$
$H^{\!+}$	1	0	0	0	0	0
OH	-1	0	0	0	0	-14
$Na^+$	0	1	0	0	0	0
$ClO_4^-$	0	0	1	0	0	0
$\equiv S-OH$	0	0	0	1	0	0
$\equiv S - O^{-}$	-1	0	0	1	-1	-8.98
$\equiv S-OH_2^+$	1	0	0	1	1	7.66
$T_j$ (M)		0.1	0.1	1.046 10 <sup>-3</sup>	$T_{\psi}$	

#### **2.1.3.3** MODELE BASIC STERN $Cap = 2.4 \text{ F/m}^2$

	$H^{\!\scriptscriptstyle +}$	$Na^+$	$ClO_4^-$	<i>≡S-O</i> H	$X_{\psi 0}$	$X_{\psi 1}$	$\log(K)$
$H^{\scriptscriptstyle +}$	1	0	0	0	0	0	0
$OH^{-}$	-1	0	0	0	0	0	-14
$Na^+$	0	1	0	0	0	0	0
$ClO_4$	0	0	1	0	0	0	0
$\equiv S-OH$	0	0	0	1	0	0	0
$\equiv S - O^{-}$	-1	0	0	1	-1	0	-8.46
$\equiv S-OH_2^+$	1	0	0	1	1	0	8.16
$[T_j]$ (M)		0.1	0.1	1.087 10-3	$T_{\psi 0}$	$T_{\psi 1}$	

Tableau A-9 : Tableau des équilibres pour le test du modèle BSM.

#### 2.1.3.4 MODELE TRIPLE COUCHE

On donne  $Cap_0$ = 1,2 F/m<sup>2</sup> et  $Cap_1$ = 0,2 F/m<sup>2</sup>

Tableau A-10 : Tableau des équilibres	pour le test du modèle TLM.
---------------------------------------	-----------------------------

	$H^{\!+}$	$Na^+$	$ClO_4$	$\equiv S-OH$	$X_{\psi 0}$	$X_{\psi 1}$	$X_{\psi 2}$	$\log(K)$
$H^+$	1	0	0	0	0	0	0	0
OH	-1	0	0	0	0	0	0	-14
$Na^+$	0	1	0	0	0	0	0	0
$ClO_4^-$	0	0	1	0	0	0	0	0
$\equiv S-OH$	0	0	0	1	0	0	0	0
$\equiv S - O^{-}$	-1	0	0	1	-1	0	0	-9.31
$\equiv S-OH_2^+$	1	0	0	1	1	0	0	7.33
$\equiv S - O^{-} N a^{+}$	-1	1	0	1	-1	1	0	-8.31
$\equiv S - OH_2^+ ClO_4^-$	1	0	1	1	1	-1	0	8.33
$[T_j]$ (M)		0.1	0.1	1.079 10 <sup>-3</sup>	$[T_{\psi 0}]$	$[T_{\psi 1}]$	$[T_{\psi^2}]$	

#### 2.1.3.5 RESULTATS

On constate une très bonne concordance entre les résultats obtenus par SPECY (Figure A-6) et ceux présentés par Westall et Hohl (1980).



Figure A-6 : Validation des modèles de complexation de surface

### 2.1.4 SURFACES, SITES ET POTENTIELS

De nombreux codes de calcul permettent la prise en compte des phénomènes de complexation de surface. Cependant, la plupart de ces codes de calculs ne déterminent qu'un potentiel électrostatique sur l'ensemble du système chimique, ou ne prennent en compte qu'un seul site de sorption. Dans le cas de systèmes hétérogènes, ceci peut constituer un obstacle à la représentation des phénomènes. SPECY est conçu pour être beaucoup plus souple dans la gestion de ces phénomènes.

Tableau A-11 : Construction du tablea	au des équilibres	pour plusieurs	surfaces et p	lusieurs
	sites			

	Surface 1			Surface 2		
	$\equiv S_1 - OH$	$\equiv S_2 - OH$	$X_{\Psi 1}$	<i>≡</i> Σ- <i>OH</i>	$X_{\Psi 2}$	
Espèces						

Pour cela, on développe les concepts de *surfaces, sites* et *potentiels*. Un *site* est une espèce chimique ( $\equiv S_1$ -OH dans le Tableau A-11) permettant la sorption d'une ou plusieurs autres espèces. Une *surface* (*Surface* 1 dans le Tableau A-11) est un ensemble de *sites* ( $\equiv S_1$ -OH et  $\equiv S_2$ -OH) générant un *potentiel* ( $X_{\Psi_1}$ ) de surface unique. Ainsi, à chaque *surface*, SPECY associe un *potentiel* électrostatique intervenant lors de la sorption sur l'un des *sites* de la *surface*. Le nombre de surface n'est pas limité, ainsi que le nombre de site pour chaque surface. En revanche, dans sa version actuelle, SPECY impose le même modèle de complexation de surface pour toutes les surfaces.

## **2.2 ECHANGE D'IONS**

## **2.2.1 PRESENTATION**

Lorsqu'il y a échange entre un ion en solution et un ion fixé, on parle d'échange homovalent :

$$Mg^{2+} + \equiv SCa \leftrightarrow Ca^{2+} + \equiv SMg \tag{A-48}$$

La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K = \frac{\left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[\equiv SMg\right]}{\left[Mg^{2+}\right] \cdot \left[\equiv SCa\right]}$$
(A-49)

Avec [*CEC*] la capacité d'échange cationique du solide, [ $T_{Ca}$ ] et [ $T_{Mg}$ ] les quantités totales en calcium et en magnésium respectivement, on écrit la conservation de la matière :

$$\begin{bmatrix} CEC \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \equiv SCa \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \equiv SMg \end{bmatrix}$$
(A-50)  
$$\begin{bmatrix} T_{Ca} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \equiv SCa \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} T_{Mg} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Mg^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \equiv SMg \end{bmatrix}$$

On parle d'échange hétérovalent lorsque le nombre d'ion mis en jeu en solution est différent de celui mis en jeu sur la phase solide.

$$2Na^{+} + \equiv S_2 Ca \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 \equiv SNa \tag{A-51}$$

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{\left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[\equiv SNa\right]^2}{\left[Na^+\right]^2 \cdot \left[\equiv SCa\right]}$$
(A-52)

Avec  $[T_{Na}]$  la quantité totale en sodium, on écrit la conservation de la matière :

$$\begin{bmatrix} CEC \end{bmatrix} = 2 \cdot \begin{bmatrix} = S_2Ca \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} = SNa \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} T_{Ca} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} = S_2Ca \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} T_{Na} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Na^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} = SNa \end{bmatrix}$$
(A-53)

#### **2.2.2 MODELISATION**

Deux méthodes de modélisation sont envisageables pour les réactions d'échange d'ions.

#### 2.2.2.1 MODELISATION EXACTE

La modélisation *exacte* est réalisée en écrivant le tableau des équilibres (Tableau A-12) pour rendre compte des phénomènes de la façon la plus proche possible de la réalité.

	1	homovalent	6	
_				
	$a^{2+}$	<b>1</b> a 2+	 17	

Tableau A-12 : Tableau des équilibres pour la modélisation exacte de l'échange d'ions

	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	≡SCa	K
$Ca^{2+}$	1	0	0	1
$Mg^{2+}$	0	1	0	1
$\equiv SCa$	0	0	1	1
$\equiv SMg$	-1	1	1	K
$[T_j] (\mathbf{M})$	$[T_{Ca}] - [CEC]$	$[T_{Mg}]$	[CEC]	

On constate sur le Tableau A-12 que la quantité totale pour le composant  $Ca^{2+}$  peut être inférieure à 0. Dans ce cas, il faut s'assurer de la relation suivante :  $[[T_{Ca}] - [CEC]] < [T_{Mg}]$ , sinon, le système n'admet pas de solution physique. Une quantité totale en composant négative peut être à priori inquiétante lors de la modélisation du transport réactif. On pourrait en effet craindre l'apparition de problèmes lors du calcul du transport de cette quantité négative. Cette crainte est ici, grâce au schéma de modélisation choisi, sans objet. En effet, seules les quantités totales dissoutes en composants sont transportées. Or celles-ci sont toujours positives, même dans ce cas d'échange d'ions.

Dans le cas d'un échange divalent, la modélisation se fait de la façon suivante :

	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$\equiv S_2 C a$	K
$Ca^{2+}$	1			1
$Na^+$		1		1
$\equiv S_2Ca$			1	1
≡SNa	-1/2	1	1/2	$K^{1/2}$
$[T_j]$ (M)	$[T_{Ca}] - [CEC]$	$[T_{Na}]$	2 [ <i>CEC</i> ]	

Tableau A-13 : Tableau des équilibres pour la modélisation exacte de l'échange d'ions divalent.

#### 2.2.2.2 MODELIS ATION PAR COMPOSE FICTIF

Pour éviter les quantités totales négatives, un composé fictif est introduit : le site d'échange nu  $\equiv$ S. Ce composé n'apparaît pas dans les espèces, de même qu'il n'existe pas (de façon significative) dans la réalité. L'échange d'ion homovalent peut alors être décrit par le Tableau A-14 :

Tableau A-14 : Tableau des équilibres pour la modélisation par composé fictif de l'échange d'ions homovalent.

	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$\equiv S$	K
$Ca^{2+}$	1	0	0	1
$Mg^{2+}$	0	1	0	1
$\equiv SCa$	1	0	1	K <sub>Ca</sub>
$\equiv SMg$	0	1	1	$K_{Mg}$
$[T_j]$ (M)	$[T_{Ca}]$	$[T_{Mg}]$	[CEC]	

Le bilan de masse est respecté par cette représentation avec les quantités totales toutes positives. Le respect de la loi d'action de masse est assuré à la condition (A-54) :

$$K = \frac{K_{Mg}}{K_{Ca}} \tag{A-54}$$

L'activité du composé fictif  $\{\equiv S\}$ est une valeur purement mathématique. En effet, considérons l'expérience suivante : la surface  $\equiv S$  est initialement saturée en ions calcium, puis plongée dans de l'eau distillée. Comme il n'y a pas d'ions pour effectuer l'échange, la situation à l'équilibre est la suivante : la concentration en ions calcium est nulle,  $[Ca^{2+}] = 0$ , et toute la surface est saturée par du calcium  $[\equiv SCa] = CEC$ . La loi d'action de masse relative à cet équilibre s'écrit :

$$\left[\equiv SCa\right] = K_{Ca} \cdot \left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[\equiv S\right] \tag{A-55}$$

Mathématiquement, si la concentration en ion calcium est rigoureusement nulle, ce problème n'a pas de solution. Pratiquement, la résolution numérique du problème à  $\varepsilon$  près donnera une concentration en ions calcium très faible et une activité du composé fictif =S très grande.

$$\left[Ca^{2+}\right] = \varepsilon \text{ et } \left\{\equiv S\right\} = \frac{\left[CEC\right]}{K_{Ca} \cdot \varepsilon}$$
(A-56)

Tableau A-15 : Tableau des équilibres pour la modélisation par composé fictif de l'échange d'ions divalent.

	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$\equiv S$	K
$Ca^{2+}$	1	0	0	1
$Na^+$	0	1	0	1
$\equiv S_2Ca$	1	0	2	$K_{Ca}$
$\equiv SNa$	0	1	1	$K_{Na}$
$[T_j]$ (M)	$[T_{Ca}]$	$[T_{Na}]$	[CEC]	

# **2.3 REACTIONS DE PRECIPITATION-DISSOLUTION**

Les réactions de précipitation-dissolution présentent deux particularités qui rendent leur modélisation difficile. Ce sont des réactions à *seuil*. Dans le sens de la précipitation, tant que l'indice de saturation n'est pas atteint, aucune réaction ne se produit. Pour la dissolution, tant qu'il y a de la phase solide, l'indice de saturation est respecté dans la phase liquide. De plus, la précipitation d'une phase solide supplémentaire diminue la variance du système de 1, diminuant de 1 le nombre de grandeurs indépendantes nécessaires à sa description.

## **2.3.1 BILAN DES MODELES**

Deux approches ont été présentées pour modéliser les phénomènes de précipitationdissolution : (i) l'approche par changement de la base des composants et (ii) l'approche par ajout d'équation.

(*i*) La méthode par changement de la base des composants est proposée par Westall *et al.* (1976). Elle permet de modéliser les phénomènes de précipitation en plaçant le minéral qui précipite dans la base des composants. De cette façon, l'activité de ce minéral imposée égale à 1 est prise directement en compte dans les lois d'action de masse, ce qui diminue d'un degré le nombre d'inconnues du système. Cette approche est utilisée par plusieurs codes : CHESS (van der Lee, 1997), TRANQL (Cedreberg *et al.*, 1985).

(*ii*) En ajoutant la loi d'action de masse relative à la précipitation au système d'équations décrivant le système, le degré de liberté du système est diminué car le nombre d'inconnues reste inchangé. Cette approche est utilisée par les codes HYDROGEOCHEM (Yeh Tripathi, 1990), DSA (Shen et Nikolaidis, 1997), ou par Zysset *et al.*, (1994).

## **2.3.2 ASPECT THEORIQUE**

Si dans un système chimique, il y a formation de l'espèce précipitée  $Cp_i$ , on écrit alors l'équilibre chimique suivant, entre l'espèce précipitée  $Cp_i$  et les composants en phase aqueuse  $X_i$ :

$$\sum_{j=1}^{Nx} bp_{i,j} \cdot X_j \rightleftharpoons Cp_i$$
(A-57)

On peut alors écrire la Loi d'Action de Masse relative à cet équilibre, en notant  $Kp_i$  la constante d'équilibre, appelée produit de précipitation :

$$Kp_{i} = \frac{\{Cp_{i}\}}{\prod_{j=1}^{Nx} \{X_{j}\}^{ap_{i,j}}}$$
si  $Cp_{i}$  précipite (A-58)

Or, pour une phase solide pure, par convention, l'activité est égale à 1, d'où la forme définitive :

$$Kp_{i} = \frac{1}{\prod_{j=1}^{Nx} \{X_{j}\}^{ap_{i,j}}}$$
si  $Cp_{i}$  précipite (A-59)

Il faut noter que la quantité précipitée n'intervient pas dans la loi d'action de masse, et qu'il faut, pour la calculer, établir le bilan par conservation de la masse. De plus, cette relation n'est vraie que si le produit des activités est au moins égal au produit de solubilité. Sinon, il n'y a pas précipitation et les concentrations des composants sont alors indépendantes.

# 2.3.3 MODELISATION PAR CHANGEMENT DE BASE DES COMPOSANTS

S'il n'y a pas précipitation, la modélisation est aisée : il n'y a pas formation de l'espèce  $Cp_i$  et les composants  $X_j$  sont indépendants. S'il y a précipitation, la modélisation est un peu plus compliquée. Sans perte de généralité, nous allons en présenter le principe sur un exemple simple. Soit le système suivant :

	$X_{l}$	$X_2$	K
$C_1$	1	0	0
$C_2$	0	1	0
Ср	1	1	Кр
$[T_j]$	$[T_1]$	$[T_2]$	

Tableau A-16 : Tableau des équilibres de présentation des phénomènes de précipitation

La Loi d'Action de Masse (A-59) appliquée au système présenté ainsi donne :

$$1 = K_p \cdot \{X_1\} \cdot \{X_2\} \text{ si } C_p \text{ précipite}$$
(A-60)

Contrairement aux autres types de réaction, il n'est pas possible de relier la concentration (ou quantité précipitée) à l'activité de l'espèce concernée. Il n'est donc pas possible de poursuivre la résolution. En effet, le système est représenté par une base de composants de dimension Nx, alors que le degré de liberté est Nx-1, à cause de la présence du précipité.

Westall (1976) propose alors de modifier la base des composants et de réécrire le Tableau A-16 sous la forme suivante, où le composant  $X_p$  est l'espèce précipitée :

	$X_{I}$	$X_p$	К
$C_1$	1	0	0
$C_2$	-1	1	1 / Kp
Ср	0	1	0
$[T_j]$	$[T_{1}]$	$[T'_2]$	

En imposant  $\{X_p\} = 1$ , les Loi d'Action de Masse s'écrivent alors :

$\{C_1\} = \{X_1\}$	(A-61)
$\{C_2\} = \frac{1}{Kp} \cdot \frac{1}{\{X_1\}}$ si $Cp$ précipite	
$\{Cp\} = \{Xp\}$	

Il est alors possible d'écrire la Conservation de la Masse pour cette représentation du système, à l'équilibre.

$$[T'_{1}] = [C_{1}] - [C_{2}]$$

$$[T'_{2}] = [C_{2}] + [C_{p}]$$
(A-62)

Plus généralement, la fonction objectif pour un tel système s'écrit :

$$Y_{j} = -\left[T_{j}\right] + \sum_{\substack{i=1\\i\neq Cp}} b_{i,j} \cdot K_{i} \prod_{k} \left\{X_{k}\right\}^{a_{i,k}} + \sum_{i} bp_{i,j} \left[Xp_{i}\right]$$
(A-63)

La résolution du système formé des Nx équations (A-63) est alors menée comme précédemment. Il est donc possible de traiter les réactions de précipitation-dissolution de la même manière que celle utilisée pour les réactions de complexation, avec quelques modifications mineures (Activité fixée pour le précipité, et réarrangement de la Conservation de la Masse), mais sous la condition d'utiliser une base des composants appropriée.

Cette méthode permet de mettre en place une stabilisation du calcul de l'équilibre par la méthode de Newton-Raphson (Van der Lee, 1993). En effet, lors du changement de base, on choisira les composants de telle façon que les concentrations soient maximales.

En revanche, dans l'optique de la modélisation d'un système naturel, cette approche nécessite donc de modifier la base des composant, éventuellement pour chaque maille ou à chaque pas de temps. Cela impose alors de calculer de nouvelles matrices stoechiométriques et de nouvelles concentrations totales en composant.

## **2.3.4 MODELISATION PAR AJOUT D'EQUATION**

Cette méthode est utilisée par différents auteurs (Zysset *et al.* 1994, Yeh et Tripathi 1991). Elle permet la prise en compte des phénomènes de précipitation-dissolution sans modifier les matrices stoechiométriques. Pour cette raison, cette méthode de modélisation a été choisie pour SPECY. On souhaite donc modéliser l'équilibre thermodynamique du système présenté dans le Tableau A-16 sans modifier ce tableau. Les lois d'action de masse s'écrivent alors :

$$\{C_1\} = \{X_1\}$$

$$\{C_2\} = \{X_2\}$$
si *Cp* précipite
$$\{Cp\} = 1 = Kp\{X_1\}\{X_2\}$$
(A-64)

La relation (A-64) peut être généralisée à tout système et écrite sous la forme (A-65) :

$$\{C_i\} = K_i \cdot \prod_{j=1}^{N_x} \{X_j\}^{a_{i,j}} \quad \text{pour } i = 1, \dots Nc$$

$$1 = Kp_i \cdot \prod_{j=1}^{N_x} \{X_j\}^{ap_{i,j}} \quad \text{pour } i = 1, \dots NCp \text{ si } Cp \text{ précipite}$$
(A-65)

On définit alors, pour chaque minéral, l'indice de saturation  $SI_i$ :

$$SI_i = Kp_i \cdot \prod_{j=1}^{Nx} \left\{ X_j \right\}^{ap_{i,j}}$$
(A-66)

De même, pour le Tableau A-16, les loi de conservation s'écrivent :

$$[T_1] = [C_1] + [C_p]$$

$$[T_2] = [C_2] + [C_p]$$
(A-67)

La relation (A-67) peut être généralisée sous la forme :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^{Nc} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} C_i \end{bmatrix} + \sum_{i=1}^{NCp} b_{i,j} \cdot \begin{bmatrix} Cp_i \end{bmatrix}$$
(A-68)

Nous avons vu que la présence d'un espèce précipitée diminue de 1 la variance du système. Pour adapter le nombre d'inconnues à la variance, on peut soit diminuer le nombre de composants de bases (Westall 1976), soit rajouter une équation. Ainsi, aux Nx fonctions objectifs (A-69) à annuler en l'absence de précipité ayant pour inconnues les concentrations en composant  $[X_j]$  et les concentrations en précipités  $[Cp_i]$ , on rajoute NCp fonctions objectifs (A-70) ayant pour inconnues les concentrations en composants  $[X_i]$  :

$$Y_{j} = -\left[T_{j}\right] + \sum_{i=1}^{Nc} b_{i, j} \cdot \frac{K_{i}}{\gamma_{i}} \prod_{k=1}^{Nx} \left(\gamma_{k} \left[X_{k}\right]\right)^{a_{i,k}} + \sum_{i=1}^{NCp} bp_{i, j} \cdot \left[Cp_{i}\right] \text{ avec } j = 1, ...Nx$$

$$Yp_{i} = -1 + Kp_{i} \cdot \prod_{k=1}^{Nx} \left(\gamma_{k} \left[X_{k}\right]\right)^{ap_{i,k}} \text{ si } Cp_{i} \text{ précipite}$$

$$A-69$$

$$Yp_{i} = 0 \qquad \text{si } Cp_{i} \text{ ne précipite pas}$$

$$(A-69)$$

La résolution par la méthode de Newton-Raphson porte sur les (Nx + NCp) fonctions objectifs **Y** et **Yp** dépendantes des variables **X** et **Cp**. Le pas d'avancement de la méthode porte sur ces deux variables. On note  $\Delta X$  et  $\Delta Cp$  le pas d'avancement pour chaque variable.

$$\begin{pmatrix} [\Delta \mathbf{X}] \\ [\Delta \mathbf{C}\mathbf{p}] \end{pmatrix} = -\mathbf{Z}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y}\mathbf{p} \end{pmatrix}$$
(A-71)

Le jacobien Z des fonctions objectif est une matrice carrée construite en 4 blocs. Elle est calculé analytiquement de la façon suivante :

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial [\mathbf{X}]} & \frac{\partial \mathbf{Y} \mathbf{p}}{\partial [\mathbf{X}]} \\ \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial [\mathbf{C}\mathbf{p}]} & \frac{\partial \mathbf{Y} \mathbf{p}}{\partial [\mathbf{C}\mathbf{p}]} \end{pmatrix}$$
(A-72)

Le premier bloc de la matrice **Z**,  $\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial [\mathbf{X}]}$  est calculé selon la relation (A-14). Le calcul des autres bloc est donné dans la relation (A-73) :

$$Z_{j,Nx+i} = \frac{\partial Yp_i}{\partial [X_j]} = ap_{i,j} \cdot Kp_i \frac{\prod_{k=1}^{Nx} (\gamma_k [X_k])^{ap_{i,k}}}{[X_j]}$$

$$Z_{Nx+i,j} = \frac{\partial Y_j}{\partial [Cp_i]} = bp_{i,j}$$

$$Z_{Nx+i,Nx+j} = \frac{\partial Yp_i}{\partial [Cp_j]} = 0$$
(A-73)

## 2.3.5 CHOIX DE L'ESPECE A PRECIPITER OU A DISSOUDRE

Il n'est pas toujours possible de prévoir quel sera l'équilibre thermodynamique d'un système chimique complexe, notamment en ce qui concerne les espèces qui précipitent. SPECY permet à l'utilisateur de proposer un ensemble d'espèces à priori précipitées. Partant de cette hypothèse, SPECY calcule un premier équilibre thermodynamique. Lorsque la convergence est obtenue pour ce premier équilibre, la relation (A-70) est assurée pour toutes les espèces précipitées. Cependant, il est possible que la première hypothèse proposée ne soit pas correcte.

Certaines espèces supposées précipitées ont alors une concentration négative :  $[Cp_i] < 0$ . De toutes ces espèces, celle dont la concentration est la plus faible est alors retirée du jeu des précipités.

Certaines espèces supposées non précipitées sont sursaturées :  $SI_i > 1$ . De toutes ces espèces, la plus sursaturée est alors ajoutée au jeu des précipités.

Un nouvel équilibre thermodynamique est alors calculé avec ce nouvel ensemble de précipités. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un ensemble stable de précipités : tous les indices de saturation sont inférieurs ou égaux à 1, toutes les concentrations sont positives ou nulles. Une seule espèce est ajoutée et retirée à l'ensemble des précipités à chaque nouvel équilibre.

## **2.4 SORPTION SUR LES ESPECES PRECIPITEES**

La précipitation d'un minéral entraîne l'apparition d'une surface nouvelle dans le système chimique. Cette nouvelle surface peut intervenir dans des réactions de sorption. La concentration en sites de surface nouvellement créés par la précipitation dépend alors de la quantité de précipité formé. SPECY propose deux relations entre concentration de précipité  $[Cp_i]$  et concentration en site de surface  $[T_j]$ . Cette relation dépend de la façon dont la précipitation a lieu. Lors de la précipitation en masse, un seul cristal de grande taille est formé. Lors de la précipité au volume précipité  $V [L^3]$  (A-74) et la concentration en site de surface du précipité  $\Sigma [L^2]$  (A-75). Pour cela, on donne  $\rho_S$  la masse volumique du précipité  $[M.L^{-3}]$ , M sa masse molaire  $[M.mol^{-1}]$  et  $Ds_j$  la densité surfacique en site de surface  $[mol.L^{-3}]$ .

$$[Cp_i] = \frac{\rho_S}{M} \cdot V \tag{A-74}$$

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \Sigma \cdot Ds_j \tag{A-75}$$

#### **2.4.1 PRECIPITATION EN PAILLETTE**

En supposant une précipitation uniforme, *i.e.* dimension des paillettes identique, on peut donner la surface spécifique  $S_j$  [L<sup>2</sup>.M<sup>-1</sup>] du précipité ainsi formé. Il est alors possible de donner la surface  $\Sigma$  du précipité à son volume *V* :

$$\Sigma = S_i \cdot \rho_S \cdot V \tag{A-76}$$

En injectant les relations (A-74) et (A-75) dans la relation (A-76), on peut calculer la concentration en site de surface en fonction de la concentration en précipité :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = S_j \cdot Ds_j \cdot M \cdot \begin{bmatrix} Cp_i \end{bmatrix}$$
(A-77)

#### **2.4.2 PRECIPITATION EN MASSE**

Un modèle empirique de précipitation en masse est proposé. La relation entre quantité précipitée et concentration en site de surface n'est plus linéaire et un phénomène de saturation est envisagé. Soit  $T_{Max}$  la concentration maximale en site de surface, la relation entre  $[T_j]$  et  $[Cp_i]$  s'écrit :

$$\begin{bmatrix} T_j \end{bmatrix} = \left( 1 - \exp\left( -S_j \cdot Ds_j \cdot M \cdot \frac{[Cp_i]}{[T_{Max}]} \right) \right) \cdot [T_{Max}]$$
(A-78)

## **2.5 PRECIPITATION DE SURFACE**

#### **2.5.1 PRESENTATION**

Les phénomènes de précipitation de surface sont des phénomènes de sorption qui peuvent se produire lorsque la saturation des sites de surface n'est pas observée (Sigg *et al.* 2000). Plusieurs auteurs ont présenté ces phénomènes (Dzombak et Morel 1990, Lützenkirschen et Behra 1996). A la surface d'un oxyde,  $Ma(OH)_{3(s)}$ , la précipitation de surface d'un cation métallique  $Me^{2+}$  conduit alors premièrement la formation d'un complexe de surface (A-79) puis la formation d'une solution solide.

$$\equiv MaOH + Me^{2+} \rightleftharpoons Ma(OH)_{3(s)} + = MeOH_2^+ + H^+$$
(A-79)

Les notations sont celles utilisées par Dzombak et Morel (1990), où  $\equiv$  et = représentent la surface de la phase solide pour *Ma* et *Me*. Ainsi,  $\equiv$  *Ma*-*OH* représente  $\{Ma(OH)_{3(s)}\}$ -*OH*, et = *Me*-*OH* représente  $\{Me(OH)_{2(s)}\}$ -*OH*. La précipitation de  $Me^{2+}$  s'écrit alors :

$$= MeOH_{2}^{+} + Me^{2+} + 2H_{2}O \rightleftharpoons Me(OH)_{2(s)} + = MeOH_{2}^{+} + 2H^{+}$$
(A-80)

La précipitation de  $Ma^{3+}$  s'écrit :

$$= MaOH + Ma^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ma(OH)_{3(s)} + \equiv MaOH + 3H^+$$
(A-81)

Les lois d'actions de masse relatives à la réaction de complexation de surface, (A-79), de précipitation de  $Me^{2+}$ , (A-80), et de précipitation de  $Ma^{3+}$ , (A-81), s'écrivent :

$$\left\{=Me\left(OH\right)_{2}^{+}\right\}=K_{1}\cdot e^{-\Psi}\cdot\frac{\left\{\equiv Ma\left(OH\right)_{3(s)}\right\}\cdot\left\{Me^{2+}\right\}}{\left\{H^{+}\right\}}$$
(A-82)

$$\left\{ Me(OH)_{2(s)} \right\} = K_2 \cdot \frac{\left\{ Me^{2+} \right\}}{\left\{ H^+ \right\}^2}$$
(A-83)

$$\left\{Ma(OH)_{3(s)}\right\} = K_3 \cdot \frac{\left\{Ma^{2+}\right\}}{\left\{H^+\right\}^3}$$
(A-84)

#### **2.5.2 MODELISATION**

La précipitation de  $Ma(OH)_{3(s)}$  et de  $Me(OH)_{2(s)}$  forme une seule phase solide. L'activité de cet phase solide est égale à 1, mais l'activité de chaque précipité est égale à sa fraction molaire dans la phase solide.

$$\left\{ Ma(OH)_{3(s)} \right\} = \frac{\left[ Ma(OH)_{3(s)} \right]}{\left[ Ma(OH)_{3(s)} \right] + \left[ Me(OH)_{2(s)} \right]}$$
(A-85)  
$$\left\{ Me(OH)_{2(s)} \right\} = \frac{\left[ Me(OH)_{2(s)} \right]}{\left[ Ma(OH)_{3(s)} \right] + \left[ Me(OH)_{2(s)} \right]}$$
(A-86)

Un composant de précipitation de surface,  $T_P$ , est définit de la façon suivante :

$$[T_P] = \left[ Ma(OH)_{3(s)} \right] + \left[ Me(OH)_{2(s)} \right]$$
(A-87)

Les lois d'action de masse (A-83) et (A-84) sont réécrites en utilisant le composant de précipitation de surface.

$$\left[Me(OH)_{2(s)}\right] = K_2 \cdot \frac{\left\{Me^{2+}\right\}}{\left\{H^+\right\}^2} \cdot \left[T_P\right]$$
(A-88)

$$\left[Ma(OH)_{3(s)}\right] = K_3 \cdot \frac{\left\{Ma^{2+}\right\}}{\left\{H^+\right\}^3} \cdot \left[T_P\right]$$
(A-89)

Afin de respecter l'activité de la phase solide égale à 1, la loi de conservation pour  $T_P$  est écrite :

$$[T_{P}] = \{Ma(OH)_{3(s)}\} + \{Me(OH)_{2(s)}\} = 1$$
(A-90)

La relation (A-90) impose de distinguer en temps qu'espèces chimiques l'activité et la concentration des précipités. Le système chimique décrit par les relations(A-79), (A-80) et (A-81) est représenté par le Tableau A-18.

Tableau A-18 : Tableau des équilibres pour précipitat	ion de surface
---	----------------

	$H^{\!+}$	$Ma^{3+}$	$Me^{2+}$	≡MaOH	$X_{\psi}$	$T_P$	$\log(K)$
	1						0
П М., <sup>3+</sup>	1	1					0
Ma		1	1				0
Me			1	1			0
$\equiv MaOH$				1			0
$=MeOH_2^+$	-1		1	1	1		$\log(K_1)$
$[Ma(OH)_{3(s)}]$	-3	1				1,0	$\log(K_3)$
$[Me(OH)_{2(s)}]$	-2		1			1,0	$\log(K_2)$
$\{Ma(OH)_{3(s)}\}$	-3,0	1,0				0,1	$\log(K_3)$
$\{Me(OH)_{2(s)}\}$	-2,0		1,0			0,1	$\log(K_2)$
	$[T_H]$	$[T_{Ma}]$	$[T_{Me}]$	$[T_{Surf}]$		1	

Lorsque 2 coefficients steechiométriques sont donnés, lire *a*<sub>ij</sub>, *b*<sub>ij</sub>

Le Tableau A-18 fait intervenir les deux matrices stœchiométriques **B** pour les lois de conservation et **A** pour les lois d'action de masse. Les coefficients stœchiométriques **B** des espèces représentées par les activités des précipités sont nuls. Ainsi, ces espèces n'interviennent pas dans le bilan de matière : ce sont des espèces virtuelles.

# CHIMIE A L'INTERFACE LIQUIDE-GAZ

Les échanges entre phase liquide et gazeuse sont un des éléments régulateurs de la composition chimique des milieux aquatiques naturels (Behra *et al.*, 1989, Sigg *et al.*, 2000). En définissant des espèces et des composants gazeux, SPECY offre la possibilité de calculer les équilibres thermodynamiques dans la phase gazeuse, et de prendre en compte les échanges liquides-gaz. L'équilibre entre la forme gazeuse  $Cg_i$  et la forme dissoute  $C_i$  d'une espèces chimique s'écrit :

$$Cg_i \rightleftharpoons C_i$$
 (A-91)

L'activité des espèces gazeuse est leur fugacité. Pour un gaz idéal, la fugacité est égale à la pression partielle. A l'heure actuelle, SPECY utilise la pression partielle des espèces gazeuses. La composition de la phase gaz est donnée par les pressions partielles  $P_i$  de toutes les espèces gazeuses  $Cg_i$ . La loi d'action de masse relative à la réaction (A-91) s'écrit :

$$\{C_i\} = Kg \cdot P_i \tag{A-92}$$

# **3.1 Systeme Ouvert**

Le système est dit ouvert du point de vue de l'interface liquide-gaz lorsque le volume de la phase gaz est suffisamment grand par rapport à celui de la phase liquide. La phase gaz ne sera alors pas modifiée par sa mise à l'équilibre avec la phase liquide. Ainsi, la phase gaz pourra être considérée comme un puit infini de matière, les pressions partielles étant fixées. Le système est modélisé par le Tableau A-19. La quantité de matière provenant de la phase gaz n'étant pas limitée, l'équation de conservation relative au composant Cg n'est pas calculée.

	$C_{I}$	$Cg_2$	log (K)
$C_1$	1	0	0
$Cg_2$	0	1	0
$C_2$	0	1	$\log(Kg)$
[T]	$[T_1]$	$P_i$	

Tableau A-19 : Tableau des équilibres pour dissolution d'un gaz en système ouvert

# **3.2 Systeme Ferme**

Dans le cas d'un système fermé, la phase gaz n'est pas considérée comme infinie. La matière disponible est alors limitée et les pressions partielles ne sont pas fixes. Deux modèles sont utilisés par SPECY pour représenter les gaz : le modèle du gaz parfait,

$$P_i \cdot V = n_i R T^{\circ} \tag{A-93}$$

ou celui du gaz de van der Waals,

$$\left(P_i + \frac{n_i^2 a_i}{V^2}\right) \cdot \left(V - n_i b_i\right) = n_i R T^{\circ}$$
(A-94)

où  $a_i$  et  $b_i$  sont deux coefficients propres à chaque gaz, R = 8,314 J/mol.K, la constante des gaz parfaits,  $T^{\circ}$  la température et V le volume de la phase gazeuse.

#### **3.2.1 BILAN DE MATIERE**

SPECY exprime les bilans de matière en concentration : nombre de moles d'espèces chimique par unité de volume de phase liquide. Il sera donc nécessaire d'adapter le calcul des bilans de matières pour les espèces gazeuses. Avant le début de la procédure de recherche, SPECY doit transcrire les pressions partielles  $[P_i]$  en concentration totale en composant gazeux  $[Tg_i]$ . Les concentrations dans la phase liquide sont données par :

$$[Cg_i] = \frac{n_i}{V_e} \text{ ou } [Tg_i] = \frac{n_i}{V_e}$$
(A-95)

avec  $V_e$  le volume de la phase liquide. SPECY demande comme paramètre vol = Ve / V.

Pour un gaz parfait, les concentrations totales sont obtenues par la résolution de la relation (A-96)

$$P_i = \frac{[Tg_i]}{vol} RT^{\circ}$$
(A-96)

Pour un gaz de van der Waals, les concentrations totales sont obtenues par la résolution de la relation (A-97).

$$\left(P_{i} + \frac{\left[Tg_{i}\right]^{2}a_{i}}{vol^{2}}\right) \cdot \left(1 - \frac{\left[Tg_{i}\right]}{vol}b_{i}\right) = \frac{\left[Tg_{i}\right]}{vol}RT^{\circ}$$
(A-97)

### **3.2.2** LOI D'ACTION DE MASSE

La loi d'action de masse (A-92) est écrite pour faire apparaître les concentrations des espèces en phase gaz :

$$\{C_i\} = Kg \cdot \gamma_i [Cg_i] \tag{A-98}$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  permet de passer des pressions partielles aux concentrations des espèces en phase gaz.

Pour un gaz parfait, le coefficient d'activité est donné par la relation (A-96).

$$\gamma_i = \frac{RT^{\circ}}{vol} \tag{A-99}$$

Pour un gaz de van der Waals, les concentrations totales sont obtenues par la relation (A-97).

$$\gamma_{i} = vol \left( \frac{RT^{\circ}}{1 - [Cg_{i}] \cdot vol \cdot b_{i}} - [Cg_{i}] \cdot vol \cdot a_{i} \right)$$
(A-100)

Au cours de la procédure de recherche de l'équilibre thermodynamique, les espèces et les composants en phase gaz sont considérée comme les espèces en phase aqueuse, seul le calcul du coefficient d'activité leur est propre.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est calculé, les concentrations en espèces et composants en phase gaz sont traduites en pressions partielle, par résolution des relations (A-96) ou (A-97).

#### MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTES REACTIFS EN MILIEU POREUX

#### RESUME

Ce travail présente une méthode de résolution originale des modèles mathématiques décrivant le transport de solutés réactifs en milieu poreux utilisant la technique de séparation des opérateurs (OS).

La méthode des Fractions Continues Positives (FCP) a été développée pour assurer la résolution des systèmes algébriques non linéaires décrivant les équilibres thermodynamiques. Associant la méthode FCP et celle de Newton-Raphson à une nouvelle contrainte, le respect de l'Intervalle Chimiquement Autorisé, l'algorithme utilisé pour le calcul des équilibres thermodynamiques, SPECY, assure robustesse, précision et rapidité. Construit à partir du code SPECY pour la thermodynamique, le code SPECY-NETIC permet d'associer les deux formulations, cinétique et thermodynamique, lors de la modélisation des systèmes chimiques. La résolution de la partie cinétique par une extrapolation de Richardson permet de respecter une précision donnée *a priori* lors des calculs.

La résolution de l'opérateur de transport par une combinaison d'éléments finis discontinus et d'éléments finis mixtes hybrides (EFDM) génère une diffusion numérique faible et permet la prise en compte de domaines bi- ou tri-dimensionnels hétérogènes.

Des études analytique et numérique des erreurs d'OS sur le bilan de masse, et une étude numérique concernant les erreurs au niveau des profils de concentration montrent qu'aucune erreur d'OS n'est introduite et que le schéma Itératif (I) Symétrique est le plus adapté pour coupler transport et cinétique chimique. Une très bonne maîtrise de la diffusion numérique est obtenue en couplant par un schéma I Standard l'opérateur de transport résolu par EFDM et celui de chimie à l'équilibre instantané. L'adaptation du schéma d'OS aux phénomènes chimiques et l'utilisation de méthodes de résolution spécifiques pour chaque opérateur conduisent à une nouvelle méthode de résolution des problèmes de transport réactif en milieu poreux.

#### MOTS CLES

Transport réactif - Milieu poreux - Séparation d'opérateurs - Fractions Continues Positives - Intervalle Chimiquement Autorisé

#### **MODELLING REACTIVE TRANSPORT IN POROUS MEDIA**

#### ABSTACT

New numerical methods based on operator-splitting (OS) techniques are described to solve the mathematical models used in reactive transport in porous media.

The Positive Continuous Fractions (FCP) method has been developed to ensure the resolution of non-linear algebraic systems, which describe thermodynamic equilibrium. By combining the FCP method and the Newton-Raphson, with a new constraint, the respect of the Chemically Allowed Interval, the new computer code for thermodynamic equilibrium SPECY ensures robustness, accuracy and rapidity. The resolution of chemical systems described by both instantaneous equilibrium and kinetic is done by the code SPECY-NETIC. It uses SPECY for the resolution of the equilibrium part and a Richardson extrapolation for the kinetic one. This allows the user to define an a priori accuracy of the calculation which is respected.

The transport operator is solved with a combination of discontinuous finite elements and mixed-hybrid finite elements (EFDM). Numerical diffusion remains low and 2D or 3D heterogeneous domains can be handled.

The analytical and numerical studies of OS mass balance errors and the numerical study concentration front errors show that no OS error is introduced and that the Symmetric Sequential Iterative (SI) scheme is the most adapted for coupling transport and kinetic chemistry. Using a Standard SI scheme for coupling the transport operator solved by EFDM and the instantaneous equilibrium chemistry operator leads to a great reduction of numerical diffusion problems. Adapting the coupling scheme to chemical phenomenon and using highly specific solvers for the resolution of each operator leads to a new method for the resolution of reactive transport problem in porous media.

#### **KEY-WORDS**

Reactive transport - Porous media - Operator splitting - Positive Continuous Fractions - Chemically Allowed Interval