

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

ISTO

THÈSE présentée par :
Toko Kamtchueng

soutenue le : **07 décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : physique

**Formulation généralisée du transport réactif
pour les modèles de réseaux de pores
saturés en eau**

THÈSE dirigée par :

Mohamed Azaroual HdR, BRGM

Jean-Louis Rouet PR, Université d'Orléans

THÈSE co-encadrée par :

Adil Sbaï Ingénieur, BRGM

Olivier Rozenbaum HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Benoit Noetinger HdR, IFPen

Marc Prat DR, IMFT

JURY :

Mohamed Azaroual Responsable scientifique de programme, BRGM, Orléans

Claire Chainais Professeur, Université de Lille

Lionel Mercury Professeur, Université d'Orléans

Benoit Noetinger Ingénieur, HdR, IFPen

Marc Prat Directeur de Recherche, IMFT, Toulouse

Jean-Louis Rouet Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

C'est fini ! Je peux enfin arborer fièrement le titre de docteur qui parachève un effort de quatre ans, certes éprouvant mais formateur et enrichissant à tous points de vu. Je tiens, ici, à remercier les personnes qui m'ont accompagnées lors de mon passage à Orléans.

Tout d'abord je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont attribué le grade de docteur : mes rapporteurs, M. PRATT et M. NOETINGER, qui ont pris le temps de lire et de juger mes travaux ; mes examinateur, M. MERCURY, président du jury, et Mme CHAINAIS, dont les remarques ont mis en évidence de nouvelles interactions possibles avec d'autres domaines ; enfin mes directeurs de thèse, M. ROUET et M. AZAROUAL, qui m'ont d'une part fait confiance pour réaliser cette thèse et d'autre part conseillé et guidé dans ma démarche. Ensuite je voudrais mentionner mes encadrants, M. ROZENBAUM et M. SBAÏ, qui m'ont apporté leurs lumières sur les domaines à l'intersection avec mon sujet.

Maintenant il est temps de remercier les personnes que j'ai pu rencontré à l'ISTO et au BRGM durant ces 4 ans. Tout d'abord à l'ISTO, je tiens à remercier M. LETRONG pour sa bonne humeur, lui qui fut monsieur réseau de pores de l'équipe. Ensuite j'ai apprécié l'ambiance très joyeuse qui régnait au sein de ce laboratoire et notamment les apéros auxquels j'ai pu assister. Côté BRGM, j'ai été accueilli dans l'unité GDR composée de personnes disposant de grandes qualités humaines ; je les remercie pour leur présence. Notamment, M. BARTHELEMY, pour sa capacité d'écoute et de compréhension, Mme RAHMANI, pour son énergie et sa capacité à organiser la vie de l'unité à travers des team building qui resteront dans mes souvenirs, et enfin M. KLINKA avec qui j'ai passé beaucoup de mes soirées à revisiter les jeux vidéos de ma jeunesse et à jouer des parties mémorables de jeux de sociétés en compagnie de M. GUIGNOT. Enfin je voudrais remercier tous les thésards que j'ai rencontré durant cette expérience, et en particulier Adeline qui a été là pendant tout mon temps au BRGM.

Pour finir je suis reconnaissant envers mes parents pour m'avoir transmis le goût de la science, du travail et de la persévérance.

Voici un chapitre de ma vie qui se clôt, je commence le suivant. En attendant, bonne lecture.

Table des matières

Liste des figures	5
Liste des tableaux	6
Notations	7
Chapitre 1 : Introduction.....	11
I.1 Contexte général	11
I.2 Problématique scientifique	12
I.3 Objectifs.....	13
I.4 Plan du manuscrit.....	14
Chapitre 2 : Le transport réactif dans les milieux poreux : Etat de l'art	15
I Représentation du milieu poreux.....	15
II Les processus du transport réactif à l'échelle porale.....	16
II.1 Modélisation de l'Ecoulement.....	17
II.2 Modélisation du transport de masse	18
II.3 Modélisation des vitesses réactions.....	19
III Processus du transport réactif à l'échelle de Darcy	20
III.1 Modèle d'écoulement	20
III.2 Modèle de transport	20
III.3 Modélisation des vitesses de réactions.....	21
IV Transport réactif à l'échelle mésoscopique	22
V Résolution numérique du transport réactif	22
V.1 Méthodes de CFD	22
V.2 Méthodes de Boltzmann sur réseau	23
V.3 Méthode SPH (Smooth Particle Hydrodynamics).....	23
V.4 Marche aléatoire	24
V.5 Découpe d'opérateurs du transport réactif (Operator Splitting).....	24
VI Modèles mésoscopiques : approche des réseaux de pores.....	25
VI.1 Génération de réseaux de pores par microtomographie.....	26
VI.2 Modèles de transport réactif dans les réseaux de pores	27
VI.3 Conclusion	30
Chapitre 3 : La modélisation sur réseau de pores.....	32
I Définitions	32
I.1 Morphologie des réseaux de pores.....	33
I.2 Topologie des réseaux de pores.....	33

I.3	Remarques et précisions	33
II	Méthode de modélisation	34
II.1	Nature du modèle de transport :	36
II.2	Propriétés mathématiques du système d'équation.....	37
II.3	Conservation.....	37
II.4	Les variables	38
II.5	Précision du modèle	39
II.6	Conclusion	39
III	Méthode de calcul des débits	40
Chapitre 4 : Modélisation de l'écoulement dans les réseaux de pores		44
I	Modélisation microscopique du transport de masse.....	44
II	Modélisation du transport de masse de fluide sur un réseau de pores	45
II.1	Résolution analytique du système (4.7) sur un lien du réseau	46
II.2	Assemblage du modèle de transport	47
II.3	Résolution numérique du modèle.....	47
Chapitre 5 : Modélisation du transport de soluté dans les réseaux de pores		50
I	Modélisation microscopique du transport dans un réseau de pores	50
II	Modélisation du transport de masse de soluté dans un lien	51
III	Modélisation du transport convectif pur et dispersif pur dans le réseau de pores.....	54
III.1	Modélisation du transport convectif.....	54
	<i>Assemblage du modèle de transport.....</i>	57
	<i>Description du modèle de transport.....</i>	59
III.2	Conclusion	64
IV	Modélisation du transport convectif-dispersif dans le réseau de pores.....	64
IV.1	Calcul analytique des débits dans le domaine de Laplace	64
IV.2	Assemblage du modèle de transport dans le domaine de Laplace.....	68
IV.3	Expression du modèle de transport dans le domaine temporel.....	71
IV.4	Expression analytique du profil de concentration dans les liens	76
V	Description et analyse du modèle de transport dans les liens et dans les pores	83
V.1	Description du modèle de transport	83
V.2	Nouvelle interprétation des termes du modèle (5.129)	85
V.3	Analyse des noyaux de convolution $K1$, $K2$, Kl et Kin	90
V.4	Modèle asymptotique de transport de masse dans le réseau de pores.....	105
V.5	Récapitulatif	116

VI	Conclusion sur la modélisation sur réseau.....	117
Chapitre 6 : Extension du modèle à des phénomènes réactifs sur des réseaux de pores généralisés		
	119	
I	Analyse des étapes de modélisation de l'écoulement.....	119
II	Analyse des étapes de modélisation du transport.....	123
II.1	Analyse des hypothèses (H1), (H2) et (H3).....	123
II.2	Transport réactif.....	124
II.3	Récapitulatif des hypothèses de transport	135
III	Le modèle de transport réactif (6.45)	136
III.1	Analyse du modèle de transport réactif.....	138
III.2	Débit effectif.....	141
III.3	Modélisation asymptotique du transport réactif.....	142
IV	Conclusion	145
Chapitre 7 : Résolution numériques-Applications		
	147	
I	Existence et unicité de la solution du système de transport	147
II	Méthode de résolution numérique du transport.....	148
II.1	Détermination du schéma d'approximation	148
II.2	Ecriture du schéma numérique	149
II.3	Existence et convergence de la solution discrète	153
II.4	Analyse et optimisation du schéma numérique.....	156
II.5	Conclusion	161
III	Tests numériques	161
III.1	Comparaison schéma complet et schéma optimisé.....	162
III.2	Conservation de la masse.....	165
III.3	Etude numérique des modèles asymptotiques.....	167
III.4	Conclusion	173
IV	Mise à l'échelle.....	174
IV.1	Préparation de l'échantillon de milieu poreux.....	174
IV.2	La porosité	175
IV.3	Vitesse d'écoulement macroscopique	175
IV.4	Tenseur de perméabilité intrinsèque	175
IV.5	Le tenseur de dispersion	176
IV.6	Vitesse de réaction effective	181
V	Résolution du transport réactif	181

V.1	Modélisation des vitesses de réactions.....	182
V.2	Modèle de transport réactif	183
V.3	Approche numérique	184
Chapitre 8 : Conclusion		187
I	Conclusion générale	187
I.1	Méthode de modélisation.....	187
I.2	Les résultats analytiques	188
I.3	Approche et résultats numériques.....	191
I.4	Bilan	192
II	Perspectives.....	193
Bibliographie.....		195
Annexe A : Transport convectif		203
I	Résolution analytique de la concentration dans les pores	203
I.1	Expression des concentrations dans le domaine de Laplace	203
I.2	Expression des concentrations dans le domaine temporel	204
II	Analyse de la solution pour un réseau de pores homogène.....	206
Annexe B : Transformation de Laplace et calculs dans le domaine complexe.....		209
I	Transformation de Laplace.....	209
I.1	Généralités	209
I.2	Transformation de Laplace inverse	210
II	Calculs dans le domaine complexe et applications.....	212
II.1	Calcul de deux séries particulières	212
II.2	Décomposition en éléments simples d'une fonction méromorphe	214
II.3	Application de la décomposition en éléments simples.....	215
II.4	Application de la décomposition en éléments simples pour déterminer la limites des parties transitoires des noyaux K1 et K2	217
Annexe C : Calculs sur les noyaux de convolution.....		219
Annexe D : Conditions aux limites générales.....		223
Annexe E : Dérivation, dans le domaine de Laplace, des fonctions intervenant dans le calcul des moments		227

Liste des figures

Figure 2-1 : Schéma d'un lien avec ses pores adjacents	27
Figure 3-1 : Schéma d'un pore et de ses liens adjacents	35
Figure 3-2 : Schéma d'un lien montrant son repère orthonormé.....	41
Figure 5-1 : Schéma d'un lien avec ces pores amont et aval	52
Figure 5-2 : Schéma illustrant le pore p et les débits à ses interfaces pore-lien.	58
Figure 5-3 : Schéma d'une portion d'un réseau de pore en cascade.....	60
Figure 5-4 : graphe des courbes d'évolution de la concentration pour les modèles (MCM) et (5.37) .	62
Figure 5-5 : graphe de l'écart entre les courbes d'évolution de la concentration le modèle sans lien et le modèle (5.37)	63
Figure 5-6 : schéma du positionnement des débits de masses de (5.65)	69
Figure 5-7 : Représentation du débit effectif.....	88
Figure 5-8 : représentation du temps de relaxation en fonction du nombre de Péclet.	100
Figure 5-9 : allure des fonctions $k\delta 1 \pm$ et $k\delta 2$	102
Figure 5-10 : représentation du profil de concentration dans le lien en fonction du nombre de Péclet	109
Figure 5-11 : représentation du profil de concentration dans le lien en fonction du nombre de Péclet	110
Figure 5-12 : Schéma synthétisant les modèles de transport développés dans le Chapitre 5	118
Figure 6-1 : Représentation d'un lien cylindrique et son axe central	122
Figure 6-2 : représentation du Péclet apparent en fonction de $Ntri$	140
Figure 6-3 : le profil de concentration dans un lien en fonction de $Ntri = 2DaLiPei$	144
Figure 7-1 : Schéma des cinq premiers pores d'un réseau de pores en cascade où les cylindres et les sphères représentent respectivement les pores et les liens.....	162
Figure 7-2 : représentation du temps de relaxation en fonction du nombre de Péclet	163
Figure 7-3 : évolution de l'erreur entre les solutions des deux schémas numériques	165
Figure 7-4 : Courbes de restitution cumulées	166
Figure 7-5 : Courbes de restitution cumulées issues du modèle général et du modèle asymptotique.	167
Figure 7-6 : courbes d'évolution de la concentration issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_1	169
Figure 7-7 : courbes de restitution cumulées issues du modèle générale et du modèle asymptotique pour Réseau_1.....	169
Figure 7-8 : courbes d'évolution de la concentration issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_2	170
Figure 7-9 : zoom sur les premiers temps des courbes d'évolution de la concentration issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_2.....	170

Figure 7-10 : courbes de restitution cumulées issues du modèle générale et du modèle asymptotique pour Réseau_2.....	171
Figure 7-11 : courbes d'évolution de la concentration issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_3	172
Figure 7-12 : courbes de restitutions cumulées issues du modèle général et du modèle asymptotique pour Réseau_3.....	172
Figure 7-13 : courbes de restitution cumulées issues du modèle asymptotique pour Réseau_1, Réseau_2 et Réseau_3.	173
Figure 7-14 : schéma d'un réseau de pores, représentant un échantillon de milieu poreux	174
Figure A-1 : Représentation d'un réseau cascade avec l'indexation des pores et des liens.....	203

Liste des tableaux

Tableau 1 : récapitulatif des temps de calcul et du gain de temps du transport dans un réseau 1D homogène	164
Tableau 2 : Caractéristiques morphologiques des réseaux.....	168
Tableau 3 : temps caractéristiques de transports.....	168
Tableau 4 : Caractéristiques morphologiques des réseaux.....	168

Notations

lettres latines			
$\mathcal{P}$	ensemble des indices des pores	r	rayon d'un lien
$\mathcal{L}$	ensemble des indices des liens	$\vec{u}$	vitesse d'écoulement à l'échelle porale
$\mathcal{R}$	un réseau de pores	$\vec{u}_b$	vitesse de glissement à l'échelle porale
		$\vec{\tilde{u}}_b$	prolongement harmonique de la vitesse de glissement
$\mathcal{E}$	ensemble des indices des pores et des liens	U_i^{in}	vitesse de darcy sur la face d'entrée de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
		U_i^{out}	vitesse de darcy sur la face de sortie de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
$N_{element}$	nombre de pores et de liens	c	concentration à échelle porale
N_{pores}	nombre de pores	P	pression totale dans le fluide
N_{liens}	nombre de liens	$\bar{P}$	pression dans le fluide
N_e	nombre d'espèce	P_{stat}	pression hydrostatique
N_s	nombre d'espèces secondaires	P_{am}	pression dans le pore amont par rapport à l'écoulement
N_p	nombre d'espèces primaires	P_{av}	pression dans le pore aval par rapport à l'écoulement
$\mathbb{R}$	ensemble des nombres réels	P_i^{in}	pression sur la face d'entrée de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
$\mathbb{R}^+$	ensemble des nombres réels positifs	P_i^{out}	pression sur la face de sortie de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
$\mathbb{N}$	ensemble des entiers naturels	$\bar{k}$	tenseur de perméabilité
$\mathbb{C}$	ensemble des nombres complexes	Q_i^v	débit volumique macroscopique dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
H	fonction de Heaviside	Q	débit d'une grandeur scalaire
I	matrice identité	g	conductance hydraulique d'un lien
s	variable de Laplace	$\bar{H}$	fonction de transfert d'un lien
t	temps	M^{fluide}	masse de fluide dans un pore ou un lien
t_τ	temps t retardé du temps de relaxation τ	G	matrice des conductances hydrauliques des liens
dt_{max}	pas de temps maximal	dQ	différence entre le débit total entrant et le débit total sortant d'un pore
dt_{min}	pas de temps minimal	q^v	débit volumique dans un lien
x	abscisse dans un lien	q	débit volumique total en un pore
x^{moy}	abscisse du point d'un lien où la concentration est la moyenne des concentrations des pores adjacents	q^{in}	débit volumique total entrant dans un pore
S_i^e	aire de l'interface d'entrée du domaine d'un lien	q^{out}	débit volumique total sortant dans un pore
S_i^s	aire de l'interface de sortie du domaine d'un lien	$q^{v eff}$	débit volumique effectif d'un lien
S_{eq}	section équivalent d'un lien	U	vitesse d'écoulement moyenne dans un lien
S	aire de la section d'un lien	U^{eff}	vitesse d'écoulement effective dans un lien
S_i^{in}	aire de la surface d'entrée de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$	U^a	vitesse apparente d'une espèce dans un lien
S_i^{out}	aire de la surface de sortie de l'échantillon de milieu poreux dans la direction $i \in \{1,2,3\}$	C	concentration moyenne de soluté sur les sections d'un lien
V	volume d'un pore ou d'un lien	C^{am}	concentration moyenne sur l'interface d'un lien en amont par rapport à l'écoulement
V^l	volume total des liens adjacents à un pore	C^{av}	concentration moyenne sur l'interface d'un lien en aval par rapport à l'écoulement
V_{milieu}	volume d'un échantillon de milieu poreux	C^0	concentration initiale dans les liens
l	longueur d'un lien	C^b	solution du transport dans les liens sans masse initiale
L_i	dimension de l'échantillon dans la direction $i \in \{1,2,3\}$		

lettres latines (suite)			
C^∞	solution de l'équation de convection-dispersion dans un lien en régime stationnaire	Q^i	débit de masse issu des volumes finis $i \in \{1, up\}$
C^n	coefficient de Fourier de la solution dans un lien de l'équation de convection-dispersion	Q^{out-i}	débit de masse à l'exutoire dans la direction $i \in \{1,2,3\}$
C_0^n	coefficient de Fourier du profil de concentration initial dans un lien	Q_{eff}	débit de masse effectif entre deux pores
C^{init}	solution de l'équation de convection-dispersion dans un lien avec des conditions de bords nulles	Q_{eff}^∞	débit de masse asymptotique de premier ordre entre deux pores
C_∞^n	coefficient de Fourier de la solution dans un lien de l'équation de convection-dispersion en régime stationnaire	$Q_{eff}^{ \varepsilon }$	débit de masse asymptotique de second ordre entre deux pores
$\overline{C}_{am}$	concentration moyenne dans le pore en amont par rapport à l'écoulement d'un lien	M	masse totale dans un pore ou un lien
C^{av}	concentration moyenne sur l'interface d'un lien en aval par rapport à l'écoulement	M^{in}	terme de masse initiale dans les pores
$\overline{C}_{av}$	concentration moyenne dans le pore en aval par rapport à l'écoulement d'un lien	t^c	temps de convection dans un lien
$\overline{C}$	concentration moyenne dans un pore	τ	temps de convection dans un lien en régime convectif
C^{in}	terme de concentration initiale dans un pore	t^{c-eff}	temps de convection effectif
C^{l-in}	terme Concentration initiale dans un pore sans volume	t^D	temps de dispersion dans un lien
C^D	concentration effective	$t^{D^a i}$	temps de dispersion tenant compte de l'adsorption
D_m	coefficient de diffusion moléculaire	f^v	fréquence de vidange en régime convectif
D	coefficient de dispersion dans un lien	t^v	temps de vidange d'un pore ou d'un lien
D^{eff}	coefficient de dispersion effectif entre deux pores	t^{l-out}	temps de vidange d'un pore sans volume
$\overline{\overline{D}}_m$	tenseur de diffusion macroscopique	t_p^{out}	temps de vidange d'un pore avec un volume
$\overline{\overline{D}}$	tenseur de dispersion macroscopique	t^{l-in}	temps de remplissage d'un pore sans volume
$\overline{\overline{D}}_L$	tenseur de dispersion longitudinale macroscopique	t^{in}	temps de remplissage d'un pore avec volume
D^a	coefficient de dispersion apparent	$t^{v eff}$	temps de vidange effectif
J	flux de masse moyen sur les sections d'un lien	$t^{va }$	temps de vidange tenant compte de l'adsorption
J^∞	flux de masse moyen, adimensionné, sur les sections d'un lien en régime stationnaire	T	temps d'évolution macroscopique de la concentration
$\bar{J}$	flux de masse algébrique dans un lien	$t^{r }$	temps de réaction d'une espèce
J^+	flux de masse positif dans un lien	Pe	nombre de Péclet dans un lien
dC^{in}	variation de concentration due à la concentration initiale dans un pore	Pe_T	nombre de Péclet de Transversale de Taylor-Aris
Q^{am}	débit de masse sur l'interface d'un lien en amont par rapport à l'écoulement	$\overline{Pe}$	nombre de Péclet algébrique dans le lien
Q^{av}	débit de masse sur l'interface d'un lien en aval par rapport à l'écoulement	Pe^{eff}	nombre de Péclet effectif d'un lien
Q^0	débit de masse initial dans un lien	$Pe^{r }$	nombre de Péclet tenant compte de l'adsorption
Q^{cb}	débit de masse dans un lien dû aux conditions aux limites	Pe^a	nombre de Péclet apparent
Q_{eff}^T	débit de masse de Taylor-Aris	$r^\pm$	racines du polynôme caractéristique de l'équation de convection-dispersion dans le domaine de Laplace
		$r^{\pm\infty}$	racines du polynôme caractéristique de l'équation de convection-dispersion en régime stationnaire dans un lien

lettres latines (suite)			
		R_{n_t}	reste dans la discrétisation du noyau de convolution K
		A^k	matrices du schéma numérique discrétisant la convolution
		$\bar{C}^n$	discrétisation de la concentration moyenne d'un pore à l'instant n
$r_\alpha^\pm$	racines du polynôme caractéristique de l'équation de convection-dispersion en régime asymptotique dans un lien	C_n^{in}	terme de concentration initiale à l'instant n
Z_n	pôle des noyaux dans le domaine de Laplace	e_{cons}	erreur de consistance du schéma numérique
Z^0	pôle nul des noyaux de convolution	e_{stab}	erreur de stabilité du schéma numérique
Z^T	ensemble des pôles des noyaux de convolution		
K^i	noyau de convolution avec $i \in \{1, 2, l, in\}$	M_C	maximum de la dérivée de la fonction C
$\bar{K}^i$	expression des noyaux sur laquelle le calcul des résidus est effectué, $i \in \{1, 2, l, in\}$	M_K	maximum de la dérivée du noyau K
$K^{i(-1)}$	primitive du noyau de convolution K^i avec $i \in \{1, 2, l, in\}$	m	nombre de pas de temps sur lesquels les noyaux de convolutions sont variables
K^D	noyau de convolution pour le calcul de la concentration effective	m^{max}	valeur maximale de m
k	matrice associée au transport asymptotique de second ordre	m^{min}	valeur minimale de m
$k^{\delta i}$	fonctions déterminant les coefficients de la matrice k avec $i \in \{1 \pm, 2\}$	A^∞	matrice de propagation
err^∞	erreur entre le modèle asymptotique et les modèles issus de la littérature	$\mathcal{N}$	nappe géométrique
M^∞	matrice de propagation de masse en régime asymptotique	BCT_i	courbe de restitution dans la direction i
f^D	fonction définissant le coefficient de dispersion effectif	m_n	moment d'ordre n
$f^{\infty i}$	fonctions définissant le modèle asymptotique de second ordre $i \in \{1, 2\}$	R^{in}	discrétisation de l'opérateur de réaction de l'espèce secondaire i à l'instant n
f^η	fonction définissant le temps de relaxation	ΔR^{in}	incrément entre l'instant $n-1$ et n de l'opérateur discret de réaction de l'espèce secondaire i
S^i	somme de la partie transitoire du noyau de convolution K^i avec $i \in \{1, 2, l\}$	X_i	espèce secondaire
$T_{\eta_0}^v$	temps de résidence minimal dans les pores	Y_j	espèce primaire
K^{lb}	adsorption instantanée	$[X_i]$	concentration de l'espèce secondaire X_i
R	vitesse de réaction	x^i	concentration de l'espèce secondaire X_i
R_f	vitesse de réaction d'une espèce aqueuse	xeq^i	concentration de l'espèce secondaire X_i à l'équilibre
R_s	vitesse de réaction sur l'interface solide	$[Y_j]$	concentration de l'espèce primaire Y_j
R_{aq}	vitesse de réaction entre espèces aqueuses	y^j	concentration de l'espèce primaire Y_j
R_p^l	vitesse de réaction effective dans un pore, due au transport dans ses liens adjacents	yeq^j	concentration de l'espèce primaire Y_j à l'équilibre
Da_l	nombre de Damköhler	$k_i^\pm$	constantes cinétiques de la réaction i
T_f	temps final de simulation	K_i	constante d'équilibre de la réaction i
n_t	indice du pas de temps	n^i	quantité de matière de l'espèce i
f_Δ^n	fonction constante par morceau sur n sous-intervalles approchant la fonction f	t^j	quantité matière totale de l'espèce primaire Y_j
α_n	coefficient de Crank-Nicholson	T^j	concentration totale de l'espèce primaire Y_j
$\{K\}^k$	discrétisation du noyau de convolution K		

Lettres grecques		Opérateurs	
Ω	domaine d'un lien ou d'un pore	div	opérateur divergence
$\partial^e \Omega$	interface d'entrée du domaine d'un lien	$\overrightarrow{\text{grad}}$	opérateur gradient
$\partial^s \Omega_l$	interface de sortie du domaine d'un lien	Δ	opérateur Laplacien
∂S	bord d'une section	$*$	produit de convolution en temps
σ	permutation	$*_t$	produit de convolution en temps
μ	viscosité du fluide	$\tilde{f}$	inversion du sens de parcours de la fonction f
Δ	demie différence des racines r^+ et r^-	L^{-1}	transformation de Laplace inverse
$\widetilde{\Delta}$	écriture adimensionnée de Δ	Res	résidu d'une fonction complexe
ΔP	chute de pression dans un lien	A^s	opérateur d'intégration sur la section d'un lien d'une grandeur A
ε	paramètre caractérisant la phase transitoire du transport	$\bar{A}^s$	valeur moyenne sur la section d'un lien d'une grandeur A
ε^0	paramètre caractérisant la phase transitoire du transport	$\bar{A}$	valeur moyenne de la grandeur A sur un pore
ε^{max}	valeur limite de ε pour laquelle le régime asymptotique est atteint	$> \text{ou} \geq$	opérateur de comparaison de deux pores par rapport à l'écoulement
ε^{rl}	paramètre caractérisant la phase transitoire et tenant compte de l'adsorption	Exposants et indices	
ω	facteur de forme	p	relatif au pore
ω^l	facteur de forme pour des pores sans volume	l	relatif au lien
ω^{rl}	facteur de forme tenant compte de l'adsorption instantanée	i	relatif à une espèce chimique
η_0	erreur sur le temps de résidence dans les pores		
δ	masse de Dirac		
ρ	masse volumique du fluide		
Δt_n	pas de temps à l'instant n		
Δt	pas de temps uniforme		
η	erreur d'approximation du régime permanent de transport dans les liens		
α_l	fonction de pondération du débit volumique		
τ^∞	temps de relaxation du transport		
τ_r^∞	temps de relaxation d'un réseau		
λ_l	coefficient barycentrique définissant le profil de concentration asymptotique dans un lien		
ϕ	porosité		
ν_{ij}	coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la j -ième réaction		
ν_{ij}	coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la j -ième réaction		

Chapitre 1 : Introduction

I.1 Contexte général

À partir du milieu du vingtième siècle les populations européennes, qui vivaient principalement en zone rurale, se sont concentrées dans les villes. Pour soutenir cette transformation du mode de vie, le développement des activités humaines comme l'agriculture, l'élevage, l'industrie, l'urbanisation, s'est intensifié au point de soumettre l'environnement à une pression anthropique significativement plus forte. En effet il a été remarqué, pendant cette période, que les eaux de surface et souterraines ont été exposées à une contamination à divers polluants et en particuliers aux composés azotés que sont les nitrates. Une origine de cette contamination provient des diverses activités anthropiques se déroulant à proximité de ces eaux : par exemple l'utilisation d'engrais azotés, les déjections animales (Benson et al. 2007 ; Babiker et al., 2004), les rejets des eaux usées, les processus de combustion en émettant des oxydes d'azote, les agents de conservation alimentaire sont autant de sources de pollution qui alimentent la dégradation de la qualité de ces eaux. Cette situation est particulièrement problématique lorsque ces eaux sont utilisées pour l'approvisionnement en eau potable des populations. Ces contaminants qui sont principalement émis en surface subissent trois phénomènes de migration que sont l'évaporation, le ruissèlement et l'infiltration dans les sols. Cette variété de type de transport augmente leur dispersion dans l'environnement et rend leur suivi extrêmement difficile. Notamment en tirant parti de la connexion entre les aquifères et les eaux de surface, ceux-ci peuvent se retrouver en des lieux éloignés de leur lieu d'intrusion.

Ce travail s'inscrit dans le contexte plus générale du transfert de polluant depuis le sol jusqu'à l'intérieur de la zone saturée des aquifères. Ce transfert dépend du polluant et de la nature géologique de l'aquifère. Ici le choix s'est porté sur les nitrates pour leur importance sociétale. Ils peuvent, lors de ce transfert et sous certaines conditions environnementales (l'activité bactérienne, présence d'autres espèces chimiques), se transformer en d'autres éléments azotés comme les nitrites, l'ammoniac, le monoxyde d'azote.... De plus en raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées présentes dans l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates et ainsi d'augmenter leur teneur. Ensuite, leur grande solubilité dans l'eau leur permet d'atteindre la zone saturée en eau par lessivage à travers la zone non saturée. Les mécanismes de cette migration dépendent fortement de l'activité biologique (André et al., 2011) et d'autres paramètres tels que la pluviométrie, les propriétés hydrauliques du sol, l'occupation du sol ainsi que le niveau piézométrique de la nappe aquifère (Cameron et al., 1979 ; Sheperd, 1996). Ainsi la réactivité et le transfert des nitrates par infiltration résultent de phénomènes physico-chimiques complexes. D'une part la structure poreuse du sol et du sous-sol détermine grandement les propriétés hydrodynamiques et les temps de transfert des solutés (Feyen et al., 1998) ; et d'autre part la capacité d'échange anionique permet de fixer les ions nitrate (Sposito, 1989). De même, les conditions de saturation jouent un rôle important dans leur transfert et leur réactivité. Les différentes étapes de la migration des nitrates, énoncés dans ce paragraphe, mettent en évidence la complexité des mécanismes régissant leur transfert depuis la surface jusqu'à leur entrée dans la zone saturée, et mériteraient d'être l'objet d'une étude approfondie.

Dans ce travail on décide de se restreindre au suivi des panaches de nitrates au sein de la zone saturée, dans laquelle ils réagissent chimiquement en fonction des propriétés géochimiques de

l'aquifère et migrent sur de grandes distances au point de pouvoir contaminer indirectement des eaux saines souterraines et de surface éloignées. La prédiction du transport des nitrates dans la zone saturée répond à trois enjeux sociétaux majeurs. Le premier est d'abord environnemental car ceux-ci sont responsables de l'eutrophisation des milieux aquatiques engendrant une baisse de leur diversité biologique. Le second est sanitaire, dans la mesure où l'approvisionnement en eau potable provient de la zone saturée des aquifères ; il convient de s'assurer de sa qualité afin de se prémunir contre les effets indésirables d'une contamination. Enfin le dernier est économique, d'une part car la protection des ressources en eau permet d'éviter, lors de leur exploitation, le surcoût de la mise en œuvre d'un procédé de dénitrification et d'autre part l'amélioration du suivi des nitrates accroît l'efficacité des procédés de remédiation des eaux contaminées et la baisse de leur coût.

1.2 Problématique scientifique

Le transport réactif des nitrates dans la zone saturée d'un aquifère est gouverné par des processus hydrogéologiques et géochimiques se déroulant à différentes échelles de temps et d'espace. En effet la zone saturée est un milieu poreux pour lequel la description géométrique peut s'établir à trois échelles. L'échelle microscopique, allant du nanomètre au micromètre, et qualifiée d'échelle porale, décrit précisément l'espace porale et sa frontière avec la matrice poreuse dans toute sa complexité géométrique. L'échelle mésoscopique allant du micromètre au centimètre, décrit l'espace porale du milieu comme un assemblage de pores reliés par des liens formant un réseau ; les pores et les liens ont des formes simples (sphères, cylindres,...). Enfin l'échelle macroscopique allant du centimètre au mètre, qualifiée d'échelle de Darcy, considère le milieu comme homogène et fait abstraction des hétérogénéités microscopiques ; c'est à cette échelle qu'est défini le Volume Élémentaire Représentatif (VER) au-delà duquel la loi de Darcy s'applique. La connaissance de ces processus à toutes ces échelles est essentielle pour comprendre et résoudre les problèmes de contamination. La complexité des processus du transport réactif et la difficulté d'acquisition des données de terrain, entraînent que sa compréhension repose principalement sur sa modélisation mathématique et sa résolution numérique. L'utilisation des modèles de transport réactif dans le domaine des géosciences est courante mais présente des limitations au niveau de la détermination des paramètres d'entrée. En effet ces modèles s'expriment en considérant la zone saturée de l'aquifère à l'échelle de Darcy donc comme un milieu homogène, ce qui n'est pas le cas en réalité. Celui-ci présente des hétérogénéités géométriques microscopiques, qui modifient le processus de transport réactif, dont la valeur des paramètres doit rendre compte. Cet écart à la réalité est à l'origine des échecs que rencontrent ces modèles pour prédire le transport réactif, lorsque leurs paramètres sont déterminés en laboratoire. En effet ces derniers sont généralement déterminés à l'aide de systèmes expérimentaux pour lesquels l'hétérogénéité initiale du milieu est perturbée significativement et souvent perdues. Par conséquent ils ne sont pas représentatifs du milieu dans son état naturel. Par exemple, le processus de dispersion, qui est souvent considéré en régime asymptotique, peut être dépendant du temps (Berkowitz et Sher, 1995, 1998) ; de plus la dispersion réelle (sur le terrain) est souvent plus grande que celle obtenue en laboratoire et cet écart tend à augmenter avec la taille du milieu (Gelhar et al., 1992 ; Rajaram et Gelhar, 1995) ce qui pose la question de la détermination du VER. Les hétérogénéités de composition chimique du milieu entraîne une répartition spatiale hétérogène des processus réactifs se déroulant au sein de la structure poreuse de l'aquifère qui peuvent déboucher sur une modification du transport. Par exemple, un processus d'adsorption se faisant à l'équilibre à l'échelle porale, engendre à l'échelle de Darcy un processus d'adsorption cinétique (Espinoza et Valocchi, 1997). Ces exemples montrent que le transport réactif à l'échelle de

Darcy dépend fortement de celui au sein de la structure porale du milieu, et qu'il est nécessaire de comprendre ce processus à l'échelle porale.

Par conséquent ce travail s'attache au suivi de la concentration de solutés à l'intérieur de la structure poreuse des aquifères. Ensuite ces informations, sur leur comportement à cette échelle, pourront être utilisées pour corriger la valeur des paramètres des modèles de transport réactif à l'échelle de Darcy et dans le futur développer de nouveaux modèles qui tiennent compte implicitement des hétérogénéités microscopiques du milieu.

L'accession à la microstructure de ces milieux poreux, est rendu possible par l'amélioration des techniques d'imagerie. La microtomographie à rayon X permet d'observer la structure porale d'un milieu à une résolution de quelques microns. Cette description fine permet de résoudre les modèles de transport réactif à l'échelle du pore. Cependant pour que les résultats soient transférable à l'échelle de Darcy, notamment pour le calcul des paramètres des modèles à l'échelle de l'aquifère, il est nécessaire que la taille de l'échantillon soit taille suffisante. Dans ce cas il est illusoire de résoudre le transport réactif à l'échelle porale par les méthodes classiques car le temps de résolution est prohibitif. En effet la complexité géométrique du milieu à cette échelle associée au couplage des processus de transport et de réactivité conduit à un système comportant beaucoup trop de degrés de liberté pour être résolu en un temps raisonnable. Pour contourner ce problème, on modélise l'espace porale du milieu poreux à l'échelle mésoscopique par un réseau de pores, qui en est sa simplification géométrique, mais qui conserve en particulier sa topologie. Cette description permet d'étudier les transferts de masse au sein de la microstructure en tenant compte de la structure interne du milieu. Si cette simplification change la géométrie, elle permet de suivre plus précisément la physique du transport de soluté. En effet sur un tel modèle, la résolution du transport réactif est semi-analytique. Cela permet de réduire drastiquement la taille du système et de diminuer le temps de calcul.

La modélisation sur réseau de pores du transport réactif s'est popularisée car elle s'est avérée efficace pour suivre l'évolution d'un soluté au sein d'un milieu poreux et pour le calcul de ses paramètres macroscopiques. Néanmoins on assiste à une multiplication de modèles spécifiques sans lien apparent, non hiérarchisés, pour lesquels les domaines de validité ne sont pas clairement définis. Cette diversité provient de l'étape du calcul analytique qui diffère suivant les applications, ce qui complique la comparaison de ces modèles entre eux. Cependant tous sont quasi-statiques, il considère que le régime asymptotique est atteint à chaque instant dans le réseau. Cette hypothèse n'est pas nécessairement compatible avec le couplage des processus réactifs pour lesquels les temps caractéristiques d'évolution peuvent être plus petit que ceux du transport. En absence de modèle général transitoire, il n'est pas possible de vérifier la validité de cette hypothèse. Au vu du rôle joué par les hétérogénéités (voir paragraphe précédent) il est opportun de s'assurer de la pertinence des modèles existants. En cas d'invalidation, il est nécessaire de développer un nouveau modèle, captant les mécanismes du transport réactif à l'échelle porale dont l'existence influence significativement ce processus à l'échelle macroscopique.

1.3 Objectifs

L'objectif de ce travail est de développer un modèle de transport réactif qui généralise les modèles existants. Il permettra de comprendre les liens entre tous ces modèles, d'identifier ceux qui sont inutiles ou erronés, de déduire les modèles particuliers, de vérifier l'hypothèse concernant l'aspect

quasi-statique du transport et plus globalement d'identifier les paramètres microscopiques pilotant ce processus à l'échelle macroscopique. Pour développer ce nouveau modèle on établit une méthodologie générale qui permettra d'identifier clairement les hypothèses de modélisation à partir desquelles la formulation du modèle sera démontrée mathématiquement.

I.4 Plan du manuscrit

À la suite de cette introduction, ce manuscrit est organisé en six chapitres constituant trois grandes parties de ce travail. La première partie constituée par le chapitre 2 donne le tableau des méthodes utilisées, la seconde partie, qui est le cœur de ce travail, concerne la modélisation dont le traitement est l'objet des chapitres 3, 4, 5 et 6. Enfin la dernière constituée par le chapitre 7 traite de la discrétisation et de la résolution numérique du nouveau modèle. Dans le chapitre 2 on dresse l'inventaire des modèles du transport réactif ainsi que leurs résolutions à l'échelle porale, à l'échelle de Darcy et à l'échelle du réseau de pores. En outre on justifie l'objectif et la méthode employée pour l'atteindre. La méthode générale de modélisation sur réseau de pores est exposée au chapitre 3 ainsi que les hypothèses qui permettent de développer le nouveau modèle. L'application de cette méthode à l'écoulement, c'est-à-dire le transport de fluide, est dans le chapitre 4. Le chapitre 5 quant à lui traite du transport de masse inerte. C'est dans ce chapitre que l'on développe le nouveau modèle qui est analysé en fonction des paramètres le définissant. L'extension du modèle au transport réactif est abordée au chapitre 6: il est question de discuter des hypothèses de modélisation, notamment de leur affaiblissement, pour généraliser le modèle afin de prendre en compte différentes propriétés géométriques du réseau et les processus réactifs. Le chapitre 7 concerne la discrétisation et la résolution du nouveau modèle dont la mise en œuvre sur des réseaux simples permet d'effectuer des tests numériques. Enfin la conclusion sera le lieu pour récapituler les aspects novateur de ce travail et d'énoncer ses perspectives.

Chapitre 2 : Le transport réactif dans les milieux poreux : Etat de l'art

Le transport réactif dans les milieux poreux est un processus qui met en jeu le transport, les aspects réactifs mais aussi la complexité du milieu poreux. Son étude fait intervenir trois échelles spatiales appelées respectivement microscopique, mésoscopique et macroscopique qui sont liées par la taille caractéristique des hétérogénéités du milieu poreux. L'échelle macroscopique (allant du centimètre au mètre) est d'intérêt pratique dans la mesure où elle permet de simuler ce processus à l'échelle du réservoir géologique ou de l'aquifère à partir des modèles issus de la mécanique des milieux continus. Néanmoins l'expression et la valeur des paramètres d'entrée des modèles macroscopiques de transport réactif sont inconnus a priori car ils représentent des caractéristiques effectives du milieu poreux. Leur détermination nécessite de résoudre le processus à l'échelle microscopique. À cette échelle (de l'ordre du micromètre) les modèles classiques issues de la mécanique des milieux continus s'appliquent, et leurs résolutions permettent de déterminer le champ de concentration au sein de l'espace porale. Ce raisonnement multi-échelle repose sur l'existence d'un modèle macroscopique résultant de la mise à l'échelle d'un modèle défini à l'échelle microscopique. Cette condition est respectée dans le cas où ces deux échelles sont découplées, c'est-à-dire qu'il existe un volume à partir duquel un échantillon de cette taille est statistiquement homogène, et sous l'hypothèse de périodicité du milieu. Cependant celles-ci sont invalidées dans le cas du transport réactif dans la mesure où l'homogénéisation à l'échelle macroscopique est difficile à mettre en œuvre. En effet la non-linéarité des modèles réactifs et les réactions d'interfaces, comme celles de précipitation/dissolution ou l'absorption/désorption couplées à la complexité de l'espace porale à l'échelle microscopique, sont responsables de cet échec et de la non séparabilité de ces deux échelles. Par conséquent pour déterminer les paramètres du modèle macroscopique, il est nécessaire de considérer une échelle mésoscopique faisant le lien, pour laquelle le suivi des caractéristiques morphologiques et topologiques du milieu et les processus locaux réactifs sont explicitement pris en compte dans cette détermination. Ensuite, les paramètres macroscopiques peuvent être calculés numériquement à partir de la connaissance de l'évolution du champ de concentration à l'échelle mésoscopique. Ainsi, à ces trois échelles, correspondent trois types de description de l'espace porale et elles conduisent à trois types de modèles.

L'objectif de ce chapitre est de positionner le travail de cette thèse au sein de la littérature s'intéressant au transport réactif. La question principale motivant ce travail concerne la modélisation à l'échelle mésoscopique de ce processus en tenant compte de la complexité de l'espace poral d'un milieu poreux.

I Représentation du milieu poreux

À l'échelle macroscopique celui-ci est représenté comme un milieu continu pour lequel la complexité de la structure interne n'est pas traitée explicitement. Cette dernière intervient à travers les grandeurs macroscopiques, résultant des lois de conservation, que sont la porosité, la perméabilité, le facteur de formation ou la dispersion géométrique. Ces grandeurs sont issues des observations de terrain pour lesquelles les modèles d'écoulement (loi de Darcy) et de transport (convection-dispersion-réaction) s'appliquent. Cette description reste valable tant que la détermination

expérimentale de ces grandeurs est correcte et que les processus se déroulant au sein du milieu n'altèrent pas sa structure interne. Par exemple lors de réactions de précipitation/dissolution le champ des vitesses change ce qui modifie le transport et les vitesses de réactions (Daccord et al., 1993 ; Sahimi et al., 1990) . En cas de non satisfaction de cette hypothèse, ces modèles sont inexacts à moins que l'on soit capable de suivre l'évolution des grandeurs macroscopiques.

Une deuxième représentation s'attache à décrire le milieu à l'échelle microscopique en se rapprochant le plus fidèlement possible de sa complexité réelle. Cette description permet d'obtenir une représentation continue à l'échelle microscopique sur laquelle les lois de conservation s'appliquent. Ici chaque point du milieu est soit solide (imperméable et non poreuse) soit vide (totalement perméable et poreuse) (Adler, 1992). La structure poreuse est générée à partir de lames minces (Adler et al., 1990) ou reconstruit par micro-tomographie (Spanne et al., 1994 ; Lindquist et al, 2000 ; Oren et Bakke, 2003 ; Sok et al., 2002). Les avancées des techniques d'imagerie des années 90 (Hazlett, 1995 ; Ferréol et al, 1995) ont permis de les appliquer à l'extraction de la structure interne des milieux poreux. Cette méthode non destructive donne accès à une description locale de l'espace poral et de la matrice solide avec des résolutions de l'ordre du micromètre. Sur un tel domaine, le transport réactif se modélise à partir des équations de conservation (quantité de mouvement ou Navier-Stokes, masse, énergie) et sa résolution se fait naturellement à l'aide des méthodes de discrétisation classique que sont les volumes finis et les méthodes de Galerkin. La complexité géométrique d'une telle description entraîne que la discrétisation spatiale du milieu doit faire intervenir beaucoup de mailles pour calculer une solution numérique approchant correctement le champ réel de concentration ; par conséquent cette méthode est gourmande en temps et son application est bornée aux domaines de petites tailles comportant seulement quelques pores.

Enfin la dernière représentation modélise géométriquement un milieu poreux par un réseau. Les modèles de réseaux (Fatt, 1956 ; Chatzis et Dullien, 1977) permettent de faire le lien entre la représentation microscopique, beaucoup trop complexe pour considérer des échantillons de taille macroscopique ou de celle du VER, et la représentation macroscopique qui lisse toutes les hétérogénéités. L'approche réseau présente l'avantage de tenir compte de la topologie de l'espace poral. Cependant sa morphologie est décrite à cette échelle de manière simplifiée à travers des éléments de bases (sphère, cylindre, prisme, cube,...) : le réseau est le résultat de l'agencement des éléments de base deux à deux. Cette simplification permet d'intégrer analytiquement les processus sur chacun de ces éléments locaux. Par conséquent cette représentation décompose le domaine poral avec beaucoup moins d'éléments que dans le cas d'un maillage, impliquant que le nombre de degrés de liberté varie linéairement en fonction du nombre d'éléments. Ainsi il est possible de considérer des échantillons d'une taille suffisamment grande (plusieurs dizaines de milliers d'éléments de base) pour déduire les paramètres macroscopiques du milieu tout en conservant une partie de la complexité géométrique. Notamment cela permet de prendre en compte les effets liés à la connectivité et à la distribution de la taille des volumes de pores (Békri et Vizika, 2006). Ces raisons sont à l'origine de notre choix, en vu d'intégrer les équations du transport réactif.

II Les processus du transport réactif à l'échelle porale

Dans cette partie on note Ω le domaine du milieu poreux, Ω_s sa matrice solide, Ω_f sa matrice poreuse totalement saturée en fluide ; $\partial\Omega_s = \partial\Omega_f$ est l'interface entre Ω_s et Ω_f , on l'appelle aussi l'interface solide. Le transport réactif à l'échelle porale fait intervenir le couplage de trois processus qui sont l'écoulement, le transport et la réactivité chimique. D'emblée, on se restreint au cas où les

effets thermique n'ont aucune influence sur ce processus : cette hypothèse est conforme à l'application au transport de polluant dans les aquifères se situant à faible profondeur. Ensuite, la structure interne du milieu poreux est susceptible de se modifier sous l'effet d'une part de contraintes mécaniques dues au transfert de la quantité de mouvement du fluide vers la matrice solide et d'autre part de réactions de précipitation/dissolution à l'interface de la matrice. On suppose dans ce travail que la cohésion de la matrice solide est suffisamment forte pour résister aux contraintes de pression dues à l'écoulement. Par conséquent les processus réactifs sont seuls responsables du changement de la géométrie du milieu.

II.1 Modélisation de l'Écoulement

La conservation de la masse et de la quantité de mouvement permettent d'établir le modèle d'écoulement dont la résolution détermine le champ de vitesses au sein du fluide circulant dans la matrice poreuse. Les équations de Navier-Stokes modélisent l'écoulement à l'échelle microscopique, et dans le cas d'un fluide Newtonien elles prennent la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \text{div}(\rho_f \vec{u}) &= 0 \\ \rho_f \frac{\partial (\vec{u})}{\partial t} + \rho_f (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{u} &= \rho_f \vec{f} - \overrightarrow{\text{grad}} p + \mu \Delta \vec{u} + \frac{1}{3} \mu \times \overrightarrow{\text{grad}} (\text{div } \vec{u}) \end{aligned} \quad \text{dans } \Omega_f \quad (2.1)$$

Où

- $\vec{u}(t, X)$ est la vitesse du fluide au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t
- $p(t, X)$ est la pression au sein du fluide au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t
- $\rho_f(t, X)$ est la masse volumique du fluide au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t
- $\vec{f}$ est une force par unité de masse s'exerçant sur le fluide
- μ est la viscosité dynamique du fluide
- $\overrightarrow{\text{grad}}$, div et Δ sont respectivement les opérateurs différentiels gradient, divergence et le laplacien

Si on considère que le fluide est assimilable à de l'eau, celui-ci est incompressible, c'est-à-dire que sa composition n'affecte pas sa masse volumique. D'autre part il est visqueux et vérifie l'hypothèse de Stokes. Par ailleurs, on se place dans le cas où les vitesses sont suffisamment faibles pour que les effets visqueux soient prépondérants devant les effets inertiels ($Re \ll 1$ où Re est le nombre de Reynolds). Ainsi on peut considérer un écoulement de Stokes. Si de plus on se place en régime permanent, les équations (2.1) se simplifient et donnent,

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{u}) &= 0 \\ \mu \Delta \vec{u} &= \overrightarrow{\text{grad}} p - \rho_f \vec{g} \end{aligned} \quad \text{dans } \Omega_f \quad (2.2)$$

Où $\vec{f} = \vec{g}$ est l'accélération de la pesanteur. On considère que la seule force massique s'appliquant au fluide est le poids. De plus la nature visqueuse du fluide entraîne que sa vitesse est nulle sur l'interface solide, c'est-à-dire

$$\vec{u} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega_s \quad (2.3)$$

II.2 Modélisation du transport de masse

Le transport de masse traduit sa conservation sur chaque élément de volume microscopique. Elle fait intervenir un terme de transport et un terme de création de masse appelé aussi terme réactif. De manière générale les milieux poreux sont, d'une part, le siège de réactions volumiques ou homogènes qui mettent en jeu les espèces aqueuses présentes au sein du fluide et, d'autre part, des réactions de surface à l'interface solide ou hétérogènes dans lesquelles les espèces en phases solides sont considérées. Finalement cette conservation de masse se traduit par l'équation convection-diffusion-réaction suivante

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}c_i) - D_m^i \Delta c_i = R_i^f(c) \quad \text{dans } \Omega_f \quad (2.4)$$

Avec les conditions aux bords

$$(\vec{u}c_i - D_m^i \vec{\nabla} c_i) \cdot \vec{n} = R_i^s(c) \quad \text{sur } \partial\Omega_s \quad (2.5)$$

Où

- $c_i(t, X)$ est la concentration de l'espèce aqueuse i au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t . Le vecteur $c \equiv c(t, X)$ contient la concentration de toutes les espèces en (t, X) .
- D_m^i est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce aqueuse i
- $\vec{u}(t, X)$ est la vitesse au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t
- $R_i^f(c(t, X))$ est le terme de réactions volumiques de l'espèce aqueuse i au point $X = (x, y, z)$ du fluide et au temps t .
- $R_i^s(c(t, X))$ est le terme de réactions à l'interface solide de l'espèce i au point $X = (x, y, z)$ du bord et au temps t .
- $\vec{n}$ est la normale extérieure sur le bord

Dans le cas général, le modèle de transport (2.4) et (2.5) doit être couplé avec le modèle d'écoulement (2.1). Cependant, dans ce travail, comme l'écoulement est de Stokes par conséquent celui est découplé du transport. Cette hypothèse implique que les espèces aqueuses sont toujours suffisamment diluées pour supposer que les variations de densité soient négligeables lors du transport. Ainsi le champ de vitesses est connu à priori et le modèle de transport se simplifie,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} c_i - D_m^i \Delta c_i = R_i^f(c) \quad \text{dans } \Omega_f \quad (2.6)$$

Avec les conditions de bord

$$-D_m^i \vec{\nabla} c_i \cdot \vec{n} = R_i^s(c) \quad \text{sur } \partial\Omega_s \quad (2.7)$$

Cette condition de bord peut être à l'origine d'un couplage entre le transport et l'écoulement. En effet les modifications de la forme géométrique du bord $\partial\Omega_s$ dues à des réactions de précipitation/dissolution entraînent la modification du champ de vitesses puis celle du champ de concentration.

Afin que la modélisation soit complète, les termes réactifs pour chaque espèce aqueuse doivent être exprimés de sorte que le champ de concentration puisse être connu à chaque instant. D'après

Lichtner (1996), les termes de création de masse $R_i^f(c)$ et $R_i^s(c)$ s'écrivent en toute généralité pour les solutions aqueuses, de la manière suivante

$$R_i^f(c) = \sum_j v_{ij} r_j(c) \quad (2.8)$$

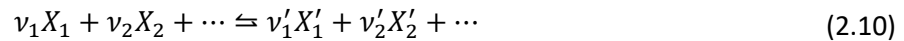
Où v_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction volumique j et $r_j(c)$ la vitesse de réaction de celle-ci, et

$$R_i^s(c) = \sum_m v_{im} r_m(c) \quad (2.9)$$

Où v_{im} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction de surface m et $r_m(c)$ la vitesse de réaction de celle-ci

II.3 Modélisation des vitesses réactions

La vitesse de réaction détermine la vitesse à laquelle les réactifs se transforment en produit. À chaque instant elle dépend de la concentration des espèces présentes et son expression est fonction de la réaction considérée. Soit la réaction réversible suivante :



Où les v_i et v'_i sont respectivement les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits. Ils sont tous positifs. La vitesse de transformation (disparition ou production) de chacune des espèces de cette réaction respecte la loi de conservation imposée par celle-ci. Ainsi la vitesse de réaction r de (2.10) est reliée à l'évolution de la concentration de chaque espèce et elle s'écrit (Lichtner, 1996)

$$r = -\frac{1}{v_1} \frac{d[X_1]}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{d[X_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{v'_1} \frac{d[X'_1]}{dt} = \frac{1}{v'_2} \frac{d[X'_2]}{dt} = \dots \quad (2.11)$$

Où $[X_i]$ et $[X'_i]$ sont respectivement les concentrations du réactif X_i et du produit X'_i . D'autre part cette vitesse s'écrit aussi (Lichtner, 1996) de la manière suivante

$$r = -r^+ + r^- \quad (2.12)$$

où r^+ et r^- sont respectivement les vitesses de réaction directe (sens gauche-droite) et inverse (sens droite-gauche). Elles s'écrivent en fonction des activités chimiques des espèces X_i et X'_i :

$$\begin{aligned} r^+ &= k^+ (a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots) \\ r^- &= k^- (a'_1{}^{v'_1} a'_2{}^{v'_2} \dots) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Les activités a_i et a'_i dépendent entre autres de la concentration des différentes espèces. Leurs valeurs sont 1 lorsque les espèces sont solides, et lorsque les espèces sont aqueuses on définit des coefficients d'activités γ_i et γ'_i permettant de relier les activités des espèces à leurs concentrations :

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_i [X_i] \\ a'_i &= \gamma'_i [X'_i] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ensuite, suivant les applications, il existe plusieurs théories permettant de déduire les expressions des coefficients γ_i et γ'_i . Les principales sont celles de Debye-Hückel, de Davis, de Pitzer ou de la SIT (Specific ion interaction theory).

III Processus du transport réactif à l'échelle de Darcy

Les milieux poreux à cette échelle sont considérés comme continus. Par conséquent, les modèles d'écoulement et de transport sont issus de l'application, sur un élément de volume, des lois de conservation de la mécanique des milieux continus. Ici l'élément de volume comporte une phase liquide et une partie solide, et la proportion de l'une par rapport à l'autre est déterminé par la porosité.

III.1 Modèle d'écoulement

On se place dans les mêmes hypothèses que pour l'écoulement à l'échelle microscopique, à savoir, un écoulement de Stokes stationnaire. On considère que la phase solide n'est pas modifiée par les contraintes mécaniques dues à l'écoulement du fluide. Dans ces conditions l'écoulement est régit à l'échelle macroscopique par la loi de Darcy

$$\vec{q} = \Phi \vec{u} = -\frac{k}{\mu} (\vec{\nabla} p - \rho_f \vec{g}) \quad (2.15)$$

Où

- $\vec{u}(X)$ est la vitesse réelle ou interstitielle au point $X = (x, y, z)$ du milieu
- $\vec{q}(X)$ est la vitesse de Darcy ou de filtration au point $X = (x, y, z)$ du milieu
- $p(X)$ est la pression au point $X = (x, y, z)$ du milieu
- ρ_f est la masse volumique du fluide
- $\vec{g}$ est l'accélération de la pesanteur
- μ est la viscosité dynamique du fluide
- $\Phi(X)$ est la porosité au point $X = (x, y, z)$ du milieu

III.2 Modèle de transport

Le transport de masse dissoute est modélisé par une équation de convection-dispersion-réaction

$$\frac{\partial(\Phi c_i)}{\partial t} + \text{div}(\Phi \vec{u} c_i - \Phi D_i \vec{\nabla} c_i) = R_i^f(c) + R_i^s(c) \quad (2.16)$$

Où

- $c_i(t, X)$ est concentration de l'espèce aqueuse i au point $X = (x, y, z)$ du milieu au temps t . Le vecteur $c \equiv c(t, X)$ contient la concentration de toutes les espèces en (t, X) .
- $D_i(X)$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce aqueuse i au point $X = (x, y, z)$.
- $\vec{u}(t, X)$ est la vitesse au point $X = (x, y, z)$ du fluide au temps t
- $R_i^f(c(t, X))$ est le terme de réactions volumiques l'espèce aqueuse i au point $X = (x, y, z)$ du fluide et au temps t .
- $R_i^s(c(t, X))$ est le terme de réactions à l'interface solide de l'espèce i au point $X = (x, y, z)$ du milieu et au temps t .

L'évolution des espèces de la phase solide est régit par l'équation suivante

$$\frac{\partial(\Phi_m)}{\partial t} = R_m^s(c) \quad (2.17)$$

Où

- $\Phi_m(t, X)$ est la fraction volumique de l'espèce en phase solide au point $X = (x, y, z)$ du milieu au temps t .
- $R_m^s(c(t, X))$ est le terme de réactions à l'interface solide de l'espèce m au point $X = (x, y, z)$ du milieu et au temps t .

D'après Lichtner (1996) (voir aussi (2.8) et (2.9)), les termes de création de masse $R_i^f(c)$ et $R_i^s(c)$ s'écrivent

$$R_i^f(c) = \sum_j v_{ij} r_j(c) \quad (2.18)$$

Où v_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction volumique j et $r_j(c)$ la vitesse de réaction de celle-ci, et

$$R_i^s(c) = \sum_n v_{in} r_n(c) \quad (2.19)$$

Où v_{mn} est le coefficient stœchiométrique du l'espèce i dans la réaction de surface n et $r_n(c)$ la vitesse de réaction de celle-ci. On note que dans le cas où l'espèce est un minéral, seules les réactions d'interfaces sont responsables de sa création ou sa destruction. Ainsi la vitesse de réaction est uniquement décrite par R_m^s qui se décompose comme suit

$$R_m^s(c) = \sum_n v_{mn} r_n(c) \quad (2.20)$$

où v_{mn} est le coefficient stœchiométrique du l'espèce minérale m dans la réaction de surface n et $r_n(c)$ la vitesse de réaction de celle-ci.

Pour finir on remarque que le transport se couple avec l'écoulement à travers le changement de porosité que peut engendrer les réactions de précipitation/dissolution au sein du milieu.

III.3 Modélisation des vitesses de réactions

La modélisation des vitesses de réactions à l'échelle macroscopique reste un challenge de premier plan du processus de transport réactif. Dans le cas où l'on néglige la complexité géométrique du milieu, la modélisation de la vitesse de réaction est analogue à celle de l'échelle microscopique : ici les concentrations des espèces aqueuses dans un élément de volume sont Φc_i et les espèces solides sont quantifiées par leur fraction molaire Φ_m . Cependant cette complexité ne peut pas être ignorée (Ili et al., 2006 ; Dentz et al., 2011) et cette méthode de modélisation analogue à celle de l'échelle microscopique ne permet pas d'obtenir un modèle réactif adéquat. En effet la modélisation microscopique des vitesses de réactions suppose que les espèces sont instantanément parfaitement mélangées dans l'élément de volume. Cette hypothèse n'est plus vérifiée à l'échelle macroscopique car les hétérogénéités géométriques du milieu poreux introduisent un temps de transport et des gradients de concentrations. Ce verrou est à l'origine de la considération de modèles mésoscopiques capables de faire le lien entre l'échelle microscopique et macroscopique.

IV Transport réactif à l'échelle mésoscopique

Cette échelle fait le lien entre le processus défini au niveau des pores et sa description au niveau du réservoir géologique. Elle permet, d'une part, de maintenir la cohérence du modèle à travers les échelles spatiales dans les cas où les méthodes théoriques de mise à l'échelle échouent, ce qui est le cas pour la détermination des vitesses de réactions et, d'autre part, de calculer rapidement les paramètres effectifs entrant dans les modèles macroscopiques. Ici la modélisation du milieu poreux se fait par un réseau de pores qui, par définition, simplifie l'espace porale en un réseau prenant par exemple la forme d'un assemblage de sphères reliées par des cylindres. Dans cette description les sphères et les cylindres peuvent être remplacées par d'autres formes géométriques comme des cubes et des prismes. Les modèles de transport réactif sont établis en appliquant les lois de conservation de la mécanique des milieux continus au niveau de chacun de ces éléments du réseau, soient les sphères et les cylindres. Dans cette partie on ne détaille pas cette modélisation car elle est l'objet du paragraphe VI qui expose l'état de l'art concernant les réseaux pores tant du point de vue de leur construction que de celui de la modélisation du transport réactif sur ces modèles géométriques simplifiés.

V Résolution numérique du transport réactif

Dans cette partie on s'intéresse aux méthodes de résolution numérique du transport réactif. Celles-ci dépendent de l'échelle à laquelle le modèle est défini. D'après les paragraphes II et III, le modèle à l'échelle microscopique et celui à l'échelle macroscopique sont issus de la mécanique des milieux continus ; tandis qu'à l'échelle mésoscopique (voir paragraphe IV) la modélisation sur réseaux de pores du transport réactif conduit à un modèle d'une autre nature comme on le verra dans le paragraphe VI et les chapitres suivants. Tout d'abord les méthodes de résolution de ces modèles diffèrent essentiellement sur la méthode numérique de résolution du transport. Celles-ci se décomposent à l'échelle du continuum en deux grandes familles qui sont les méthodes Eulériennes et Lagrangiennes. Les premières regroupent les méthodes de maillage comme les méthodes de CFD (éléments finis, etc...) et Boltzmann sur réseau tandis que les secondes sont des méthodes particulières comme les marches aléatoires et SPH (Smooth Particle Hydrodynamics). En outre, il est commode pour des questions de stabilité numérique et pour réduire les temps de calculs de décomposer le transport réactif en une partie de transport inerte et une partie de réaction, résolues itérativement l'une après l'autre.

V.1 Méthodes de CFD

Ces méthodes classiques de discrétisation reposent sur le maillage de l'échantillon du milieu poreux. Ensuite, sur chacune des mailles, il convient de discrétiser les équations définissant le transport réactif afin d'obtenir un système matriciel. Sa résolution permet de connaître la valeur des champs de vitesse et de concentration au niveau de chacune des mailles. Si cette discrétisation consiste en un développement de Taylor des opérateurs différentiels alors la méthode est celle des différences finies, si le système matriciel résulte de l'intégration volumique des équations sur chacune des mailles alors la méthode est celle des volumes finis et enfin si la discrétisation découle de la décomposition des inconnues sur une base choisie de fonctions alors la méthode est de Galerkin (éléments finis). Il s'en déduit des schémas numériques robustes, précis et efficaces dont la résolution permet de rapidement résoudre le transport réactif à l'échelle macroscopique. Toutefois ils s'avèrent inadaptés à l'échelle microscopique pour des échantillons de la taille du VER car la

complexité géométrique du milieu poreux nécessite d'augmenter drastiquement le nombre de mailles ce qui rend ces méthodes chronophages et gourmandes en espace mémoire très important.

V.2 Méthodes de Boltzmann sur réseau

La méthode Boltzmann sur réseau se base sur une méthode cinétique. L'inconnue est la fonction de densité des particules qui est évaluée sur chacun des nœuds d'une grille spatiale; elle dépend du temps, de la position et de la vitesse des particules. L'objectif étant de calculer un écoulement dans le régime hydrodynamique ; la discrétisation en vitesse de la fonction de densité est grossière et ne comporte que quelques vitesses (au nombre de 3) par direction. Ces vitesses permettent de passer d'un point de la grille à un autre ce qui simplifie le schéma numérique en évitant toute interpolation. À chaque nœud les particules entrent en collision suivant le modèle de Bhatnagar-Gross-Krook (Bhatnagar et al, 1994) pour les fluides Newtonien. Cette approche a été appliquée avec succès pour les écoulements multiphasiques et multi-espèces dans des géométries complexes (comme les milieux poreux) dont les interfaces changent avec le temps (Shan et Chen, 1993). Plus récemment, Kang et al. (2002, 2003, 2005) ont étendu la méthode pour simuler les phénomènes de précipitation et de dissolution dans les milieux poreux. La méthode Boltzmann sur réseau est efficace pour la simulation du transport réactif dans les milieux poreux à l'échelle porale car elle se couple naturellement avec les modèles d'interfaces dans des géométries complexes (Kang et al., 2005). Cependant la précision et le temps de calcul dépendent du nombre d'éléments du réseau et du nombre de directions possible pour les vitesses. Plus la géométrie est complexe, plus le réseau doit être fin pour capter les phénomènes locaux tels que les phénomènes de réactivités à l'interface fluide-solide. De ce fait, comme dans le cas précédent, la complexité de la géométrie décuple le temps de calcul.

V.3 Méthode SPH (Smooth Particle Hydrodynamics)

La méthode SPH a été développée dans les années soixante-dix pour simuler les écoulements de fluides stellaires en astrophysique (Lucy, 1977 ; Gingold et Monaghan, 1977). Cette méthode permet de reconstruire un champ continu (vitesse, pression, concentration) dans tout l'espace à partir de sa connaissance en certains points de contrôle, dont on suit le mouvement. Ces points sont affectés d'une masse et d'une densité en accord avec le volume qu'ils modélisent, ce qui en fait des particules. Ensuite, les équations de conservation de la mécanique des milieux continus sont formulées sur le domaine physique que représentent ces particules dont la position est connue à chaque instant ; leurs déplacements sont gouvernés par ces lois de conservation. Ces particules se déplacent et interagissent via des forces surfaciques et volumiques à l'intérieur d'une sphère d'influence autour de chaque particule. C'est dans ce voisinage que les différentes grandeurs physiques (quantité de matière, flux, densité,...) sont calculées. Zhu et al. (1999) ont adapté cette approche pour la simulation des écoulements en milieux poreux, et Tartakovsky et al. (2007) ont étendu la méthode SPH pour simuler le transport réactif incluant les phénomènes de précipitation et de dissolution. De par sa nature, cette méthode a tendance à régulariser les champs. Donc tous les problèmes d'interfaces nécessitent d'augmenter le nombre de particules ce qui augmente le nombre d'éléments des voisinages et donc le temps de calcul. De la même manière, la faible régularité des champs nécessite d'augmenter le nombre de particules. Finalement, la complexité des milieux poreux peut être gérée en augmentant le nombre de particules et donc la taille du système dont la résolution nécessite un temps de calcul qui n'est pas raisonnable pour des échantillons de milieux poreux de taille conséquente.

V.4 Marche aléatoire

La marche aléatoire permet de simuler le transport d'une particule sur le domaine représentant le milieu poreux. Chaque particule est soumise au transport par convection (dû au déplacement du fluide) et à celui par diffusion (dû à l'agitation thermique) modélisé par une loi de Fick. Dans cette méthode, les particules se déplacent dans un premier temps de manière déterministe par convection suivant les lignes de courant puis de manière stochastique par diffusion. Ce second transport est un processus markovien qui permet à chaque particule de changer de ligne de courant. La marche aléatoire est exempte de dispersion numérique car elle s'intéresse uniquement à la trajectoire des particules. Ainsi elle est généralement utilisée pour déterminer des coefficients macroscopiques de transport tels que la vitesse moyenne, la diffusion moléculaire et la dispersion (Salle et al.,1993 ; Békri et al.,1995)

V.5 Découpe d'opérateurs du transport réactif (Operator Splitting)

Le transport réactif peut faire intervenir un grand nombre de réactions chimiques avec des temps caractéristiques de réactions très variés, auquel il faut ajouter les différents temps de transport par convection et diffusion et la complexité géométrique du milieu. Cette hétérogénéité des temps d'évolution de ces processus peut être à l'origine d'instabilités numériques empêchant une résolution efficace du transport réactif. Pour remédier à cela on peut appliquer une méthode de découpe (splitting) d'opérateurs qui permet de résoudre séparément le transport et la réactivité. Ainsi les méthodes principales de résolutions sont les suivantes : en raison de leur prédominance dans la littérature, on explicite ces méthodes uniquement sur les modèles de transport eulériens qu'on peut décrire comme suit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = T(c) + R(c) \quad (2.21)$$

Où $c(t, X)$ est le vecteur des concentrations au temps t et au point X de l'espace, $T(c(t, X))$ et $R(c(t, X))$ sont respectivement les opérateurs de transport et de réactivité en (t, X) . On note T_i^n et R_i^n les discrétisations respectives des opérateurs de transport et de réactivité au nœud i et au n ème pas de temps, et Δt le pas de temps. De plus on note $c^n(X_i)$ la concentration discrétisée au nœud i et au n ème pas de temps.

Approche globale implicite (GIA)

Cette méthode n'utilise pas de découpe d'opérateur, c'est le cas général qui se discrétise de la manière suivante

$$\frac{c^{n+1}(X_i) - c^n(X_i)}{\Delta t} = T_i^{n+1}(c) + R_i^{n+1}(c) \quad (2.22)$$

Approche séquentielle non-itérative (SNIA)

Cette méthode permet de découpler la résolution du transport et la résolution de la réactivité. À chaque pas de temps, la résolution du transport réactif s'effectue en deux étapes. On note N_{tot} le nombre total d'espèce. La première consiste à transporter les espèces chimiques pendant le pas de temps (Δt)

$$\frac{c_j^{trans}(X_i) - c_j^n(X_i)}{\Delta t} = T_i^n(c_j), \quad j = 1, \dots, N_{tot} \quad (2.23)$$

c_j^{trans} est la concentration de l'espèce j après le transport. Puis la seconde consiste à les faire réagir entre elles pour obtenir la concentration au pas de temps suivante, c'est-à-dire

$$\frac{c^{n+1}(X_i) - c^{trans}(X_i)}{\Delta t} = R_i^{n+1}(c), \quad j = 1, \dots, N_{tot} \quad (2.24)$$

Approche séquentielle itérative (SIA)

Cette méthode est similaire à la méthode SNIA où le transport et la réactivité sont résolus séquentiellement, ici les concentrations sont résolues en même temps. À chaque pas de temps elle résout itérativement le transport réactif jusqu'à ce que la différence entre les concentrations de deux itérations successives soit plus petite qu'une valeur de tolérance prédéterminée :

$$\frac{c^{n+1,m+1} - c^n}{\Delta t} - T_i^{n+1}(c^{n+1,m+1}) = R_i^{n+1}(c^{n+1,m}) \quad (2.25)$$

Et

$$\frac{c^{n+1,m+2} - c^n}{\Delta t} - R_i^{n+1}(c^{n+1,m+2}) = T_i^{n+1}(c^{n+1,m+1}) \quad (2.26)$$

Où $c^{n+1,m}$ est la valeur de la concentration à l'instant $n + 1$ après m itérations.

VI Modèles mésoscopiques : approche des réseaux de pores

Dans ce travail de thèse, pour les raisons évoquées précédemment, on a décidé de choisir les modèles de réseaux de pores pour résoudre le transport réactif dans les milieux poreux. Son principe est de simplifier la description géométrique du milieu afin d'intégrer plus efficacement les processus d'écoulement, de transport et de réactivité tout en gardant de l'information sur les transferts de masse et fluide. Ainsi le milieu réel est modélisé par un réseau où les nœuds sont les pores et les liens sont l'espace porale entre les nœuds. Cette modélisation géométrique permet de faire la transition entre l'échelle du pore et l'échelle de Darcy. Son efficacité provient des formes particulières des pores (sphère, cube) et des liens (cylindre, prisme) dans lesquels il est possible de résoudre analytiquement les champs de vitesse et de concentration. On obtient donc un modèle semi-analytique où les inconnues sont situées au niveau des nœuds ou pores et des liens. Par conséquent la taille du système est bien plus faible que dans les modèles CFD ce qui diminue significativement le temps de calcul.

Les réseaux de pores ont initialement été introduits par Fatt (1956) pour étudier l'écoulement multiphasique. Depuis ils ont été utilisé pour différentes applications comme les écoulement non newtonien (Lopez et al., 2003 ; Balhoff, 2005), non darcien (Thauvin et Mohanty, 1998 ; Balhoff et Wheeler, 2009), la dispersion de soluté (Sahimi, 1986 ; Sorbie et Cifford, 1991 ; Bijeljic et al., 2004 ; Bijeljic et Blunt, 2007 ; Acharya et al., 2007b), le transport réactif (Hoefner et Fogler, 1988 ; Li et al., 2006 ; Algive et al., 2010 ; Raoof, 2013), les écoulement multiphasiques (Koplik et Lasseter, 1985 ; Al-Gharbi et Blunt, 2005 ; Piri et Blunt, 2005) ou les phénomènes d'évaporation (Pratt, 1993, 2002). La littérature concernant les écoulements multiphasique est fournie, principalement pour ses applications dans le domaine pétrolier (Celia et al, 1995 ; Blunt, 2001 ; Berkowitz et Ewing, 1998) et celle concernant le transport réactif monophasique se densifie en raison de l'intérêt industriel que

représente le stockage de CO_2 (Varloteaux et al., 2013 ; Kim et al., 2011). Dans cette thèse on s'intéresse uniquement au transport réactif monophasique, par conséquent seuls ces modèles sont discutés dans le paragraphe VI.2.

Le principe de la modélisation sur réseau de pores est simple car elle décompose la structure du milieu poreux en deux composantes. D'une part la morphologie qui répertorie les formes géométriques des pores et des liens (volume, rayon, section, surface,...) et d'autre part la topologie qui décrit la manière dont les pores sont reliés entre eux (identification des voisins et nombre de voisins). Afin qu'un réseau soit physiquement représentatif d'un milieu réel, il est nécessaire de correctement ajuster ses caractéristiques géométriques. Celles-ci qui apparaissent sous la forme de distributions statistiques, ne tiennent pas compte des corrélations spatiales (Øren et Bakke, 2003). Par conséquent elles ne définissent pas uniquement les réseaux. Ainsi ces dépendances spatiales peuvent être partiellement réintégrées en ajustant la position des pores et des liens en fonction de grandeurs macroscopiques comme la porosité ou la perméabilité, qui caractérisent le milieu poreux et sont mesurables en laboratoire (Fisher et Celia, 1999 ; Vogel, 2000).

La construction de réseau de pores tenant compte des corrélations spatiales est possible depuis les années 90, grâce aux progrès de la tomographie qui permet d'avoir accès à la structure interne du milieu poreux. L'utilisation de cette dernière permet de se rapprocher de la complexité réelle du milieu malgré les simplifications induites par l'approche réseau de pores (Lindquist et al., 2000 ; Oren et Bakke, 2003 ; Sok et al., 2002 ; Youssef et al., 2007). La génération des réseaux par cette méthode est bien plus avantageuse, il convient donc d'explicitier la méthode permettant d'aboutir à un réseau à partir de cette technique d'imagerie.

VI.1 Génération de réseaux de pores par microtomographie

La microtomographie est une technique d'imagerie non destructive qui permet de reconstruire numériquement une image 3D en nuance de gris à partir de projections 2D de l'échantillon étudié. Ensuite, par analyse d'image, on est capable de déterminer le réseau de pores avec les propriétés géométriques de ses pores et ses liens. Cette construction se déroule en deux étapes que sont la segmentation et la squelettisation à partir de laquelle les pores et les liens sont déterminés.

La segmentation consiste en la séparation de la matrice des vides de l'échantillon de la matrice solide. Pour cela des algorithmes (Oh et Lindquist, 1999) transforment l'image en nuance de gris en une image binaire en attribuant à chaque voxel une valeur suivant la phase à laquelle il appartient. Cette transformation est effectuée suivant un seuil dépendant de l'image (Iassonov et al., 2009 ; Porter et Wildenschild, 2010 ; Wang et al., 2011).

Une fois que la matrice des vides est connue on peut en extraire son squelette. Le squelette d'un milieu poreux est la représentation filaire qui permet de retranscrire la structure de l'espace poral. Les deux méthodes majeures de squelettisation sont la méthode de l'axe médian (Thovet et al., 1993 ; Lindquist et al., 1996 ; Lindquist et Venkatarangan, 1999) et la méthode de la sphère maximale (Silin et Patzek, 2006 ; Al-Kharusi et al, 2006 ; Dong et Blunt, 2009). La méthode de l'axe médian consiste à réduire l'espace poral en un squelette à l'aide d'un algorithme de type « feu de prairie » (Lindquist et al., 1996 ; Thompson et al., 2006). En partant des bords de la matrice des vides, des couches successives de voxels sont supprimées itérativement jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'avancer. Les centres des pores sont les intersections entre trois lignes ou plus. Ces pores sont fusionnés si la distance entre leur centre respectif est plus petite qu'une certaine longueur. Les liens

sont définis autour des segments reliant les centres des pores. Lindquist (2000) suivi par Shepard et al. (2005) ont déterminés un algorithme pour déterminer les propriétés géométriques des pores et des liens. La méthode des sphères maximales consiste à déterminer pour chaque voxel la plus grande sphère, dont il est le centre, inscrite dans l'espace poral. Ensuite en considérant uniquement les voxels pour lesquels la sphère maximale n'est pas incluse dans celle d'un autre voxel, on peut déterminer les pores et les liens. En effet on obtient un ensemble de sphères se chevauchant, le centre d'un pore est le voxel dont la sphère maximale est la plus grande parmi toutes les sphères maximales la chevauchant. Ensuite un lien est représenté par l'ensemble des sphères maximales se chevauchant compris entre deux sphères maximales de plus grand rayon.

VI.2 Modèles de transport réactif dans les réseaux de pores

Ces dernières années, les modèles de transport réactif de solutés se sont multipliés en raison de la diversité des applications de ces derniers. Un prérequis à leur formulation est la connaissance du champ de vitesses dans les liens du réseau. Le calcul d'un écoulement de Stokes stationnaire dans un réseau de pores est bien maîtrisé depuis Fatt (1956). Dans ce cas le débit dans un lien q_{ij}^v suit la loi de Hagen-Poiseuille, il donc est proportionnel à la chute de pression $\Delta P_{ij} = P_i - P_j$, qui est constante, le long du lien

$$q_{ij}^v = g_{ij} \Delta P_{ij} \quad (2.27)$$

P_i et P_j sont les pressions dans les pores d'indices i et j (voir Figure 2-1) reliés par un lien, g_{ij} est la conductance hydraulique dans ce lien. En particulier pour un lien cylindrique de rayon r et de longueur l et un fluide de viscosité μ , la conductance vaut $g = \frac{\pi r^4}{8\mu l}$.

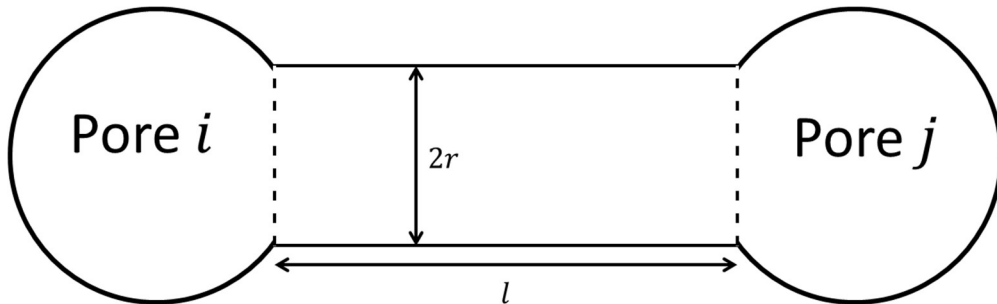


Figure 2-1 : Schéma d'un lien avec ses pores adjacents

Par ailleurs l'incompressibilité du fluide entraîne une loi de Kirchhoff au niveau de chaque pore, par conséquent en faisant le bilan de masse sur chacun d'entre eux le modèle d'écoulement s'écrit

$$\sum_j g_{ij} \Delta P_{ij} = 0 \quad (2.28)$$

Et après réarrangement des termes on obtient le système linéaire

$$GP = b \quad (2.29)$$

Où G est la matrice contenant les conductances hydrauliques g , P est le vecteur inconnu des pressions dans les pores et enfin b rend compte des conditions aux limites du réseau comme

l'imposition des pressions ou des débits. Sa résolution permet de calculer le champ de pression puis de remonter à l'aide de la loi de Hagen-Poiseuille à la vitesse dans les liens.

Les modèles de transport utilisent le champ de vitesse calculé comme précédemment. Dans la suite, les différents modèles existants sont répertoriés et discutés. On note que, comme pour ceux à l'échelle microscopique, ces derniers sont soit Eulérien soit Lagrangien.

Modèles Eulériens

Les modèles de transport les plus utilisés sont ceux basés sur la méthode des cellules mélangées ou mixed-cell method (MCM), dans laquelle les équations de conservation de masse sont écrites sur chacun des pores du réseau,

$$V_i \frac{dc_i}{dt} = \sum_{q_{ij} < 0} q_{ij}^v c_i + \sum_{q_{ij} > 0} q_{ij}^v c_j + \sum_j D_m S_{ij} \frac{c_j - c_i}{l_{ij}} + R_i(c_i) \quad (2.30)$$

Où c_i est la concentration, D_m est la diffusion moléculaire de l'espèce et V_i le volume du pore i ; q_{ij}^v , S_{ij} et l_{ij} sont respectivement le débit d'écoulement du lien, l'aire de sa section et sa longueur ; $R_i(c_i)$ est le terme réactif dans le pore i . Dans ce modèle, on suppose que les liens sont sans volume et que les pores sont des mélangeurs parfaits, c'est-à-dire que la concentration y est uniforme. Le flux de masse entre deux pores est la somme d'un flux convectif upwind et d'un flux diffusif qui est l'approximation au premier ordre d'un flux Fickien. Formellement la méthode MCM revient à utiliser une méthode des volumes finis sur un maillage où chaque cellule représente un pore. Les principaux avantages de cette méthode sont sa simplicité de mise en œuvre, sa rapidité de résolution numérique et son adaptabilité à différents types de transport. Par exemple Acharya et al. (2005) ont utilisé ce modèle pour étudier l'adsorption non-linéaire lors du transport de soluté et ont déterminé que plus d'un million de pores étaient nécessaires pour que les résultats soient statistiquement représentatifs. Li et al. (2006) et Kim et al. (2011) ont étudié, en relation avec le stockage du CO_2 , les réactions cinétiques géochimiques d'anorthite et de kaolinite de précipitation/dissolution. Nogues et al. (2013) ont étudié l'évolution de la porosité et de la perméabilité d'une roche lors de réactions de précipitation/dissolution en présence de carbone en milieu acide. Ces réactions complexes peuvent tenir compte de plusieurs dizaines d'espèces aqueuses ou en phase solide, qu'il est possible de coupler avec le transport et de résoudre efficacement à l'aide des modèles MCM. D'où la popularité de ces derniers.

Il existe un certain nombre de modifications et de raffinements de ce modèle pour se rapprocher de la physique réelle du transport. Par exemple, Raoof et al. (2013) ont considéré des liens et des pores avec un volume, toujours sous l'hypothèse du mélange parfait, pour tenir compte de l'effet capacitif des liens. L'équation de conservation sur chaque pore (2.30) se modifie en considérant les pores et les liens. Dans ce cas l'écriture du bilan de masse (2.30) sur chacun des liens permet d'exprimer analytiquement la concentration dans les liens en fonction de celle des pores puis de les intégrer dans l'équation de conservation des pores. Van Milligen et Bons (2014) ont proposé une modification du flux de masse dans le lien en déterminant une expression analytique dans le cas d'un écoulement de type bouchon (plug-flow). La précision du transport dans les liens et dans les pores peut être augmentée en subdivisant les liens en pores de plus petite taille. La généralisation de cette méthode pour tenir compte de la non-uniformité du champ de vitesse au sein des pores et des liens est donnée par Mehmani (2014), mais cette modification n'améliore pas significativement le modèle

MCM. Une autre méthode permettant de tenir compte de la non-uniformité de la concentration dans les pores et dans les liens est donnée par Algive et al. (2010, 2012) et Varloteaux et al. (2013), qu'ils ont utilisé dans le cas du transport réactif. Dans leurs travaux, ils ont employé la théorie des moments pour calculer les paramètres de transport mésoscopiques en régime asymptotique (vitesse moyenne, dispersion, vitesse de réaction), sur chacun des pores et des liens. Leur modèle a été utilisé pour étudier les effets de dissolution et de précipitation dans le contexte du stockage de CO_2 et la diagénèse des roches carbonatées. Martins et al. (2009) ont développé un modèle simple dans lequel la formulation des équations de conservation de masse sur les pores conduit à un système différentiel d'équation avec retard, soit

$$V_i \frac{dc_i}{dt} = \sum_{q_{ij} < 0} q_{ij}^v c_i + \sum_{q_{ij} > 0} q_{ij}^v c_j(t - \tau_{ij}) \quad (2.31)$$

τ_{ij} est le temps de résidence dans le lien, il permet de tenir compte du retard dans le transport de masse entre un pore et son suivant. Ce modèle est un raffinement d'un flux upwind lorsque les effets diffusifs sont négligeables. Cette supposition est l'une de ses limitations, les autres sont la nécessité d'un écoulement de type bouchon et l'hypothèse de mélange parfait dans les pores.

Une autre classe de modèles de transport contient ceux exprimés dans le domaine de Laplace. L'avantage de ce type de formulation provient de la transformation des produits de convolution des probabilités des temps de séjour en produits algébriques. De plus, le calcul des moments temporels devient explicite car ceux-ci s'expriment dans le domaine de Laplace à partir de la distribution des temps de séjour. De Arcangelis et al. (1986) ont déterminé les probabilités des temps de premier passage pour une particule d'un traceur se déplaçant au sein d'un lien. Ils ont supposé que les pores sont sans volume et un écoulement de type bouchon avec une diffusion moléculaire. Sous ces hypothèses, ils en ont déduit les probabilités de transition entre pores d'une particule se déplaçant dans le réseau. Ensuite ils ont pu calculer le coefficient dispersion longitudinale du réseau en fonction du Péclet, et ceci sans jamais calculer le champ de concentration. Cette méthode est modifiée par Koplik et al. (1988) en écrivant les équations de conservation de masse des pores (sans volume) dans le domaine de Laplace. Le système linéaire obtenu est résolu et inversé numériquement dans le domaine temporel par l'algorithme de Stehfest (1970). Ensuite une méthode pour calculer les moments d'ordre supérieur de la distribution des temps de séjour d'un réseau est mise en évidence. Alvarado et al. (1997) ont étendu cette méthode en incluant des réactions d'adsorptions. Ils en ont déduit que le coefficient de dispersion dépend de la distribution spatiale des sites réactifs et que sa mise à échelle dépend du Péclet de manière non-linéaire. Enfin ils ont remarqué que l'étape d'inversion numérique de la transformation de Laplace devient prohibitive pour de larges réseaux (plus de 400 pores) et inexacte pour de grand Péclet (>10). En effet l'inversion numérique de la transformation de Laplace est mathématiquement un problème mal posé. Par conséquent ce type de modèle est mal indiqué pour suivre l'évolution du champ de concentration pour des réseaux de la taille du VER, mais a toute son utilité pour l'analyse des moments.

Modèles Lagrangien

Les modèles Lagrangiens de transport, se réduisent essentiellement aux modèles de suivi de particules au sein du réseau. Chacune d'entre elles est transportée de pore en pore par convection et par diffusion moléculaire au sein du réseau. Ces modèles sont plus précis que les modèles Eulériens,

néanmoins ils sont plus gourmands en ressources de calculs car il est nécessaire de considérer un grand nombre de particules pour obtenir des résultats statistiquement convergents. Les méthodes de suivi de particule se divisent en deux catégories. La première suit le détail du mouvement stochastique des particules à l'intérieur des liens par une marche aléatoire à temps discret (Bruderer et Bernabé, 2001 ; Bijeljic et al., 2004 ; Acharya et al., 2007a ; Jha et al., 2011). La seconde suit le mouvement des particules de pore en pore (sans s'occuper des liens), par une marche aléatoire à temps continu, en utilisant la distribution des temps de séjour au sein des liens (Sahimi et al., 1986 ; Sorbie et Clifford, 1991 ; Rhodes et Blunt, 2006 ; Bijeljic et Blunt, 2006). Les modèles de la première catégorie sont numériquement beaucoup plus lourds que ceux de la seconde car la taille du pas de temps est bornée par le plus petit temps de séjour dans les liens. Cependant ils sont bien plus précis et ont permis d'évaluer avec succès le coefficient de dispersion pour des milieux poreux non consolidés (Bijeljic et al., 2004 ; Jha et al., 2011). D'autre part ils sont plus flexibles car plusieurs profils de vitesses à l'intérieur des liens peuvent être considérés. De plus ils permettent de choisir de quelle manière une particule passe d'un lien à un autre jusqu'au choix de sa position sur la section de ceux-ci. Les modèles de la seconde catégorie se résolvent plus rapidement car seuls les pores sont considérés. Le choix du lien de sortie d'une particule se situant dans un pore est basé sur une probabilité de transition qui intègre leurs temps de séjour. Par conséquent ces modèles ne permettent pas d'avoir accès au transport à l'intérieur du lien, ce qui les rend moins précis et inadéquat pour certaines applications (Edwards et al., 1991 ; Mehmani, 2014).

VI.3 Conclusion

Dans cette partie, les modèles de réseaux pores et ceux de transport réactifs ont été discutés. Il en ressort qu'ils sont multiples et que leur choix dépend de l'application visée. En ce qui concerne le transport il n'y a pas de modèle faisant l'unanimité. Dans ce travail on souhaite étudier le transport de solutés réactifs dans les milieux poreux en utilisant un modèle de réseau de pores. Un des objectifs de ce travail est de suivre l'évolution des champs de concentrations des espèces le plus précisément possible pour un temps de calcul raisonnable. Tout d'abord, le modèle qui a été choisi est Eulérien car il est numériquement moins lourd et permet d'intégrer plus naturellement des termes de réactions complexes. Ensuite, l'utilisation d'un modèle MCM est tout indiquée car les inconnues sont uniquement basées dans les pores ce qui limite leur nombre. Cependant ils pêchent au niveau de la détermination du flux de masse aux interfaces des pores. En particulier seules des expressions asymptotiques de ces flux sont considérées. Cela peut poser problème car la géométrie du réseau et les réactions chimiques sont susceptibles de perturber le transport de sorte que le temps d'atteinte de son régime asymptotique soit significativement augmenté. Les modèles définis dans le domaine de Laplace définissent bien le régime transitoire mais leur inversion numérique dans le domaine temporel est imprécise pour des Péclet grands (>10) ; et d'autre part le temps de résolution devient prohibitif pour de grands réseaux. Ils sont donc inadaptés pour simuler le transport de solutés pour des réseaux de la taille du VER, ce qui est un objectif de ce travail. On s'aperçoit que les modèles existants ne répondent pas aux objectifs fixés. Pour cela, on a développé un nouveau modèle de transport réactif MCM mais dans le domaine de Laplace pour prendre en compte les aspects transitoires, que l'on se propose d'inverser analytiquement dans le domaine temporel pour éviter les imprécisions et réduire si possible le temps de résolution. Le deuxième objectif est de trouver un modèle généralisant les modèles de transport Eulériens qui ont été exposés dans cette partie et d'établir des ponts avec ceux de formulation Lagrangienne. En effet il existe de multiples modèles de transport pour différentes utilisations, cependant leurs formulations

semblent être indépendantes des unes des autres. Ainsi un modèle généralisé aura l'avantage d'être valable quelque soit l'application et simplifiera les hypothèses de modélisation. Cette construction est l'objet des chapitres 3, 4, 5 et 6.

Chapitre 3 : La modélisation sur réseau de pores

La revue bibliographique du chapitre précédent a permis de répertorier les différents types de modèles de réseau de pores qui sont utilisés pour simuler le transport d'espèces aqueuses dans les milieux poreux. Son analyse révèle que le choix du modèle de réseau de pores influence significativement la méthode de modélisation du transport au sein de ceux-ci ; par exemple Koplik et al. (1988) ont considéré que les pores sont des jonctions sans volume. Notre choix de suivre l'approche initiée par de Arcangelis (1986), Koplik et al. (1988) et poursuivi Alvarado et al. (1997), découle de cette analyse.

Bien que les réseaux de pores soient utilisés avec succès depuis des dizaines d'années pour simuler les processus d'écoulement, de transport et plus récemment de transport réactif, il n'existe pas de méthode systématique de modélisation des processus physiques sur ce type de modèle. Il ressort de l'étude bibliographique, que suivant le problème de transport étudié plusieurs approches ont été testées indépendamment les unes des autres ; elles ne s'incluent pas explicitement dans un cadre général de modélisation qui permettrait d'établir des passerelles entre celles-ci. Par conséquent, avant de développer un nouveau modèle de transport, il est important préciser la définition du modèle de réseau de pores et les hypothèses de modélisation.

Cette partie est donc consacrée à la modélisation mathématique des réseaux de pores et des processus physique qui s'y déroulent. En nous plaçant à cette échelle de généralité nous espérons établir une trame générale de modélisation multi-physique dans les réseaux de pores dont l'application au transport permettrait d'unifier dans un même formalisme les différentes formulations des modèles qui ont été mentionnées dans le chapitre précédent.

I Définitions

Le modèle de réseau de pores est une modélisation géométrique de l'espace porale d'un milieu poreux. Bien qu'il existe plusieurs types de réseau de pores, ils sont tous définis par des pores connectés entre eux par des liens (voir paragraphe VI du chapitre 2). Ces modèles diffèrent au niveau de la morphologie des pores et liens qui peuvent avoir un volume ou non. Par conséquent d'un point de vue mathématique, la topologie du réseau est modélisée par un graphe dont les nœuds sont les pores et les arcs sont les liens, tandis que la morphologie est modélisée par la forme géométrique de ces derniers. Ainsi, les pores peuvent être sphérique, cubique, tétraédrique (voir paragraphe VI du chapitre 2) ou même ponctuels (c'est-à-dire sans volume) et les liens peuvent être de manière analogue de section carré, triangulaire, circulaire (voir paragraphe VI du chapitre 2) ou réduit à leur section (c'est-à-dire sans volume). On remarque que cette définition permet de séparer les caractéristiques topologiques des caractéristiques morphologiques. On constate que la topologie, bien que définis pour chaque pore via la coordinence, c'est-à-dire le nombre de pores voisins, organise le réseau globalement alors que la morphologie, puisqu' intrinsèquement liée aux constituants élémentaires que sont les pores et les liens, caractérise le réseau localement.

Dans toute la suite on note $\mathcal{P}$ l'ensemble des pores, $\mathcal{L}$ l'ensemble des liens et $\mathcal{E} = \mathcal{P} \cup \mathcal{L}$ l'ensemble des éléments du réseau. Les cardinaux de ces ensembles sont respectivement le nombre de pores $N_{pore} = Card(\mathcal{P})$, le nombre de liens $N_{lien} = Card(\mathcal{L})$ et le nombre d'éléments $N_{élément} = N_{pore} + N_{lien}$. Enfin puisque les réseaux de pores sont des graphes, nous utiliserons la notation de

cette structure mathématique, à savoir, si $\mathcal{R}$ est un réseau de pores composé des pores $\mathcal{P}$ et des liens $\mathcal{L}$ alors il est noté $\mathcal{R} = (\mathcal{P}, \mathcal{L})$.

1.1 Morphologie des réseaux de pores

La morphologie du réseau de pore est définie à travers celle de chaque pore et de chaque lien. Les exemples cités dans le paragraphe précédent (sphère, cylindre, cube, parallépipède, etc...) montrent la variété des formes géométriques possibles. D'autre part, la morphologie étant définie pour chaque pore et chaque lien, ces derniers sont susceptibles au sein d'un même réseau d'être de formes géométriques très différentes. Ainsi la morphologie du réseau de pores présente généralement une grande hétérogénéité qui résulte des différences de formes géométriques entre les pores et les liens, et entre les pores entre eux et les liens entre eux.

A l'échelle du réseau, un moyen de définir la morphologie est de construire pour les pores et les liens les distributions fréquentielles des formes géométriques.

Ici on considère que tous les pores sont de morphologie sphérique et tous les liens sont de morphologie cylindrique ; les réseaux considérés sont morphologiquement homogènes.

1.2 Topologie des réseaux de pores

La topologie du réseau de pores est définie par le nombre de pores voisins de chaque pore et de chaque lien. Ce nombre est appelé le nombre de coordinations ou nombre de connectivité. Il est important de remarquer que les liens sont toujours reliés à deux pores que nous appelons pores adjacents et par conséquent le nombre de coordination de chaque lien vaut deux. En particulier les liens considérés au bord du réseau sont ceux le traversant et connectés à un pore, ils possèdent donc qu'un seul pore adjacent. Pour ces liens le second pore est virtuel et symbolise la partie extérieure du réseau adjacente au bord. Bien qu'il n'y ait aucune contrainte sur le nombre de coordination des pores, nous qualifions d'isolés les pores sans voisin et de dead-end les pores possédant un seul voisin. La terminologie dead-end et isolé s'applique respectivement, aux liens possédant un pore adjacent qui est dead-end, et aux clusters (i.e sous-réseaux) pour lesquelles il n'existe pas de chemin les reliant au bord du réseau

Dans le paragraphe d'introduction de cette partie, on a mentionné que la topologie est une propriété globale car elle définit l'agencement des composants élémentaires que sont les pores et les liens. Prenons le temps de clarifier ce propos ; en effet l'architecture globale des réseaux est retranscrite par des distributions statistiques sur le nombre de coordination comme la distribution fréquentielle du nombre de coordination informant sur la connectivité globale entre les pores. Cet exemple de distribution est certainement le plus classique mais il en existe d'autres retranscrivant quantitativement des propriétés topologiques diverses, en effet Newman (2003) mentionne dans son article de review le coefficient de clustering, la distribution du nombre de coordination corrélée, etc. Dans la suite, aucune hypothèse sur la topologie n'est considérée. Les développements suivant en termes de modélisation sont indépendant de la structure topologique des réseaux.

1.3 Remarques et précisions

Dans cette partie on a défini les objets et les termes nécessaires à la modélisation sur les réseaux de pores qui seront utilisés dans le cadre du transport au chapitre suivant. Nous laissons donc délibérément de côté toutes les théories concernant la quantification des effets de la topologie sur le transport qui relève de l'analyse des réseaux et des systèmes dynamiques ; bien qu'elles permettent

de quantifier globalement la topologie, leurs applications concernent l'analyse des processus à l'échelle des réseaux mais ne jouent aucun rôle dans la modélisation.

II Méthode de modélisation

Dans la partie précédente on a défini le réseau de pores comme un modèle géométrique simplifié de l'espace porale d'un milieu poreux. Avant d'exposer la méthode de modélisation sur les réseaux de pores, il est important de fixer les hypothèses de cette modélisation.

Nous limitons notre étude aux processus de transport d'une grandeur physique scalaire A^{tot} modélisée à l'échelle microscopique par sa proportion en chaque point notée A , et par des équations de conservation de la forme :

$$\frac{\partial A}{\partial t}(t, X) + \text{div}(\vec{J}(t, X, A, B)) = R(t, X, A, B) \quad (3.1)$$

Où

- t et X sont respectivement les variables de temps et d'espaces. A est une fonction du temps et de l'espace modélisant le processus étudié
- B est un vecteur de fonctions dépendantes du temps et de l'espace et modélisant les processus annexes
- $\vec{J}$ est un opérateur modélisant le flux de A qui dépend des processus annexes B
- R est un opérateur modélisant la création et de destruction de A qui dépend de processus annexes B

Cette équation générique traduit la conservation d'une quantité scalaire au sein d'un élément de volume microscopique. Suivant le processus étudié, elle est complétée par des équations traduisant la conservation d'autres grandeurs physiques scalaires ou vectorielles modélisées par B . Par exemple le transport d'une espèce dissoute dans un fluide dépend de sa concentration et de l'écoulement du fluide en chaque point donc le vecteur B comporte les variables de vitesses et de pression du fluide ; si on ajoute d'autres espèces dissoutes, B comporte en plus les concentrations des autres espèces. L'étape suivante consiste à introduire les moyennes sur les volumes des pores et des liens comme étant les inconnues du réseau de pores; elles sont des fonctions localisées spatialement qui dépendent uniquement du temps et représentent l'état du processus dans chacun des pores et des liens ; par extension leur collection représente l'état global du processus au sein du réseau de pores. Cela étant dit nous pouvons maintenant énoncer la méthode de modélisation du transport sur un réseau de pores qui consiste à écrire les équations de conservation sur chacun des pores et des liens puis de déterminer les expressions des flux aux interfaces pore-lien et du terme de création en fonction des inconnues définies pour les réseaux de pores. En reprenant l'équation (3.1) cela se traduit mathématiquement par le système (3.2).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \iiint_{\text{Volume élément } e} A(t, X) dX = - \iint_{\text{bord élément } e} \vec{J}(t, X, A, B) \cdot \vec{n} + \iiint_{\text{Volume élément } e} R(t, X, A, B) dX \quad \forall e \in \mathcal{E} \\ \iiint_{\text{Volume élément } e} A(t, X) dX = A_e^{tot} = V_e \bar{A}_e \quad \forall e \in \mathcal{E} \\ \iint_{\text{bord élément } e} \vec{J}(t, X, A, B) \cdot \vec{n} = Q_e^{tot}(t, \bar{A}_e, \bar{A}_{e1}, \dots, \bar{A}_{en}, \bar{B}_e, \bar{B}_{e1}, \dots, \bar{B}_{em}) \quad n, m \in \mathbb{N} \text{ et } \forall e \in \mathcal{E} \\ \iiint_{\text{Volume élément } e} R(t, X, A, B) dX = R_e^{tot}(t, \bar{A}_e, \bar{A}_{e1}, \dots, \bar{A}_{ek}, \bar{B}_e, \bar{B}_{e1}, \dots, \bar{B}_{el}) \quad k, l \in \mathbb{N} \text{ et } \forall e \in \mathcal{E} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

- L'indice e symbolise un élément du réseau de pores qui est un pore ou un lien
- V_e est le volume de l'élément
- Q_e^{tot} est la quantité de A^{tot} passant à travers l'interface de l'élément e , c'est-à-dire le débit de A^{tot} , dépendant des inconnues $\bar{A}_e, \bar{A}_{e1}, \dots, \bar{A}_{en}$ qui sont les valeurs moyennes de A sur les éléments $e, e1, \dots, en$ du réseau de pores, des inconnues $\bar{B}_e, \bar{B}_{e1}, \dots, \bar{B}_{em}$ qui sont les valeurs moyennes associées à B sur les éléments $e, e1, \dots, em$ et du temps t
- R_e^{tot} est la quantité de A^{tot} créée au sein de l'élément e dépendant des inconnues $\bar{A}_e, \bar{A}_{e1}, \dots, \bar{A}_{ek}$ qui sont les valeurs moyennes de A sur les éléments $e, e1, \dots, ek$ du réseau de pores, des inconnues $\bar{B}_e, \bar{B}_{e1}, \dots, \bar{B}_{el}$ qui sont les valeurs moyennes associées à B sur les éléments $e, e1, \dots, el$ et du temps t

De manière condensée, nous récrivons ce système de la façon suivante :

$$\frac{d(V_e \bar{A}_e)}{dt} = -Q_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) + R_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad (3.3)$$

Où $(t, \bar{A}, \bar{B})$ est une notation condensée de $(t, \bar{A}_e, \bar{A}_{e1}, \dots, \bar{A}_{en}, \bar{B}_e, \bar{B}_{e1}, \dots, \bar{B}_{em})$ pour n et m appartenant à l'ensemble des entiers naturels $\mathbb{N}$.

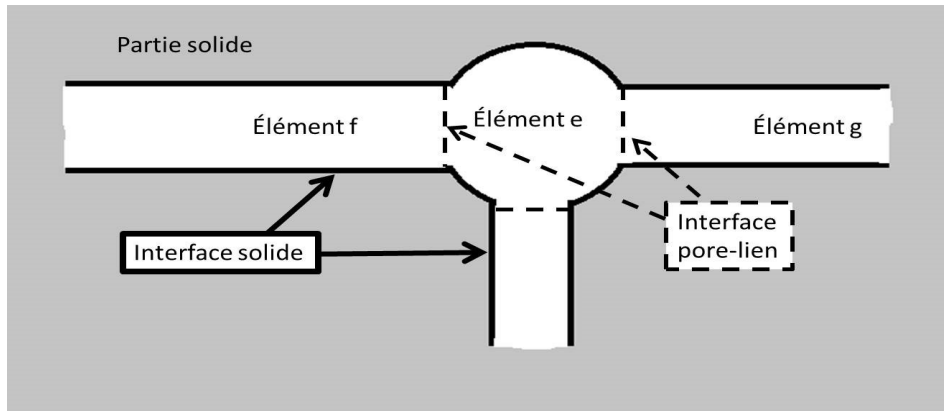


Figure 3-1 : Schéma d'un pore et de ses liens adjacents

Ce modèle discret de transport est l'analogie du modèle continu (3.1) dans la mesure où l'on retrouve les termes d'accumulation, de flux à travers l'interface et de réaction qui caractérisent le transport dans les milieux continus. En tirant parti de la linéarité de l'intégration, le débit total à travers l'interface de l'élément e est la somme des contributions issues des éléments adjacents et de l'interface solide de l'élément. Ainsi il se décompose sur le réseau de pores de manière suivante :

$$Q_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) = \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{A}, \bar{B}) + Q_e^{solide}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.4)$$

Où

- $e \sim f$ est une notation signifiant que les éléments e et f sont adjacents
- Q_e^f est le débit de A^{tot} en provenance de f passant à travers l'interface entre les éléments e et f
- Q_e^{solide} est le débit de A^{tot} en provenance de la phase solide passant à travers l'interface solide

Il s'ensuit d'après (3.3) que

$$\frac{d(V_e \bar{A}_e)}{dt} = - \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{A}, \bar{B}) - Q_e^{solide}(t, \bar{A}, \bar{B}) + R_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.5)$$

On constate que le terme de quantité de matière $-Q_e^{solide}$ ne dépend que de l'élément e considéré et de la phase solide. Par conséquent du point de vue des éléments du réseau de pores, il s'apparente à un terme de réaction à l'interface solide. Nous posons $R_e^{solide} = -Q_e^{solide}$. Cette dernière remarque permet d'établir l'équation générique du transport d'une grandeur scalaire A^{tot} qui fait apparaître un terme d'accumulation, un terme de transport pur entre les éléments du réseau et un terme de réaction au sein de chaque élément. Elle se présente comme suit :

$$\frac{d(V_e \bar{A}_e)}{dt} = - \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{A}, \bar{B}) + \tilde{R}_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.6)$$

Où

- $\tilde{R}_e^{tot} = R_e^{solide}(t, \bar{A}, \bar{B}) + R_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B})$ est le terme de réaction au sein de l'élément e dans lequel le premier terme est un terme de réaction surfacique, et le second est un terme de réaction volumique

Maintenant que le système à résoudre est écrit, discutons de ses propriétés.

II.1 Nature du modèle de transport :

Le système d'équation différentielle (3.6) modélisant le transport au sein du réseau de pores établi, en fonction des inconnues définies dans le réseau, une relation entre la variation de la grandeur physique considérée, ici A^{tot} , dans chaque élément et ses débits aux interfaces pore-lien. Dans le cas

où l'équation microscopique est dégénérée, le modèle sur réseau de pores le devient aussi. En particulier, on a les deux cas particuliers suivants :

- **A est constante :**

Dans ce cas A est connue impliquant qu'elle n'est plus une inconnue. Le modèle microscopique se simplifie de la manière suivante

$$\text{div}(\vec{J}(t, X, B)) = R(t, X, B) \quad (3.7)$$

Et le modèle sur le réseau de pore s'écrit

$$0 = - \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{B}) + \tilde{R}_e^{tot}(t, \bar{B}) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.8)$$

Finalement on obtient un système d'équation sur B traduisant son évolution sous l'hypothèse A constante.

- **Les variables de B sont connues:**

le système (3.1) intègre implicitement les variables de B , et se réécrit

$$\frac{\partial A}{\partial t}(t, X) + \text{div}(\vec{J}(t, X, A)) = R(t, X, A) \quad (3.9)$$

Et le modèle sur réseau de pores

$$\frac{d(V_e \bar{A}_e)}{dt} = - \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{A}) + \tilde{R}_e^{tot}(t, \bar{A}) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.10)$$

Bien que simplifié, ce système de transport de A^{tot} est de la même forme que le système général (3.6). Ici aussi la variable A est découplée des variables du vecteur B .

Entre ces deux cas, il existe toute une gamme de problèmes pour lesquelles le transport de A^{tot} est couplée avec les processus modélisés par les variables de B .

II.2 Propriétés mathématiques du système d'équation

Le système d'équation différentielle (3.6) modélisant le transport au sein du réseau pores dépend uniquement du temps. Ses propriétés mathématiques dépendent du second membre qui peut être linéaire, sous forme différentielle ou intégrale, etc... Celles-ci sont issues des modèles microscopiques sur les variables A et B .

II.3 Conservation

Sous cette forme, la question de la conservation peut être abordée simplement. Le modèle continu de transport considéré à travers l'équation (3.1) traduit la conservation d'une quantité scalaire A^{tot} au sein d'un élément de volume ; cette propriété intrinsèque aux processus étudiés doit être vérifiée par le système d'équation modélisant ce dernier dans un réseau de pores. Cela équivaut à affirmer que pour deux d'éléments adjacents du réseau e et f la quantité de A^{tot} entrant dans e en

provenance de f (noté Q_e^f) est égale à l'opposé de la quantité de A entrant dans f en provenance de e (noté Q_f^e). De manière plus concise on a :

$$Q_e^f(t, \bar{A}, \bar{B}) + Q_f^e(t, \bar{A}, \bar{B}) = 0 \quad \forall e, f \in \mathcal{E} \quad (3.11)$$

II.4 Les variables

La grandeur A est définie dans le réseau de pores à travers sa grandeur moyenne $\bar{A}_e$ au sein de chaque élément e . Généralement le terme de transport pur dans l'équation générique (3.6) dépend uniquement des variables définies dans l'élément et ses éléments adjacents tandis que le terme de réaction dépend uniquement des variables définies dans l'élément. Ces considérations proviennent du modèle microscopique de transport qui, par hypothèse, est indépendant du chemin parcouru par l'élément de volume. Ainsi l'équation générique de transport (3.6) se réécrit plus simplement :

$$\frac{d(V_e \bar{A}_e)}{dt} = - \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{E}}} Q_e^f(t, \bar{A}_e, \bar{A}_f, \bar{B}_e, \bar{B}_f) + \tilde{R}_e^{tot}(t, \bar{A}_e, \bar{B}_e) \quad \forall e \in \mathcal{E} \quad (3.12)$$

Il s'ensuit que pour la grandeur considérée, à savoir A , le réseau de pores génère un nombre de variables égal au nombre d'éléments $N_{element} = N_{pore} + N_{lien}$ dans le réseau. Le nombre de lien étant généralement supérieur au nombre de pores, il s'ensuit que $N_{element} \geq 2N_{pore}$; ce nombre est généralement grand. Par exemple les réseaux de pores, publiés par Blunt et al. , construits à partir d'images micro-tomographiques et en particulier le réseau modélisant un échantillon de grès de Berea comporte 12349 pores et 26146 liens soit un nombre de 38495 éléments ou variables. Le système d'équation (3.12) fait donc intervenir un grand nombre d'inconnues. Une manière de réduire ce nombre est de profiter de la topologie simple des liens qui sont reliés uniquement à deux pores. Pour cela on exprime les débits de A^{tot} aux interfaces pore-lien en fonction de variables définie uniquement dans les pores, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} Q_p^l(t, \bar{A}_p, \bar{A}_l, \bar{B}_p, \bar{B}_l) &= Q_p^{p'}(t, \bar{A}_p, \bar{A}_{p'}, \bar{B}_p, \bar{B}_{p'}) \quad \forall p, p' \in \mathcal{P} \text{ tel que } p \sim l \text{ et } l \sim p' \\ Q_l^p(t, \bar{A}_l, \bar{A}_p, \bar{B}_l, \bar{B}_p) &= Q_{p'}^p(t, \bar{A}_p, \bar{A}_{p'}, \bar{B}_p, \bar{B}_{p'}) \quad \forall p, p' \in \mathcal{P} \text{ tel que } p \sim l \text{ et } l \sim p' \end{aligned} \quad (3.13)$$

Où p et p' sont les pores adjacents au lien l . On dira que deux pores p et p' sont adjacents s'ils sont reliés par un lien l . De façon équivalente on dira que ces deux pores p et p' sont adjacents par le lien l . On note $p \sim p'$ et $p \sim_l p'$ dans les cas où l'on souhaite préciser le lien les reliant. On peut alors noter $Q_p^{p'}$ et $Q_{p'}^p$, à la place de Q_p^l et Q_l^p . En conséquence (3.12) se décompose en un système sur les pores et en N_{lien} sous-systèmes sur les liens

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d(V_p \bar{A}_p)}{dt} &= - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_p^{p'}(t, \bar{A}_p, \bar{A}_{p'}, \bar{B}_p, \bar{B}_{p'}) + \tilde{R}_p^{tot}(t, \bar{A}_p, \bar{B}_p) \text{ pour } p \in \mathcal{P} \\ \frac{d(V_l \bar{A}_l)}{dt} &= -Q_l^p(t, \bar{A}_l, \bar{A}_p, \bar{B}_l, \bar{B}_p) - Q_l^{p'}(t, \bar{A}_l, \bar{A}_{p'}, \bar{B}_l, \bar{B}_{p'}) + \tilde{R}_l^{tot}(t, \bar{A}_l, \bar{B}_l) \text{ pour } l \in \mathcal{L} \text{ et } p \sim_l p' \end{aligned} \right. \quad (3.14)$$

Le système d'équation modélisant le transport entre les pores est indépendant de celui modélisant le transport dans les liens. Sa résolution permet de calculer les variables $\bar{A}_p$ dans chacun des pores dont

les valeurs sont utilisées par la suite dans le calcul des débits aux interfaces pore-lien Q_l^p . Ensuite les variables $\bar{A}_l$ dans chacun des liens sont ensuite résolues à posteriori à l'aide des équations de (3.14).

II.5 Précision du modèle

Bien que le but de ce paragraphe ne soit pas d'étudier en totalité la précision du modèle des réseaux de pores, il est souhaitable de comprendre dans quelle mesure le modèle proposé présente des approximations. En effet le modèle de transport dépend de l'expression des termes de transport Q_e^{tot} et de réactions $R_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B})$ qui, dans l'équation de conservation de la grandeur A^{tot} sur chacun des pores et des liens (3.2), sont définis par le débit total Q_e^{tot} et la vitesse de réaction totale R_e^{tot} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \iint_{\text{bord de } e} \vec{J}(t, X, A, B) \cdot \vec{n} = Q_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) = \sum_{\substack{e \sim f \\ f \in \mathcal{P}}} Q_e^f(t, \bar{A}, \bar{B}) + Q_e^{solide}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad \text{pour } e \in \mathcal{E} \\ \iiint_{\text{Volume de } e} R(t, X, A, B) dX = R_e^{tot}(t, \bar{A}, \bar{B}) \quad \text{pour } e \in \mathcal{E} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

En pratique, Q_e^{tot} et R_e^{tot} sont respectivement des approximations du débit total et de la vitesse de réaction totale ; leur expression respective est déterminée à l'aide des équations modélisant le processus étudié. La précision du modèle dépend de la justesse avec laquelle ces fonctions sont définies.

II.6 Conclusion

Ce chapitre introductif du travail sur le transport a permis d'exposer la trame de modélisation appliquée par la suite à l'écoulement, au transport et au transport réactif. Il a été question de poser le problème, de définir les objets et le formalisme des processus, puis d'en déduire la structure du modèle de transport d'une grandeur dans les réseaux de pores. Cette démarche permet de déterminer les transferts à l'échelle du réseau à partir de la modélisation microscopique des processus.

Avant d'entrer dans le vif du sujet et dans un souci de clarté, un récapitulatif de nos hypothèses de modélisation et de nos notations s'imposent :

- Les pores sont des sphères. $\mathcal{P}$ est l'ensemble des pores.
- Les liens sont des cylindres. $\mathcal{L}$ est l'ensemble des liens.
- $\mathcal{E} = \mathcal{P} \cup \mathcal{L}$ et $\mathcal{R} = (\mathcal{P}, \mathcal{L})$ désigne le réseau de pores $\mathcal{R}$
- Les processus de transport sont modélisés par une équation de conservation de type (3.1).
- De plus afin de réduire le nombre de variables, ces dernières sont définies dans les pores seulement. Par conséquent d'après le paragraphe intitulé « Les variables », il est nécessaire de trouver une méthode de calcul des débits aux interfaces pore-lien en fonction des variables définies dans les pores.

Ce dernier point est l'objet de la partie suivante dans laquelle il est exposé une méthode de calcul analytique des débits aux interfaces pore-lien.

III Méthode de calcul des débits

Par hypothèse le modèle de transport ne doit faire apparaître que les variable définies dans les pores afin qu'il soit de la forme du système (3.6) qui est réécrit ici :

$$\frac{d(V_p \overline{A_p})}{dt} = - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_p^{p'}(t, \overline{A_p}, \overline{A_{p'}}, \overline{B_p}, \overline{B_{p'}}) + \tilde{R}_p^{tot}(t, \overline{A_p}, \overline{B_p}) \text{ pour } p \in \mathcal{P} \quad (3.16)$$

La proportion de A^{tot} , i.e A , dans les liens est calculable à partir de celle dans les pores. Le modèle ci-dessus est valable si les débits $Q_p^{p'}$ intègrent l'évolution de A au sein du lien dû aux processus de transport s'y déroulant. Ainsi les liens sont considérés comme des sous-systèmes qui modifient le champ de A en leur sein en fonction des variables B et des conditions à leurs extrémités. On peut donc leur associer une fonction de transfert, notée $\bar{H}_l$, modélisant leur influence sur A et permet d'exprimer le modèle de transport dans le réseau de pores sous la forme (3.16). Son calcul nécessite de trouver, dans chaque lien l , une solution au problème aux limites suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A}{\partial t}(t, X) + \text{div}(\vec{J}(t, X, A, B)) = R(t, X, A, B) \text{ pour } X \in \Omega_l \\ \iint_{X \in \partial^e \Omega_l} A(t, X) dX = E(t) \\ \iint_{X \in \partial^s \Omega_l} A(t, X) dX = S(t) \\ A(0, X) = g(X) \text{ pour } X \in \Omega_l \end{array} \right. \quad (3.17)$$

Où Ω_l est le domaine du lien l , $\partial^e \Omega_l$ est l'interface d'entrée du lien l , $\partial^s \Omega_l$ est l'interface de sortie du lien l , et E , F et g sont les conditions aux limites et initiales du problème. Ainsi la fonction de transfert se définit comme suit

$$A(t, X) = \bar{H}_l(t, X, E, S) \quad \forall (t, X) \in \mathbb{R}^+ \times \Omega_l \quad (3.18)$$

Cette fonction $\bar{H}_l$ ne dépend que du processus de transport de A^{tot} et des caractéristiques morphologiques du lien. Dans la mesure où tous les liens sont de même morphologie géométrique, à savoir cylindrique, toutes les fonctions de transfert sont formellement identiques ; on peut donc définir une même fonction de transfert $\bar{H}$ générique pour tous les liens du réseau qui dépend, en plus des variables de $\bar{H}_l$, des caractéristiques géométriques de chaque lien. Il s'ensuit que

$$\bar{H}(t, x, E, S, \chi_l) = \bar{H}_l(t, x, E, S) \quad \forall (t, X) \in \mathbb{R}^+ \times \Omega_l \quad (3.19)$$

Où les caractéristiques géométriques des liens du réseau sont représentées par χ_l qui sont la longueur et la section du lien.

Le système (3.17) est surdéterminé car les conditions aux limites ne définissent pas uniquement le champ de concentrations sur les interfaces pore-liens. Pour lever cette indétermination, le champ sur ces interfaces doit être déterminé en fonction des données du modèle microscopique. On choisit par exemple que le champ soit uniforme sur ces interfaces, ainsi le système à résoudre devient

$$\begin{cases} \frac{\partial A}{\partial t}(t, X) + \text{div} \left(\vec{J}(t, X, A, B) \right) = R(t, X, A, B) \text{ pour } X \in \Omega_l \\ A(t, X) = \frac{E(t)}{S_l^e} \text{ sur } X \in \partial^e \Omega_l \\ A(t, X) = \frac{S(t)}{S_l^s} \text{ sur } X \in \partial^s \Omega_l \end{cases} \quad (3.20)$$

Où S_l^e et S_l^s sont respectivement les aires des interfaces $\partial^e \Omega_l$ et $\partial^s \Omega_l$. Ensuite, les débits de masse aux interfaces pore-lien sont calculés en y intégrant le flux,

$$\begin{cases} Q(t, 0) = \iint_{\partial^e \Omega_l} \vec{J} \left(t, X, \frac{E(t)}{S_l^e}, B(t, X) \right) \cdot \vec{n} \\ Q(t, l) = \iint_{\partial^s \Omega_l} \vec{J} \left(t, X, \frac{S(t)}{S_l^s}, B(t, X) \right) \cdot \vec{n} \end{cases} \quad (3.21)$$

Où $Q(t, 0)$ est le débit à l'interface d'abscisse nulle et $Q(t, l)$ est le débit à l'interface d'abscisse l . Ces expressions exactes des débits ne sont pas exploitables directement dans un réseau de pores car elles ne dépendent pas explicitement des variables de ce dernier. En effet, celles-ci sont les grandeurs moyennes sur chacun des éléments, par conséquent il est nécessaire de modifier les expressions (3.21) pour y intégrer ces variables. Cela n'est généralement pas possible, ainsi on déduit une approximation satisfaisante de ces expressions pour inclure ces variables. Cette méthode de calcul des débits aux interfaces pore-lien peut être difficile à mettre en œuvre car la recherche de solution analytique des problèmes aux limites (3.17) et (3.20) peut s'avérer infructueuse. Une alternative à cette méthodologie est de considérer directement le transport de A^{tot} section par section. En effet, puisque les débits sont définis sur les sections, on suppose que ces derniers peuvent s'exprimer à l'aide de la grandeur A^s qui est la quantité de A^{tot} sur chacune des sections du lien (Figure 3-2)

$$A^s(t, x) = \iint_{S(x)} A(t, x, y, z) dy dz \quad (3.22)$$

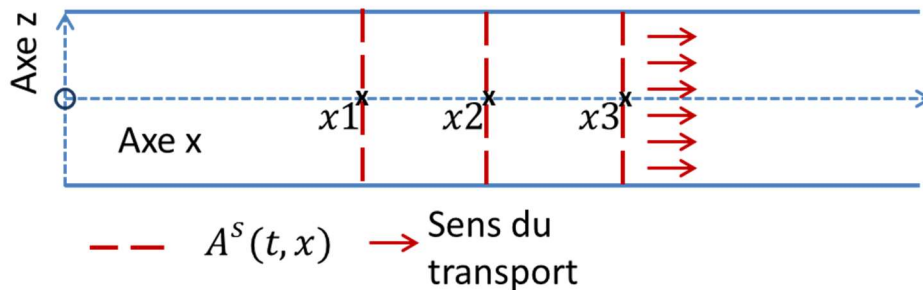


Figure 3-2 : Schéma d'un lien montrant son repère orthonormé et le transport de A^{tot} section par section, i.e A^s , aux abscisses $x1, x2$ et $x3$ (en rouge)

Ainsi le transport de A^{tot} se réduit au transport de A^s dont le champ au sein du lien est donné par la variable $\bar{A}^s$ définie par

$$\bar{A}^s(t, x) = \frac{A^s(t, x)}{S(x)} \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (3.23)$$

$\bar{A}^s$ est la moyenne de A sur les sections du lien. Par conséquent, cette description est valable si le transport de A^{tot} est indépendant de sa répartition sur les sections. Dans le cas contraire elle introduit une approximation sur les termes de flux et de réaction. En écrivant l'équation de conservation de A^s entre deux sections infinitésimalement proches, le transport de A^{tot} est modélisé par le problème aux limites suivant

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{A}^s}{\partial t}(t, x) + \frac{\partial J^s}{\partial x}(t, x, \bar{A}^s, \bar{B}^s) = R^s(t, x, \bar{A}^s, \bar{B}^s) \text{ pour } x \in]0, l[\\ \bar{A}^s(t, 0) = \frac{E(t)}{S_l^e} \\ \bar{A}^s(t, l) = \frac{S(t)}{S_l^s} \end{array} \right. \quad (3.24)$$

Où J^s et R^s sont respectivement le flux de A^{tot} à travers la section du lien au point x et R^s le terme réactif sur cette section. Ils dépendent des moyennes surfaciques de A^{tot} et B , i.e $\bar{A}^s$ et $\bar{B}^s$. Les expressions du flux J^s et de la vitesse de réaction R^s sont calculées à partir du flux $\vec{J}$ et de la vitesse de réaction R . Ensuite la fonction de transfert, $\bar{H}^s$, modélisant l'action du lien sur le transport de A^{tot} se définit à l'aide de $\bar{A}^s$ comme suit

$$\bar{A}^s(t, x) = \bar{H}^s(t, x, E, S, \chi_l) \quad \forall (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l] \quad (3.25)$$

On note qu'on peut relier $\bar{H}$ à $\bar{H}^s$ par son intégration sur les sections, dans le cas où (3.24) n'introduit pas d'approximation par rapport (3.20), on a pour $(t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l]$

$$\bar{H}^s(t, x, E, S, \chi_l) = \frac{1}{S(x)} \iint_{X \in S(x)} \bar{H}(t, X, E, S, \chi_l) dX \quad (3.26)$$

Finalement, le transport de A^{tot} dans le lien est régi par une équation d'une dimension spatiale, pour laquelle il est généralement plus simple de trouver une solution analytique. Ensuite les débits aux interfaces s'expriment comme suit

$$\left\{ \begin{array}{l} Q(t, 0) = J^s \left(t, \frac{E(t)}{S_l^e}, \bar{B}^s(t, 0) \right) S_l^e \\ Q(t, l) = J^s \left(t, \frac{S(t)}{S_l^s}, \bar{B}^s(t, l) \right) S_l^s \end{array} \right. \quad (3.27)$$

Où $Q(t, 0)$ est le débit à l'interface d'abscisse nulle et $Q(t, l)$ est le débit à l'interface d'abscisse l . Encore une fois ces expressions ne sont pas exploitables directement dans un réseau de pores car elles ne dépendent pas explicitement des variables de ce dernier. Il convient donc de les modifier ou de les simplifier pour les faire apparaître. Une part de la difficulté de cette alternative est contenue dans le calcul des expressions du flux J^s et de la vitesse de R^s qui peut s'avérer délicat.

Finalement le calcul analytique des débits aux interfaces pore-lien peut se faire, soit en résolvant directement le système de transport défini dans le lien (voir (3.17)) ; soit en appliquant au préalable un processus de moyennisation permettant d'obtenir un système unidimensionnel de transport, puis de le résoudre analytiquement. Ces deux méthodes sont équivalentes mais les points de difficulté se situent à des niveaux différents : pour la première méthode la difficulté se situe à la première étape du calcul consistant au calcul analytique d'une solution d'un problème microscopique en trois dimensions d'espace mais ensuite le calcul des fonctions de transfert est immédiat, tandis que pour la seconde la difficulté est répartie sur les deux étapes du calcul, notamment la première étape de calcul du flux et de la vitesse de réaction sur chacune des sections peut s'avérer délicate. D'autre part, il se peut que le calcul analytique des différentes expressions qui interviennent dans ces méthodes soit trop compliqué pour être effectué. Dans ce cas des expressions approchées sont privilégiées. Cette situation recommande d'utiliser la méthode conduisant à une fonction de transfert la plus proche possible de celle qu'on obtiendrait dans le cas analytique. Ces remarques impliquent que le choix de la méthode dépend du problème de transport à résoudre.

Cette partie clos le travail préalable sur la modélisation du transport dans les réseaux pores dans la mesure où il est exposé une méthode de calcul des débits aux interfaces pore-lien.

Les chapitres suivant concernent l'application de ce travail aux processus d'écoulement et de transport convectif, diffusif et réactif.

Chapitre 4 : Modélisation de l'écoulement dans les réseaux de pores

L'écoulement désigne la manière dont la masse d'un fluide se transporte. C'est-à-dire que l'on s'intéresse au flux de masse de fluide en chaque point plutôt qu'à sa quantité. Par conséquent, sa modélisation sur réseau de pores et sa résolution aboutit au calcul des débits aux interfaces pore-liquide. En suivant la trame de modélisation exposée au chapitre 3, ces débits sont exprimés analytiquement en fonction de la masse de fluide en chaque élément du réseau et des grandeurs modélisant les autres propriétés du processus. Puis leur calcul numérique est effectué via la résolution des équations de transport dans le réseau de pores.

I Modélisation microscopique du transport de masse

Dans ce chapitre, la masse volumique du fluide ρ modélise la grandeur transportée qui est la masse du fluide, et sa conservation est modélisée à l'échelle microscopique par

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0 \quad (4.1)$$

- ρ est la masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$
- u est la vitesse du fluide en $m.s^{-1}$
- div est l'opérateur divergence

Par hypothèse le fluide est incompressible et son écoulement est stationnaire ce qui entraîne que sa masse volumique est constante en tout point. Ainsi la conservation de la masse de fluide pendant l'écoulement est simplement modélisé par

$$\text{div}(\vec{u}) = 0 \quad (4.2)$$

En outre le fluide est visqueux impliquant que sa vitesse d'écoulement est nulle sur les interfaces solides. Enfin le réseau de pores modélise ici un milieu poreux géologique dans lequel le fluide s'écoule lentement au sein d'un espace étroit. Dans ces conditions les effets dus à la viscosité dominent les effets inertiels. Par conséquent la conservation de la quantité de mouvement du fluide est modélisée à l'échelle microscopique par l'équation de Stokes stationnaire

$$\mu \Delta u = \overrightarrow{\text{grad}}(\tilde{P}) + \rho \vec{f} \quad (4.3)$$

- μ est la viscosité dynamique en $Pa.s$
- $\tilde{P}$ est la pression du fluide en Pa
- $\vec{f}$ est la résultante des force massique s'exerçant au sein du fluide en $N.kg^{-1}$
- $\overrightarrow{\text{grad}}$ est l'opérateur gradient
- Δ est l'opérateur Laplacien

et la condition de bord suivante

$$\vec{u} = 0 \quad \text{sur l'interface solide} \quad (4.4)$$

De plus la seule force massique s'appliquant lors de l'écoulement est la gravité $\vec{g}$ dont la contribution intervient dans un terme de pression totale défini comme la somme de la pression $\tilde{P}$ liée au mouvement du fluide et de la pression P_{stat} liée à la masse du fluide, i.e

$$P = \tilde{P} + P_{stat} = \tilde{P} + \rho gh \quad (4.5)$$

Où h est la hauteur piézométrique dans le fluide et g est la valeur de la constante d'accélération gravitationnelle. Avec ces notations l'équation de Stokes stationnaire se réécrit comme ceci

$$\mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{grad}(P) \quad (4.6)$$

Finalement le modèle de transport microscopique de masse de fluide dans un réseau de pores se résume au système suivant :

$$\begin{cases} \mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{grad}(P) & \text{dans chaque élément du réseau} \\ \vec{u} = 0 & \text{sur l'interface solide} \end{cases} \quad (4.7)$$

De par sa forme ce modèle prend implicitement en compte le transport de masse. Cela résulte des hypothèses impliquant que la masse volumique du fluide est constante pendant l'écoulement. En conséquence la masse de fluide en chaque pore et chaque lien vaut

$$M_e^{fluide} = \rho V_e \quad \text{pour } e \in \mathcal{E} \quad (4.8)$$

Où M_e^{fluide} est la masse de fluide de l'élément e et V_e est le volume de l'élément e

Maintenant que le modèle de transport microscopique de transport a été déterminé, son équivalent sur le réseau de pores peut être déduit. Le modèle d'écoulement sur le réseau de pores permet d'établir le système d'équation permettant de calculer les débits aux interfaces pore-lien.

II Modélisation du transport de masse de fluide sur un réseau de pores

Avant d'appliquer la trame de modélisation au système (4.7), on rappelle qu'il ne possède aucun terme réactif et aucun flux de masse aux interfaces solides. De plus ce système entre dans la catégorie des cas particuliers dans la mesure où le flux de masse microscopique est indépendant de cette dernière (voir l'équation (3.7)). Par conséquent d'après les développements du paragraphe « Nature du modèle de transport » du chapitre 3, le calcul des débits nécessite de résoudre analytiquement le système (4.7) et l'expression des fonctions de transfert pour ce transport de fluide est la suivante :

$$\bar{H}_l = \rho \quad \text{pour } l \in \mathcal{L} \quad (4.9)$$

On rappelle que $\mathcal{L}$ désigne l'ensemble des liens du réseau et $\bar{H}_l$ est définie, d'après (3.18), par

$$\rho(t, X) = \bar{H}_l(t, X, E, S) \quad \forall (t, X) \in \mathbb{R}^+ \times \Omega_l \quad (4.10)$$

D'autre part, ces hypothèses de modélisation conduisent au système de transport de la forme (3.8)

$$0 = - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_p^{p'}(t, \overline{B_p}, \overline{B_{p'}}) \text{ pour } p \in \mathcal{P} \quad (4.11)$$

où $\overline{B_p} = (\vec{u}_p, \bar{P}_p)$ où $\vec{u}_p$ est la vitesse moyenne dans le pore p et $\bar{P}_p$ est la pression moyenne dans le pore p . Il ne reste plus qu'à déterminer les expressions des flux en résolvant analytiquement le système (4.7) puis de les intégrer au système précédent (4.11)

II.1 Résolution analytique du système (4.7) sur un lien du réseau

On réécrit le système (4.7) ici :

$$\begin{cases} \mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{\text{grad}}(P) & \text{dans } \Omega_l \\ \vec{u} = 0 & \text{sur l'interface solide} \end{cases} \quad (4.12)$$

Le domaine du lien Ω_l est par hypothèse cylindrique de longueur l et de section $S_l = \pi r_l^2$ où r_l est le rayon de cette section, par conséquent ce système modélise un écoulement de Poiseuille dont la solution suit la loi de Hagen-Poiseuille : le profil des vitesses est parabolique par rapport à axe du lien, et son expression en coordonnées cylindriques est donnée par

$$\begin{cases} u^x(x, r, \theta) = \left| \frac{dP}{dx} \right| \frac{r_l^2}{4\mu} \left(1 - \frac{r^2}{r_l^2} \right) \\ u^y = 0 \\ u^z = 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

- $\vec{u}(x, r, \theta) = (u^x(x, r, \theta), u^y(x, r, \theta), u^z(x, r, \theta))$ est la vitesse du fluide dans le système de coordonnées cylindrique du lien
- $\left| \frac{dP}{dx} \right|$ est la valeur absolue du gradient de pression

Une des conséquences de ce type d'écoulement est que le gradient de pression est constant le long du lien. Par conséquent

$$\begin{cases} u^x(x, r, \theta) = \frac{\Delta P_l}{l} \frac{r_l^2}{4\mu} \left(1 - \frac{r^2}{r_l^2} \right) \\ u^y = 0 \\ u^z = 0 \end{cases} \quad (4.14)$$

Où ΔP_l la différence de pression entre les extrémités du lien. Il s'ensuit que le débit de fluide s'exprime comme suit

$$Q_l = \iint_{S_l} \vec{u} \cdot \vec{n} = g_l \Delta P_l \quad (4.15)$$

Où $g_l = \frac{\pi r_l^4}{8\mu l}$ est la conductance hydraulique du lien l . Enfin, en notant P_{am} et P_{av} les pressions respectivement en amont et en aval du lien, le débit se réécrit explicitement en fonction des pressions aux interfaces pore-lien,

$$Q_l = g_l (P_{am} - P_{av}) \quad (4.16)$$

II.2 Assemblage du modèle de transport

Le paragraphe précédent a permis de trouver l'expression des débits aux extrémités du lien et de montrer que seule la pression dans le fluide les détermine. En conséquence la pression permet de raccorder l'écoulement dans les liens à celui dans les pores en considérant que celle-ci est continue à travers les interfaces pore-lien. Dans la mesure où, dans le modèle final, les inconnues sont uniquement définies dans les pores, les pressions aux interfaces pore-lien d'un pore doivent être exprimées analytiquement en fonction d'une pression définie dans le pore. Ici nous supposons que la pression au sein des pores est constante et égale à celle aux interfaces. Cette condition permet d'écrire que

$$Q_l = -Q_p^{p'} = g_l(P_p - P_{p'}) \quad \text{où } p \sim_l p' \quad (4.17)$$

Où le pore p est le pore en amont et p' en aval du lien l . En identifiant le lien par ses pores adjacents, on note $g_{pp'}$ à la place de g_l . Avec cette notation le modèle d'écoulement dans les réseaux de pores s'écrit

$$0 = \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} g_{pp'}(P_p - P_{p'}) \quad \text{pour } p \in \mathcal{P} \quad (4.18)$$

Ou de manière développée

$$\left(\sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} g_{pp'} \right) P_p - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} g_{pp'} P_{p'} = 0 \quad \text{pour } p \in \mathcal{P} \quad (4.19)$$

Ce système traduit la conservation du flux de masse au niveau de chaque pore, cette loi de conservation est équivalente à la loi de Kirchhoff en électricité. La dénomination « conductance hydraulique » des coefficients g_l est choisie en référence à cette loi car, par analogie, la différence de pression est analogue à une tension et le débit dans chaque lien est analogue à un courant.

II.3 Résolution numérique du modèle

On rappelle que les inconnues du système sont les pressions dans chaque pore.

Contraintes d'écoulement : Pour résoudre numériquement le modèle d'écoulement (4.19), des conditions aux limites ou des contraintes d'écoulement doivent lui être associées. Ces conditions peuvent portées sur le débit d'écoulement dans les liens et/ou sur la pression dans les pores. L'attribution de telles conditions nécessite de vérifier la compatibilité de ces dernières. En effet la loi de Hagen-Poiseuille, qui régit l'écoulement dans les liens, est entièrement déterminée par la connaissance de la conductance hydraulique des liens et la chute de pression, qui est constante, au sein de ceux-ci. Par conséquent la vérification de la compatibilité des conditions aux limites et des contraintes d'écoulement, revient à s'assurer qu'elles définissent une unique chute de pression dans chacun des liens qu'elles affectent. En particulier, sur un même lien, on ne peut pas fixer simultanément le débit d'écoulement et la chute de pression.

Système de résolution : En passant au second membre les contraintes d'écoulement dans le système (4.19), le modèle d'écoulement se réécrit sous la forme matricielle

$$GP = dQ \quad (4.20)$$

- le vecteur P est composé des pressions dans chaque pore,
- la matrice G dont chaque ligne représente un pore est appelée matrice de conductance ; sa définition ligne par ligne est

$$\begin{cases} G_{pp'} = -g_{pp'} \\ G_{pp} = \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} G_{pp'} \end{cases} \quad \text{pour } p \in \mathcal{P} \quad (4.21)$$

- le vecteur second membre dQ quantifie la différence entre les débits entrants et sortants des pores en fonction des contraintes.

Les contraintes d'écoulement, rendant compte d'une chute de pression macroscopique ou d'une certaine vitesse de Darcy, impliquent que la pression dans certains pores est connue. Par conséquent seuls les pores participant à l'écoulement pour lesquelles la pression est inconnue figurent dans le système (4.20).

La résolution du système (4.20) donne le champ de pression dans tous les pores du réseau, puis le champ de vitesse dans tous les liens.

Chapitre 5 : Modélisation du transport de soluté dans les réseaux de pores

Dans ce chapitre nous établissons le modèle sur réseau de pores du transport d'une espèce dissoute dans un fluide en mouvement. Pour cela nous nous appuyons bien évidemment sur le chapitre de modélisation générale (chapitre 3) pour déterminer le modèle de transport et le chapitre d'écoulement (chapitre 4) permettant de calculer le champ de vitesses du fluide au sein du réseau. Ici la vitesse dans les liens est fixée, car nous supposons que le soluté est suffisamment dilué pour ne pas entraîner de variations significatives de densité au sein du fluide. Ainsi, on observe un découplage de l'écoulement et du transport. De plus, nous considérons que le transport microscopique de soluté se fait uniquement par convection et par diffusion, ce qui correspond à deux mécanismes physiques bien différents : le premier est dû au déplacement du fluide tandis que le second est le résultat de la dispersion et l'agitation des particules de soluté dans le fluide. Leur importance relative est mesurée par le nombre de Péclet variant dans l'intervalle $[0, +\infty[$ où 0 et $+\infty$ correspondent respectivement au transport purement diffusif et purement convectif. Par conséquent traiter ces cas particuliers de transport avant d'en modéliser leur combinaison est pertinent car, d'une part, cela permet de s'assurer de la cohérence du modèle complet de transport à travers toute la gamme des valeurs du nombre de Péclet et, d'autre part, la comparaison de ces modèles particuliers avec leurs équivalents utilisés dans la littérature montre que notre méthode de modélisation (chapitre 3) est essentielle à l'élaboration de modèles précis de transport même dans des cas simples. Eventuellement cette méthode de modélisation permet de quantifier l'erreur faite lorsque l'on fait appel à un schéma simplifié.

Ce chapitre s'organise en six paragraphes : les deux premiers concernent la modélisation microscopique du transport de soluté, le troisième traite des cas particuliers, le quatrième et le cinquième se concentrent respectivement sur la modélisation et l'étude du modèle complet de transport sur réseau de pores, enfin le sixième est la conclusion de ce chapitre.

I Modélisation microscopique du transport dans un réseau de pores

Le processus transport d'une espèce dissoute dans un fluide est le résultat de l'écoulement du fluide et du déplacement des particules à l'intérieur de ce dernier. La combinaison de ces deux mécanismes de transport est modélisée par le couplage des équations de Navier-Stokes et de l'équation de convection-diffusion via la vitesse et la densité du mélange composé du fluide et du soluté. Dans ce chapitre, on a supposé que l'espèce n'est pas suffisamment concentrée pour engendrer des variations significatives de densité au sein du mélange. Donc celles-ci sont pilotées simplement par les propriétés de compressibilité du fluide. Or, puisque le transport n'agit sur l'écoulement qu'à travers la densité du mélange, il s'ensuit que ces deux processus sont indépendants. Par conséquent à partir de la connaissance du champ de vitesse, le transport d'une espèce dissoute est modélisé par l'équation de convection-diffusion suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}c) = \text{div}\left(D_m \overrightarrow{\text{grad}}(c)\right) \quad (5.1)$$

Où

- $c(t, x, y, z)$ est la concentration de l'espèce dissoute en fonction du temps t et de la position (x, y, z) au sein du réseau.
- $\vec{u}(x, y, z)$ est la vitesse du fluide en chaque position du réseau
- D_m est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce dissoute au sein du fluide

Ici la vitesse du fluide en chaque position est supposée connue. En particulier le modèle microscopique d'écoulement considéré dans ce chapitre est celui défini dans le chapitre 4 qui est valable pour les écoulements de Stokes. Il s'écrit

$$\begin{cases} \mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{grad}(P) \\ \vec{u} = 0 \end{cases} \quad \text{sur l'interface solide} \quad (5.2)$$

Les équations (5.1) et (4.7) constituent le modèle microscopique de transport d'une espèce dissoute dans un fluide en mouvement. Nous pouvons donc continuer notre développement en établissant le modèle de transport sur le réseau de pores à partir de la méthodologie développée dans le chapitre 3.

II Modélisation du transport de masse de soluté dans un lien

La trame de modélisation qui s'applique ici sur le transport de soluté, nécessite de calculer les débits de masse aux interfaces pore-lien à l'aide des méthodes développées dans le paragraphe III du chapitre 3. On rappelle que ces dernières sont pertinentes dans le cadre de nos hypothèses (voir section II.6 du chapitre 3) supposant que les débits sont exprimés analytiquement en fonction des variables définies dans les pores uniquement. Le calcul de ces débits est réalisé en suivant la deuxième méthode de calcul de ceux-ci qui suppose la connaissance du modèle de transport de masse dans un lien section par section. Ainsi en adaptant l'équation (3.24) à la problématique de ce chapitre, le transport de masse au sein du lien est modélisé par le système d'équation suivant

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) + \frac{\partial J_l}{\partial x}(t, x, C_l, U_l) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ C_l(t, l) = C_l^{av}(t) \end{cases} \quad (5.3)$$

Où

- l et S_l sont respectivement la longueur et la section du lien l .
- $C_l(t, x)$ est la concentration de soluté sur la section située en x au temps t dans le lien l .
- $U_l = \frac{q_l^v}{S_l}$ est la vitesse moyenne (ou vitesse débitante) du fluide dans le lien l où q_l^v est le débit volumique du fluide dans le lien qui dans notre cas est constant. À noter que puisque les liens sont cylindriques, leur section est constante. Donc la vitesse moyenne dans le lien est constante le long de celui-ci.
- $J_l(t, x)$ est le flux de masse à travers la section située en x et qui dépend du temps t , de l'abscisse curviligne x de la section, de la concentration surfacique dans le lien C_l et de la vitesse moyenne dans le lien U_l .
- C_l^{am} et C_l^{av} sont respectivement les concentrations surfaciques sur les sections situées aux abscisses 0 et l .

Remarque : à chaque lien est associé un repère orthonormé orienté par rapport au sens de transport (Figure 3-2). Ici cette orientation est celle du sens de l'écoulement défini par celui de la vitesse moyenne U_l (Figure 5-1). Par conséquent le pore adjacent au lien en amont de l'écoulement est qualifié d'amont tandis que celui en aval est qualifié d'aval ; les indices *am* et *av* font références à ces termes.

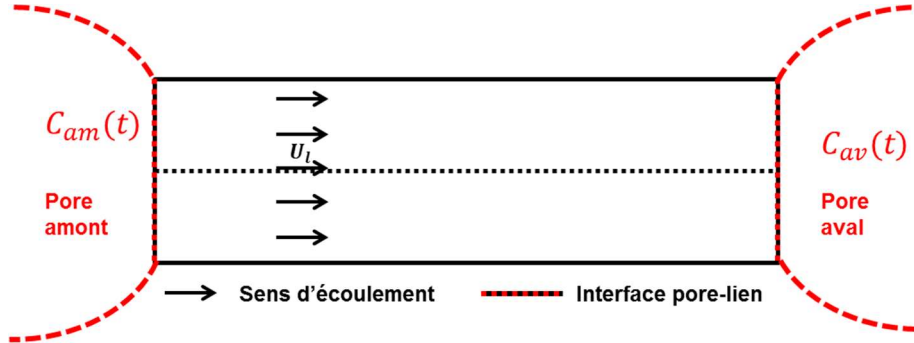


Figure 5-1 : Schéma d'un lien avec ces pores amont et aval

Dans l'équation (5.3) seul le flux de masse J_l reste à déterminer. Pour cela nous nous appuyons sur les travaux de Taylor (1953), Aris (1956) et Vikhansky et Wang (2011) qui pour des liens cylindriques et un régime d'écoulement de Stokes ont exprimé ce flux de masse comme suit

$$J_l(t, x) = U_l C_l(t, x) - D_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) \quad \forall (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l] \quad (5.4)$$

Où D_l est le coefficient de dispersion de Taylor-Aris. On remarque que ce flux est de la même forme que celui défini à l'échelle microscopique et les coefficients U_l et D_l caractérisent respectivement le transport par convection et diffusion. Cette diffusion est en réalité une dispersion c'est à dire qu'elle tient compte de l'étalement de masse au sein du lien provoqué d'une part par la diffusion moléculaire de l'espèce dans le fluide et d'autre part par la non uniformité du champ de vitesse dans le lien. Par conséquent la dispersion D_l dépend non seulement des caractéristiques morphologiques du lien mais aussi de la vitesse moyenne. À titre d'illustration l'expression donnée par Aris (1956) suite aux travaux de Taylor (1953) est

$$D_l = D_m + \frac{U_l^2 r_l^2}{48 D_m} \quad (5.5)$$

Où r_l est le rayon du lien. Finalement le système d'équation régissant le transport de masse dans un lien s'écrit

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) - D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ C_l(t, l) = C_l^{av}(t) \end{cases} \quad (5.6)$$

Ce système constitue le modèle complet de transport dans un lien dont la résolution permet d'établir le modèle de transport dans le réseau de pore. Il faut souligner que ce modèle est bien la combinaison d'un transport purement convectif et d'un transport purement diffusif ou plus précisément dispersif. Comme il est rappelé dans l'introduction de ce chapitre, l'importance de l'un par rapport à l'autre est exprimée par le nombre de Péclet Pe_l dont l'expression est

$$Pe_l = \frac{U_l l}{D_l} \quad (5.7)$$

Avec l'expression (5.5), le nombre de Péclet Pe_l ne pourra pas être aussi grand que souhaité : en effet en fonction de la diffusion moléculaire D_m , on a

$$\begin{aligned} \text{si } D_m \rightarrow 0 \quad \text{alors } D_l \rightarrow +\infty \text{ et } Pe_l \rightarrow 0 \\ \text{si } D_m \rightarrow +\infty \text{ alors } D_l \rightarrow +\infty \text{ et } Pe_l \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dans les deux cas le nombre de Péclet est nul. Sa valeur la plus grande est obtenue lorsque la dispersion D_l est minimal, soit $D_m = \frac{U_l r_l}{4\sqrt{3}}$ et $D_l = \frac{U_l r_l}{2\sqrt{3}}$, qui donne $Pe_l = 2\sqrt{3} \frac{l}{r_l}$. Cette valeur dépendant uniquement de la morphologie du lien limite, à priori, l'importance des effets convectifs. Ensuite ce nombre apparaît explicitement dans les équations adimensionnées de transport : en notant $x^* = \frac{x}{l}$,

- Si les phénomènes dus à la dispersion sont prédominant c'est-à-dire que le nombre de Péclet est petit, il est pertinent d'adimensionner le système (5.6) par rapport au temps de dispersion $t_l^D = \frac{l^2}{D_l}$; donc ici $t^* = \frac{t}{t_l^D}$, $C_l^*(t^*, x^*) = C_l(t_l^D t^*, l x^*)$ et

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l^*}{\partial t}(t^*, x^*) + Pe_l \frac{\partial C_l^*}{\partial x^*}(t^*, x^*) - \frac{\partial^2 C_l^*}{\partial x^{*2}}(t^*, x^*) = 0 & \text{pour } x^* \in]0, 1[\\ C_l^*(t^*, 0) = C_l^{*am}(t^*) \\ C_l^*(t^*, 1) = C_l^{*av}(t^*) \end{cases} \quad (5.9)$$

- Tandis que si ce sont les phénomènes convectifs qui l'emportent c'est-à-dire que le nombre de Péclet est grand, il est pertinent d'adimensionner le système (5.6) par rapport au temps de convection $t_l^C = \frac{l}{U_l}$; donc ici $t^* = \frac{t}{t_l^C}$, $C_l^*(t^*, x^*) = C_l(t_l^C t^*, l x^*)$ et

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l^*}{\partial t}(t^*, x^*) + \frac{\partial C_l^*}{\partial x^*}(t^*, x^*) - \frac{1}{Pe_l} \frac{\partial^2 C_l^*}{\partial x^{*2}}(t^*, x^*) = 0 & \text{pour } x^* \in]0, 1[\\ C_l^*(t^*, 0) = C_l^{*am}(t^*) \\ C_l^*(t^*, 1) = C_l^{*av}(t^*) \end{cases} \quad (5.10)$$

Ces modèles complètement équivalents lorsque $0 < Pe_l < +\infty$ montrent que la continuité de ce transport par rapport au nombre de Péclet s'étend jusqu'aux cas limites $Pe_l = 0$ et $Pe_l = +\infty$ correspondant dans cet ordre au régime purement dispersif et régime convectif modélisés respectivement par les systèmes d'équations

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) - D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ C_l(t, l) = C_l^{av}(t) \end{cases} \quad (5.11)$$

Et

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \end{cases} \quad (5.12)$$

En conséquence l'expression du débit de masse dans le lien doit être valide pour les nombres de Péclet appartenant à l'ensemble $\mathbb{R}^+$. D'autre part on remarque que le système (5.12) est d'ordre un en temps et en espace. Par conséquent il est entièrement déterminé par une condition aux limites et une condition initiale. Pour ce système la connaissance de la concentration sur l'interface amont C_l^{am} est suffisante pour bien poser le problème. La condition aval est en fait sans intérêt.

Maintenant que le modèle de transport dans un lien est déterminé, les étapes suivantes de la trame de modélisation consistent à déterminer les expressions analytiques des débits aux interfaces pore-lien et d'établir le modèle de transport sur le réseau de pores. Ceci est l'objet du paragraphe III dans lequel les cas particuliers de transport sont traités, et du paragraphe IV traitant du transport en toute généralité.

III Modélisation du transport convectif pur et dispersif pur dans le réseau de pores

Cette partie s'attache à établir les modèles limites de transport, i.e convectif et dispersif, par rapport au nombre de Péclet Pe_l . Ils permettent, dans une certaine mesure, de vérifier la cohérence du modèle général en s'assurant qu'ils s'en déduisent par passage à la limite du nombre de Péclet. D'autre part, leur établissement constitue une première application complète de la trame de modélisation pour des processus transitoires simplifiés qui est une première confirmation de l'efficacité de notre méthodologie. En effet, son exécution sur l'écoulement conduit, comme nous l'avons remarqué au chapitre 4, à un modèle bien connu dans la littérature. La suite montre tout l'intérêt de cette méthodologie même dans le cas très standard du transport monophasique de soluté dans le réseau de pores.

III.1 Modélisation du transport convectif

Tout d'abord rappelons le modèle mathématique associée à ce transport :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ C_l(0, x) = C_l^0(x) & \text{pour } x \in]0, l[\end{cases} \quad (5.13)$$

Où C_l^{am} et C_l^0 sont respectivement les concentrations sur l'interface en amont du lien et le profil de concentration initialement dans le lien.

Résolution analytique du système (5.13) sur un lien du réseau

Le système (5.13) est mathématiquement un problème aux limites d'équation de transport linéaire. Par conséquent d'après le principe de superposition, sa solution C_l est la somme de la solution C_l^b du problème aux limites sans concentration initiale (5.14) et de la solution C_l^{init} du transport avec une concentration initiale non nulle (5.15) :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l^b}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l^b}{\partial x}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l^b(t, 0) = C_l^{am}(t) \end{cases} \quad (5.14)$$

(5.14) donne la solution pour une « excitation » C_l^{am} donnée et dépendante du temps, et

$$\begin{cases} \frac{\partial C_l^{init}}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l^{init}}{\partial x}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l^{init}(0, x) = C_l^0(x) & \text{pour } x \in]0, l[\end{cases} \quad (5.15)$$

(5.15) donne la solution pour une condition initiale fixée pour l'ensemble du lien.

Calcul de C_l^b : Le système (5.14) est résolu dans le domaine de Laplace. Bien que les aspects théoriques de cet outil mathématique soient évoqués en annexe (voir Annexe B), nous rappelons ici les notations : la transformation de Laplace d'une fonction causale f est notée $\hat{f}$, et sa définition est donnée par

$$\hat{f}(s) = \int_0^{+\infty} f(u) e^{-su} du \quad \text{pour } s \in \mathbb{C} \quad (5.16)$$

Avec ces notations, le système (5.14) prend la forme suivante dans le domaine de Laplace

$$\begin{cases} s\widehat{C}_l^b(s, x) + U_l \frac{\partial \widehat{C}_l^b}{\partial x}(s, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ \widehat{C}_l^b(s, 0) = \widehat{C}_l^{am}(s) \end{cases} \quad (5.17)$$

qui est simplement une équation différentielle linéaire d'ordre un. Sa solution est immédiatement donnée par la formule

$$\widehat{C}_l^b(s, x) = e^{-\frac{sx}{U_l}} \widehat{C}_l^{am}(s) \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (5.18)$$

Donc la solution C_l^b du système initial (5.14) est la transformation de Laplace inverse de $\widehat{C}_l^b(s)$ à savoir

$$H(t)C_l^b(t, x) = H\left(t - \frac{x}{U_l}\right) C_l^{am}\left(t - \frac{x}{U_l}\right) \quad \text{pour } (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l] \quad (5.19)$$

Où H est la fonction de Heaviside. À noter que cette expression est valable jusqu'aux extrémités du lien comprises. Le transport de soluté dans un lien est, comme on pouvait s'y attendre, simplement donné par un retard de $\frac{x}{U_l}$, i.e le temps mis par le soluté pour parcourir une distance x à la vitesse U_l .

Calcul de C_l^{init} : Le système (5.15) est résolu par la méthode des caractéristiques. En effet l'absence de condition aux limites permet d'appliquer simplement cette méthode qui est la plus appropriée pour résoudre ce type de système de transport. Les courbes caractéristiques associées à ce système sont les solutions X du système différentiel

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = U_l \\ X(0) = x \end{cases} \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (5.20)$$

X est une position dans le lien qui varie donc dans l'intervalle $]0, l[$. Immédiatement la solution de ce système s'écrit

$$X(t) = x + U_l t \quad (5.21)$$

Le respect de la condition d'appartenance au lien implique que la variable temporelle t est conditionnée par l'origine x de la courbe caractéristique : on a $0 \leq t < \frac{l-x}{U_l}$, ainsi pour x fixé la variable temporelle t varie dans l'intervalle $[0, \frac{l-x}{U_l}]$. Maintenant sur cette courbe on a

$$\frac{d}{dt}(C_l^{init}(t, X(t))) = 0 \quad \text{pour } x \text{ fixé, } t \in [0, \frac{l-x}{U_l}] \quad (5.22)$$

Ce qui implique que sur cette courbe la solution du système (5.15) C_l^{init} est constante. Par conséquent

$$C_l^{init}(t, X(t)) = C_l^{init}(0, X(0)) \quad \text{pour } x \text{ fixé, } t \in [0, \frac{l-x}{U_l}] \quad (5.23)$$

Et en remplaçant X par son expression

$$C_l^{init}(t, x + U_l t) = C_l^0(x) \quad \text{pour } x \text{ fixé, } t \in [0, \frac{l-x}{U_l}] \quad (5.24)$$

Enfin

$$C_l^{init}(t, x) = C_l^0(x - U_l t) \quad \text{pour } x \text{ fixé, } t \in [0, \frac{x}{U_l}] \quad (5.25)$$

Finalement l'écriture générale de la solution C_l^{init} est

$$C_l^{init}(t, x) = H\left(\frac{x}{U_l} - t\right) C_l^0(x - U_l t) \quad \text{pour } (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l] \quad (5.26)$$

Où H est la fonction de Heaviside. À noter que cette expression est valable jusqu'aux extrémités du lien comprises.

Calcul de C_l : Maintenant que les solutions des systèmes (5.14) et (5.15) à savoir C_l^b et C_l^{init} , ont été calculées, en vertu du principe de superposition la solution du système (5.13) est simplement

$$C_l(t, x) = H\left(t - \frac{x}{U_l}\right) C_l^{am}\left(t - \frac{x}{U_l}\right) + H\left(\frac{x}{U_l} - t\right) C_l^0(x - U_l t) \quad \forall (t, x) \in \mathbb{R}^{+*} \times [0, l] \quad (5.27)$$

Cette expression du profil de concentration dans un lien permet de calculer le débit de masse aux interfaces pore-lien. En effet en notant que S_l est la section du lien, il s'écrit de la manière suivante

$$Q_l = U_l C_l S_l \quad (5.28)$$

En particulier les débits aux interfaces en amont et en aval du lien sont

$$\begin{aligned} Q_l^{am}(t) &= U_l C_l(t, 0) S_l = U_l H(t) C_l^{am}(t) S_l \\ Q_l^{av}(t) &= U_l C_l(t, l) S_l = U_l H\left(t - \frac{l}{U_l}\right) C_{am}\left(t - \frac{l}{U_l}\right) S_l + U_l H\left(\frac{l}{U_l} - t\right) C_l^0(l - U_l t) S_l \end{aligned} \quad (5.29)$$

On remarque qu'en accord avec le modèle microscopique de transport (5.13) ces débits dépendent uniquement de l'interface en amont du lien. D'autre part le débit en aval fait clairement apparaître le

premier terme $U_l H\left(\frac{l}{U_l} - t\right) C_l^0 (l - U_l t) S_l$ correspondant au débit Q_l^0 dû à la quantité de masse initialement présente dans le lien et le second $U_l H\left(t - \frac{l}{U_l}\right) C_{am}\left(t - \frac{l}{U_l}\right) S_l$ lié à la condition de bord. Ce dernier est exactement le débit en amont retardé du temps de transport convectif dans le lien $\tau_l = \frac{l}{U_l}$. Finalement il se réécrit

$$Q_l^{av}(t) = U_l C_l(t, l) S_l = Q_l^{am}(t - \tau_l) + Q_l^0(t) \quad \text{pour } t \in \mathbb{R}^+ \quad (5.30)$$

Assemblage du modèle de transport

Les expressions des débits de masse aux interfaces en amont et en aval du lien font intervenir uniquement les concentrations sur celle-ci. D'autre part, nous considérons que les pores sont des mélangeurs parfaits c'est-à-dire qu'à tout instant la répartition de la masse est uniforme au sein de ces derniers, ainsi

$$c_p(t, x, y, z) = \overline{C}_p \quad t \in \mathbb{R}^+, (x, y, z) \in \Omega_p \text{ et } p \in \mathcal{P} \quad (5.31)$$

Où $\overline{C}_p$ est la concentration moyenne dans le pore p et Ω_p est le domaine du pore p . En particulier la concentration sur une interface pore-lien est égale à la concentration moyenne dans le pore. Donc par continuité de celle-ci on a $C_l^{am} = \overline{C}_{am}$ où $\overline{C}_{am}$ est la concentration dans le pore en amont par rapport à l'écoulement. Ainsi (5.29) se réécrit de la manière suivante

$$\begin{aligned} Q_l^{am}(t) &= U_l H(t) \overline{C}_{am}(t) S_l \\ Q_l^{av}(t) &= U_l H(t - \tau_l) \overline{C}_{am}(t - \tau_l) S_l + Q_l^0(t) \end{aligned} \quad (5.32)$$

où on a posé $\tau_l = \frac{l}{U_l}$, le temps de transport convectif dans le lien l . Par ailleurs tous les pores adjacents à un pore considéré sont, soit en amont, soit en aval de celui-ci ; le cas particulier des liens « dead-end » ou encore des réseaux non percolant sont le siège d'une pression constante et donc d'aucun écoulement. Comme les débits de masse se conservent à travers les interfaces pore-lien, ces derniers se réindexent de la manière suivante

$$Q_l^{am}(t) = Q_p^{p'} \quad \text{et} \quad Q_l^{av}(t) = Q_p^p = -Q_p^{p'} \quad (5.33)$$

où l'indice p représente le pore considéré et p' est un pore adjacent au pore p par le lien l (Figure 5-2).

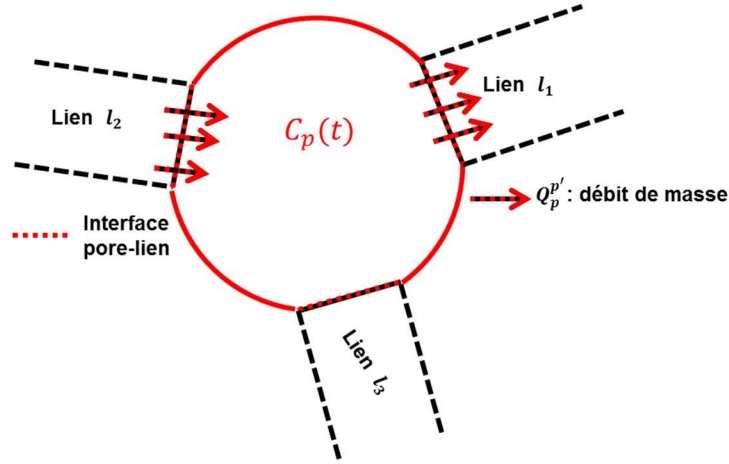


Figure 5-2 : Schéma illustrant le pore p et les débits à ses interfaces pore-lien.

Donc par conservation des débits aux interfaces pore-lien, les débits de masse sur l'interface amont et aval du lien sont donnés par :

$$Q_l^{am}(t) = Q_p^{p'}(t) = U_{pp'} H(t) \bar{C}_p(t) S_l \quad (5.34)$$

$$Q_l^{av}(t) = -Q_p^{p'}(t) = U_{p'p} H(t - \tau_{p'p}) \bar{C}_{p'}(t - \tau_{p'p}) S_{p'p} + Q_{p'p}^0(t)$$

où l'indice p représente le pore considéré et p' son pore adjacent par le lien l (Figure 5-2). On note qu'ici la position amont ou aval du pore p est signifiée par l'algébrisation de la vitesse $U_{pp'}$: si $U_{pp'} \geq 0$ alors p en position amont et si $U_{pp'} < 0$ alors p est en position aval. En intégrant ces expressions dans l'équation générale de transport (3.6), le modèle de transport convectif dans le réseau de pores est donné par l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d(V_p \bar{C}_p)}{dt} = & \sum_{\substack{p' \sim p \\ U_{p'p} > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} U_{p'p} H(t - \tau_{p'p}) \bar{C}_{p'}(t - \tau_{p'p}) S_{p'p} - \sum_{\substack{p' \sim p \\ U_{pp'} \geq 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} U_{pp'} H(t) \bar{C}_p(t) S_{pp'} \quad p \in \mathcal{P} \\ & + \sum_{\substack{p' \sim p \\ U_{p'p} > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_{p'p}^0(t) \end{aligned} \quad (5.35)$$

Introduisons quelques notations afin de simplifier cette équation :

- On note $q_{pp'}^v$, le débit volumique du fluide dans le lien reliant les pores p et p' . Sa valeur est $q_{pp'}^v = U_{pp'} S_{pp'}$ et $q_{p'p}^v = -q_{pp'}^v$.
- La condition $p' \sim p$ avec $U_{p'p} > 0$ (resp. $U_{pp} \geq 0$) est remplacée par la notation $p' > p$ (resp. $p \geq p'$).
- On définit $q_p = \sum_{\substack{p' \geq p \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{pp'}^v$, le débit volumique sortant du pore p vers les pores lui étant directement connectés.

- On définit $Q_p^0 = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_{p'p}^0$ le débit de masse de soluté, dû à la masse initialement dans les liens adjacents au pore p , entrant dans ce dernier.

Avec ces notations, l'écriture condensée du modèle de transport dans le réseau de pores est la suivante :

$$\frac{d(V_p \bar{C}_p)}{dt} = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{pp'}^v H(t - \tau_{p'p}) \bar{C}_{p'}(t - \tau_{p'p}) - H(t) q_p \bar{C}_p(t) + Q_p^0(t) \quad p \in \mathcal{P} \quad (5.36)$$

Où

- V_p est le volume du pore p
- $\bar{C}_p$ est la concentration moyenne dans le pore p
- $\tau_{p'p}$ est le temps de transport dans le lien l tel que $p \sim p'$

Description du modèle de transport

Le système d'équation (5.36) fait apparaître les temps de transport $\tau_{p'p}$ qui s'apparentent à des retards. En effet la masse de soluté partant d'un pore p transite d'abord dans un lien pendant le temps $\tau_{p'p}$ avant d'arriver dans le pore adjacent p' . D'autre part, puisque le volume du pore reste constant, la division de l'équation (5.36) par ce dernier fait apparaître les temps de vidange (ou remplissage) $t_{p'p}^v = \frac{V_p}{|U_{p'p}| S_{pp'}}$ dans le pore p par écoulement à travers le lien adjacent au pore p' . En complément on définit le temps de vidange du pore p , t_p^v comme étant l'inverse de la somme harmonique des temps de vidange à travers ses liens adjacents, i.e $\frac{1}{t_p^v} = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{t_{p'p}^v}$. Avec ces notations et en notant $dC_p^{in} = \frac{1}{V_p} Q_p^0(t)$, l'équation (5.36) se réécrit de la manière suivante :

$$\frac{d\bar{C}_p}{dt}(t) = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{t_{p'p}^v} H(t - \tau_{p'p}) \bar{C}_{p'}(t - \tau_{p'p}) - H(t) \frac{1}{t_p^v} \bar{C}_p(t) + dC_p^{in} \quad p \in \mathcal{P} \quad (5.37)$$

Cette expression indique que le transport dans le réseau de pore est complètement régi par la topologie du réseau à travers les sommes sur les pores dans (5.37) et de $\frac{1}{t_p^v}$, et par les temps de transfert $\tau_{p'p}$ et de vidange $t_{p'p}^v$ qui dépendent de la morphologie des éléments du réseau et de l'écoulement. En particulier deux réseaux se comportent identiquement par rapport au transport convectif s'ils sont identiques topologiquement et du point vu des temps $\tau_{p'p}$ et $t_{p'p}^v$.

Mathématiquement, l'expression (5.37) est un système linéaire d'équations différentielles retardées par les temps $\tau_{p'p}$ qui lorsque ces derniers sont nuls conduit au système linéaire différentiel caractérisant le modèle MCM (Mixed Cell Model) qui sont des modèles de réseaux de pores sans lien. Il s'ensuit que notre modèle est une généralisation de celui-ci. Il est intéressant de constater que comme dans le cas de l'écoulement, l'application de notre méthodologie conduit à un modèle connu. En effet le modèle (5.37) a été développé récemment par Martins et al. (2009) en exprimant la concentration aux interfaces pore-lien à l'aide de la solution dans les liens de l'équation de transport microscopique (voir (5.13)), ce qui revient à reprendre les étapes de notre démonstration

sans l'inclure dans un cadre plus large. Cette similitude de résultat entre notre approche et ce qui existe dans la littérature permet de montrer dans un cas simple la pertinence de notre méthodologie de modélisation pour le transport de masse dans le réseau de pores. Cependant l'utilité de notre approche n'est pas vérifiée car le modèle (5.37) tient compte du transport dans les liens mais il n'est pas clair que ce dernier affecte significativement la répartition de la masse dans le réseau de pores. Cette question est l'objet du paragraphe suivant.

Démonstration de l'utilité de la méthodologie à travers l'exemple du transport convectif dans le réseau de pores de type cascade

On a montré dans le paragraphe précédent que la méthodologie de modélisation permet d'établir, au moins pour le transport convectif, un modèle sur réseau de pores généralisé défini sur les pores et qui tient compte du transport dans les liens. Pour valider le bien-fondé de celle-ci, il reste à s'assurer le modèle (5.37) améliore sans équivoque le modèle (MCM). Pour cela deux calculs de transport sur le réseau de pores en cascade permettent d'étudier l'influence des temps de retard τ_{pp} :

- Le calcul 1 consiste, sur un même réseau, à comparer les courbes d'évolution de la concentration de chaque pore et les courbes de restitutions des deux modèles.
- Le calcul 2 consiste à comparer, toujours via les courbes d'évolution de la concentration de chaque pore et les courbes de restitutions, le modèle (5.37) et le modèle (MCM) appliqués respectivement sur le réseau donné et sur le réseau équivalent comportant uniquement des pores qu'on appelle cellule (voir Figure 5-3).

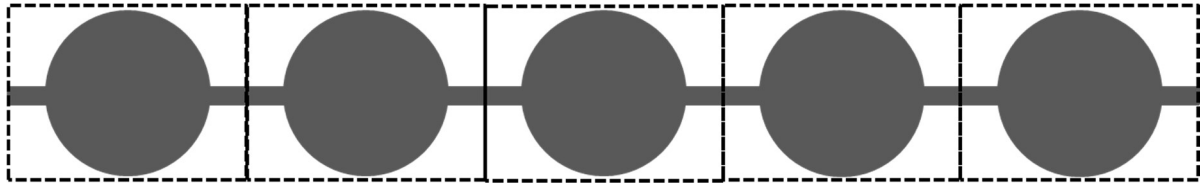


Figure 5-3 : Schéma d'une portion d'un réseau de pore en cascade où les cylindres et les sphères représentent respectivement les liens et les pores. Les rectangles en pointillé sont les cellules du réseau équivalent comportant uniquement des pores et affectés du volume des pores et des liens les composants

La simplicité du réseau de pores en cascades permet dans le cas du transport convectif d'exprimer analytiquement l'évolution de la concentration dans chaque pore. Avant de poursuivre ce développement, nous précisons que le cadre d'étude concerne le transport d'un pulse de concentration dans un réseau homogène, par conséquent l'adaptation du modèle (5.37) à ce réseau s'écrit:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{C}_1}{dt}(t) = -H(t)f_1^v\bar{C}_1(t) \\ \frac{d\bar{C}_n}{dt}(t) = f^vH(t-\tau)\bar{C}_{n-1}(t-\tau) - H(t)f^v\bar{C}_n(t) \quad n > 1 \end{cases} \quad (5.38)$$

Avec les conditions initiales $\bar{C}_n(0) = C_n^0$ pour $n \geq 1$. La contribution initiale des liens est nulle dans ce modèle, en effet s'il y a du soluté présent à cet instant, il n'est que dans les pores. Pour aller au bout de la démarche on aurait pu annuler concentration initiale dans les pores autres que le premier, mais, pour plus de flexibilité, on décide de calculer la solution analytique en considérant des concentrations initiales quelconques dans les pores. Les nombres $f^v = \frac{1}{t^v}$ sont les fréquences de

remplissage ou de vidange des pores et τ est le retard dû au transport dans les liens. Ce choix de réseau est adapté à notre étude car nous souhaitons comprendre comment la prise en compte des liens dans le modèle affecte le transport de la concentration : effectivement pour un débit d'écoulement fixé, f^v et τ caractérisent respectivement le transport dans les pores et dans les liens. Dans le cas d'un réseau homogène il est commode d'adimensionner les temps avec $(f^v)^{-1}$ et les longueurs par celle des liens. Il s'ensuit que le transport de soluté au sein du réseau est piloté par le paramètre sans dimension $\hat{\tau} = f^v \tau = \frac{Sl}{V}$ qui est le rapport du volume du lien sur celui du pore.

Résolution analytique de l'évolution de la concentration dans chaque pore : Le modèle (5.38) est un système linéaire d'équation différentielle du premier ordre ; donc la transformation de Laplace s'applique. Dans le domaine de Laplace, son expression est la suivante :

$$\begin{cases} s\widehat{C}_1(s) = -f^v\widehat{C}_1(s) + \overline{C}_1(0) \\ s\widehat{C}_n(s) = f^ve^{-s\tau}\widehat{C}_{n-1}(s) - f^v\widehat{C}_n(s) + \overline{C}_n(0) \quad n > 1 \end{cases} \quad (5.39)$$

Où s est la variable de Laplace. Pour simplifier les notations, la transformation de Laplace des fonctions $\overline{C}_n$ est notée $\widehat{C}_n$ au lieu de $\widehat{\overline{C}}_n$ comme nous l'avons défini précédemment (5.16). Le système (5.39) établit une relation de récurrence entre les concentrations de deux pores consécutifs qui s'écrit :

$$\begin{cases} \widehat{C}_1(s) = \frac{\overline{C}_1(0)}{s + f^v} \\ \widehat{C}_n(s) = \frac{f^ve^{-s\tau}}{s + f^v}\widehat{C}_{n-1}(s) + \frac{\overline{C}_n(0)}{s + f^v} \quad n > 1 \end{cases} \quad (5.40)$$

La relation de récurrence est valable pour tous les pores sauf le premier. Donc en l'écrivant pour la concentration $\widehat{C}_{n-1}$ et en remplaçant cette dernière par son expression, $\widehat{C}_n$ s'exprime en fonction de $\widehat{C}_{n-2}$. En itérant ce processus à savoir une récurrence décroissante, l'expression de l'évolution de la concentration dans les pores est donnée par :

$$\widehat{C}_n(s) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(f^v)^k e^{-kp\tau}}{(s + f^v)^{k+1}} \overline{C}_{n-k}(0) \quad n \geq 1 \quad (5.41)$$

L'évolution temporelle dans chaque pore est obtenue en prenant la transformation de Laplace inverse de l'équation précédente

$$\overline{C}_n(t) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(f^v)^k (t - k\tau)^k}{k!} \overline{C}_{n-k}(0) H(t - k\tau) e^{-f^v(t-k\tau)} \quad (5.42)$$

D'autre part, l'étude concerne la propagation d'un pulse de concentration par conséquent initialement seul le premier pore contient de la masse, c'est-à-dire $\overline{C}_1(0) \neq 0$ et $\overline{C}_n(0) = 0$ pour $n > 1$. Cette hypothèse implique que l'expression (5.42) se simplifie de la manière suivante :

$$\overline{C}_n(t) = H(t - (n-1)\tau) \frac{(f^v)^{n-1} (t - (n-1)\tau)^{n-1}}{(n-1)!} \overline{C}_1(0) e^{-f^v(t-(n-1)\tau)} \quad (5.43)$$

Remarque : l'expression (5.42) est obtenue dans le cas d'un réseau homogène mais toutes les étapes du calcul sont valables pour des réseaux hétérogènes ; les détails du calcul précédent et du cas hétérogène sont présentés dans l'annexe A.

Calcul 1 : Le modèle (5.37) généralise le modèle (MCM) ; la comparaison de ces deux modèles sur le même réseau renseigne sur l'importance de la prise en compte des liens pour modéliser le transport. L'expression analogue de la concentration dans les pores (voir (5.43)) pour le modèle (MCM) est donnée par :

$$\overline{C}_n(t) = H(t) \frac{(f^v)^{n-1} t^{n-1}}{(n-1)!} \overline{C}_1(0) e^{-f^v t} \quad (5.44)$$

Ici nous considérons un réseau homogène comportant dix pores de volume $V_p = 10^{-1} \text{ m}^3$ séparés par des liens de longueur $l = 10^{-4} \text{ m}$ et de section $S_l = 10^{-11} \text{ m}^2$. Enfin nous considérons que la vitesse débitant dans chaque lien vaut $U_l = 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ donc la fréquence de remplissage des pores et le temps de retard valent respectivement $f^v = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\tau = 10 \text{ s}$.

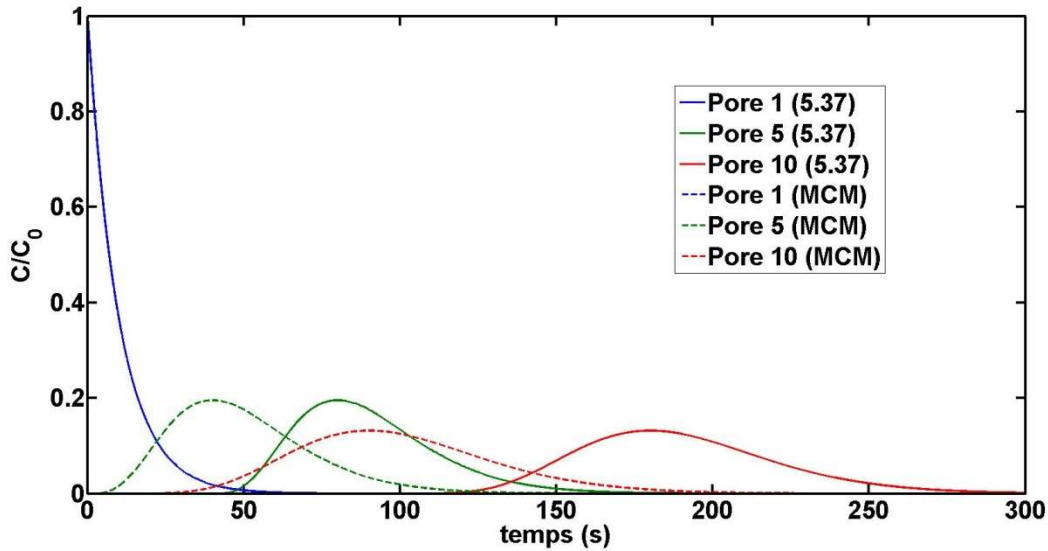


Figure 5-4 : graphe des courbes d'évolution de la concentration des pores 1,5 et 10 pour les modèles (MCM) et (5.37)

La Figure 5-4 montre les courbes d'évolution de la concentration des pores 1, 5 et 10, obtenues par les modèles (MCM) (en pointillés) et (5.37) (trait plein). Nous avons choisi de représenter uniquement ces trois pores car ils sont représentatifs de trois positions particulières dans le réseau à savoir l'entrée, l'intérieur et la sortie ; en particulier l'évolution de la concentration dans le dernier pore est, à un facteur de dilatation près, la courbe de restitution du réseau. Le graphe de la Figure 5-4 montre qu' hormis pour le pore d'entrée, la courbes d'évolution de la concentration d'un pore obtenue par le modèle (MCM) se déduit de celle du modèle (5.37) par un décalage vers la gauche, i.e un retard, qui est différent pour chaque pore. D'autre part ce retard croît suivant la distance entre le pore considéré et la source de concentration.

Calcul 2 : Ici, nous considérons toujours un réseau cascade. Cependant le modèle (MCM) est appliqué sur le réseau équivalent comportant uniquement des pores (Figure 5-3) : chaque pore du réseau équivalent est la réunion d'un pore du réseau initial et de la moitié de ses liens adjacents. Pour

montrer l'effet d'un tel modèle de réseau sur le transport, nous choisissons un réseau cascade comportant toujours dix pores de volume $V_p = 10^{-1} \text{ m}^3$ séparés par des liens de longueur $l = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$ et de section $S_l = 10^{-1} \text{ m}^2$; d'autre part la vitesse débitante dans chaque lien vaut $U = 10^{-5}$ donc la fréquence de remplissage des pores et le temps de retard valent respectivement $f^v = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\tau = 5 \text{ s}$. De manière analogue les caractéristiques du réseau équivalent sont $V_p' = V_p + l \times S_l = 1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^3$, $l' = 0$ et $S_l' = 10^{-1} \text{ m}^2$ donc ses temps de remplissage et de retard valent respectivement $f^{v'} = 6,7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $\tau = 0 \text{ s}$. Le graphe de la Figure 5-5 montre l'évolution de la concentration dans les pores 1, 5 et 10 suivant le modèle (MCM) (en pointillé) et le modèle (5.37) (trait plein). Nous remarquons que pour ce réseau où le volume des liens est du même ordre que le volume des pores, le temps de vidange du réseau équivalent est significativement plus grand que celui du réseau cascade. Cette différence se traduit par une décroissance moins rapide de la concentration dans le premier pore et par un évasement des courbes de concentration des pores 5 et 10.

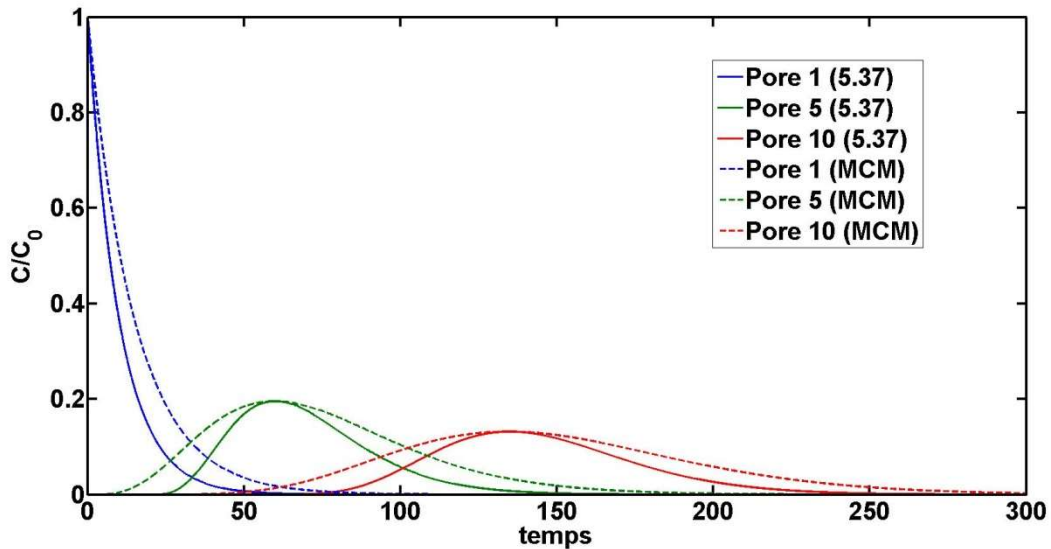


Figure 5-5 : graphe de l'écart entre les courbes d'évolution de la concentration des pores 1,5 et 10 obtenues par le modèle sans lien et le modèle (5.37)

Ces calculs montrent que le modèle généralisé de transport convectif (5.37) s'avère bien plus fiable que le modèle (MCM) pour déterminer l'évolution de la concentration dans les pores lorsque le réseau est composé d'une part de liens de longueur non négligeable devant les dimensions du réseau et d'autre part de grand volume par rapport au volume des pores. Finalement la morphologie des liens influe sur l'erreur dans le transport pour le modèle (MCM) montrant la nécessité du modèle (5.37) qui est valable sans restriction sur la morphologie du réseau.

D'autre part, on remarque que l'étalement de la courbe de restitution du réseau, qui est proportionnelle à la courbe d'évolution du dernier pore, se déduit à partir de l'expression analytique de la concentration dans celui-ci. On peut donc suivre l'évolution de la courbe de restitution en fonction du nombre de pores dans le réseau. En effet à l'aide la solution dans le domaine de Laplace

(5.41), les moments des courbes d'évolution de la concentration dans les pores sont calculés et en particulier celui régissant l'étalement de la courbe, c'est-à-dire le moment d'ordre deux noté σ_n où $n \in \mathbb{N}^*$ est l'indice du pore ou de manière équivalente le nombre de pores dans le réseau. Tout d'abord le maximum de concentration dans chacun des pores $n \in \mathbb{N}^*$ du réseau, noté C_n^{max} , vaut approximativement $C_n^{max} \approx \frac{A}{\sqrt{2\pi}}$. Par conséquent plus le pore est éloigné de la source plus sa concentration maximale C_n^{max} est faible. Ensuite on constate que la relation $C_n^{max} \times \sigma_n \approx cste$ se vérifie pour tous les pores. On en déduit que l'étalement de la courbe d'évolution de la concentration des pores est inversement proportionnel à la concentration maximale.

III.2 Conclusion

La méthodologie de modélisation a permis de développer le modèle généralisé de transport convectif ((5.37)) dont la pertinence a été montrée. Ce cas valide les efforts de modélisation réalisés dans le chapitre 3 et nous assure que l'application de cette méthodologie au transport convectif-diffusif conduira très certainement vers un modèle généralisé combinant le transport dans les liens et dans les pores. Avant de poursuivre cette voie, il faut noter que contrairement à ce qui a été annoncé dans l'introduction de ce chapitre, le modèle dispersif pur n'a pas été établi ; mathématiquement ce modèle est de la même nature que le modèle convectif-dispersif donc les étapes de son établissement en sont strictement les mêmes, par conséquent il s'en déduit *a posteriori* par annulation de la vitesse d'écoulement dans tous les liens.

IV Modélisation du transport convectif-dispersif dans le réseau de pores

Pour établir le modèle de transport convectif-dispersif dans le réseau de pore, il convient de calculer analytiquement les débits de masse aux interfaces pore-lien à partir de l'équation (5.6) définie dans chaque lien qui est réécrite ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_l}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) - D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2}(t, x) = 0 \quad \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ C_l(t, l) = C_l^{av}(t) \\ C_l(0, x) = C_l^0(x) \quad \text{pour } x \in]0, l[\end{array} \right. \quad (5.45)$$

Ce système d'équation aux dérivées partielles est un problème aux limites linéaire, par conséquent son traitement par la transformation de Laplace est adéquat. Il s'ensuit que la détermination du modèle de transport convection-dispersion dans le réseau de pores s'effectue à travers trois étapes :

- Calcul analytique des débits aux interfaces pore-lien dans le domaine de Laplace
- Assemblage du modèle de transport dans le domaine de Laplace
- Application de la transformation de Laplace inverse pour obtenir le modèle de transport dans le domaine temporel

IV.1 Calcul analytique des débits dans le domaine de Laplace

En utilisant les notations définies en (5.16), l'expression du système (5.45) dans le domaine de Laplace est :

$$\begin{cases} s\widehat{C}_l(s, x) + U_l \frac{\partial \widehat{C}_l}{\partial x}(s, x) - D_l \frac{\partial^2 \widehat{C}_l}{\partial x^2}(s, x) = C_l^0(x) & \text{pour } x \in]0, l[\\ \widehat{C}_l(s, 0) = \widehat{C}_l^{am}(s) \\ \widehat{C}_l(s, l) = \widehat{C}_l^{av}(s) \end{cases} \quad (5.46)$$

Dans ce nouveau problème aux limites, l'équation de transport est du deuxième ordre en espace et l'équation caractéristique qui lui est associé est

$$s + U_l y - D_l y^2 = 0 \quad (5.47)$$

Dont les solutions sont

$$r^+ = \frac{U_l + \sqrt{U_l^2 + 4D_l s}}{2D_l}, \quad r^- = \frac{U_l - \sqrt{U_l^2 + 4D_l s}}{2D_l} \quad (5.48)$$

Il s'ensuit les solutions de l'équation homogène (i.e $C_l^0 \equiv 0$) associée sont de la forme

$$\widehat{C}_l(s, x) = A(s)e^{r^+ x} + B(s)e^{r^- x} \quad (5.49)$$

Où A et B sont deux fonctions dépendant uniquement de la variable de Laplace s . D'autre part nous rappelons que le système général (5.46) est linéaire donc le principe de superposition s'applique, c'est-à-dire que ses solutions se présentent comme la somme d'une solution du système homogène et d'une solution particulière calculée grâce à la méthode de la variation de la constante. Ainsi la solution de ce système s'écrit

$$\widehat{C}_l(s, x) = A(s)e^{r^+ x} + B(s)e^{r^- x} - \frac{1}{D_l(r^+ - r^-)} \int_0^x C_l^0(\xi)(e^{r^+(x-\xi)} - e^{r^-(x-\xi)})d\xi \quad (5.50)$$

Où les fonctions A et B sont déterminées à l'aide des conditions aux limites. Elles vérifient le système linéaire

$$\begin{cases} A(s) + B(s) = \widehat{C}_l^{am}(s) \\ A(s)e^{r^+ l} + B(s)e^{r^- l} - \frac{1}{D_l(r^+ - r^-)} \int_0^l C_l^0(\xi)(e^{r^+(l-\xi)} - e^{r^-(l-\xi)})d\xi = \widehat{C}_l^{av}(s) \end{cases} \quad (5.51)$$

Donc elles s'expriment comme suit

$$\begin{aligned} A(p) &= \frac{\widehat{C}_l^{am}(s) \times e^{r^- l} - \widehat{C}_l^{av}(s)}{e^{r^- l} - e^{r^+ l}} - \frac{\int_0^l C_l^0(\xi)(e^{r^+(l-\xi)} - e^{r^-(l-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-) \times (e^{r^- l} - e^{r^+ l})} \\ B(p) &= \frac{\widehat{C}_l^{av}(s) - \widehat{C}_l^{am}(s) \times e^{r^+ l}}{e^{r^- l} - e^{r^+ l}} + \frac{\int_0^l C_l^0(\xi)(e^{r^+(l-\xi)} - e^{r^-(l-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-) \times (e^{r^- l} - e^{r^+ l})} \end{aligned} \quad (5.52)$$

En remplaçant A et B par leur expression respective dans (5.50), la solution du système (5.46) est donnée par la formule analytique suivante :

$$\begin{aligned}\widehat{C}_l(s, x) = & \frac{e^{r^-l+r^+x} - e^{r^+l+r^-x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \widehat{C}_l^{am} + \frac{e^{r^-x} - e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \widehat{C}_l^{av}(s) \\ & + \frac{e^{r^-x} - e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \times \frac{\int_0^l C_l^0(\xi)(e^{r^+(l-\xi)} - e^{r^-(l-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-)} \\ & - \frac{\int_0^x C_l^0(\xi)(e^{r^+(x-\xi)} - e^{r^-(x-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-)}\end{aligned}\quad (5.53)$$

Cette expression du profil de concentration dans un lien permet de calculer le débit de masse aux interfaces pore-lien. En effet en notant que S_l est la section du lien, ce débit s'écrit dans le domaine de Laplace de la manière suivante :

$$\widehat{Q}_l = U_l \widehat{C}_l S_l - D_l \frac{\partial \widehat{C}_l}{\partial x} S_l \quad (5.54)$$

En reportant (5.53) dans (5.54), on obtient

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l(s, x) = & \left(U_l \frac{e^{r^-l+r^+x} - e^{r^+l+r^-x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} - D_l \frac{r^+ e^{r^-l+r^+x} - r^- e^{r^+l+r^-x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \right) S_l \widehat{C}_l^{am}(s) \\ & + \left(U_l \frac{e^{r^-x} - e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} - D_l \frac{r^- e^{r^-x} - r^+ e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \right) S_l \widehat{C}_l^{av}(s) \\ & + \left(U_l \frac{e^{r^-x} - e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} - D_l \frac{r^- e^{r^-x} - r^+ e^{r^+x}}{e^{r^-l} - e^{r^+l}} \right) S_l \times \frac{\int_0^l C_l^0(\xi)(e^{r^+(l-\xi)} - e^{r^-(l-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-)} \\ & - \frac{U_l S_l \int_0^x C_l^0(\xi)(e^{r^+(x-\xi)} - e^{r^-(x-\xi)})d\xi}{D_l(r^+ - r^-)} + S_l \frac{\int_0^x C_l^0(\xi)(r^+ e^{r^+(x-\xi)} - r^- e^{r^-(x-\xi)})d\xi}{(r^+ - r^-)}\end{aligned}\quad (5.55)$$

Les racines r^+ et r^- peuvent se réécrire $r^\pm = \frac{U_l}{2D_l} \pm \Delta_l$ où Δ_l est une fonction dépendant de la variable de Laplace s et valant $\Delta_l(s) = \frac{\sqrt{U_l^2 + 4D_l s}}{2D_l}$. Avec ces notations l'expression du débit dans le lien (5.55) se simplifie et se présente comme suit

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l(s, x) = & \left(\frac{U_l}{2} e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \frac{sh(\Delta_l(l-x))}{sh(\Delta_l l)} + D_l e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \frac{\Delta_l ch(\Delta_l(l-x))}{sh(\Delta_l l)} \right) S_l \widehat{C}_l^{am}(s) \\ & + \left(\frac{U_l}{2} e^{-\frac{U_l(l-x)}{2D_l}} \frac{sh(\Delta_l x)}{sh(\Delta_l l)} - D_l e^{-\frac{U_l(l-x)}{2D_l}} \frac{\Delta_l ch(\Delta_l x)}{sh(\Delta_l l)} \right) S_l \widehat{C}_l^{av}(s) \\ & + \left(\frac{U_l}{2} e^{-\frac{U_l(l-x)}{2D_l}} \frac{sh(\Delta_l x)}{sh(\Delta_l l)} - D_l e^{-\frac{U_l(l-x)}{2D_l}} \frac{\Delta_l ch(\Delta_l x)}{sh(\Delta_l l)} \right) S_l \times \frac{\int_0^l C_l^0(\xi) e^{\frac{U_l(l-\xi)}{2D_l}} sh(\Delta_l(l-\xi))d\xi}{D_l \Delta_l} \\ & - \frac{U_l S_l \int_0^x C_l^0(\xi) e^{\frac{U_l(x-\xi)}{2D_l}} sh(\Delta_l(x-\xi))d\xi}{2D_l \Delta_l} + S_l \int_0^x C_l^0(\xi) e^{\frac{U_l(x-\xi)}{2D_l}} ch(\Delta_l(x-\xi))d\xi\end{aligned}\quad (5.56)$$

En particulier les débits aux interfaces en amont et en aval du lien, toujours dans le domaine de Laplace sont obtenus en $x = 0$ et $x = l$ respectivement :

La relation (5.56) évaluée en $x = 0$ donne le débit amont,

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l^{am}(s) &= U_l \widehat{C}_l(s, 0) S_l - D_l \frac{\partial \widehat{C}_l}{\partial x}(s, 0) S_l \\ &= \left(\frac{U_l}{2} + D_l \frac{\Delta_l ch(\Delta_l l)}{sh(\Delta_l l)} \right) S_l \widehat{C}_l^{am}(s) - D_l e^{-\frac{U_l l}{2D_l}} \frac{\Delta_l}{sh(\Delta_l l)} S_l \widehat{C}_l^{av}(s) \\ &\quad - \frac{\int_0^l C_l^0(\xi) e^{-\frac{U_l \xi}{2D_l}} sh(\Delta_l(l - \xi)) d\xi}{sh(\Delta_l l)} S_l\end{aligned}\quad (5.57)$$

Et la relation (5.56) évaluée en $x = l$ donne le débit aval,

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l^{av}(s) &= U_l \widehat{C}_l(s, l) S_l - D_l \frac{\partial \widehat{C}_l}{\partial x}(s, l) S_l \\ &= D_l e^{\frac{U_l l}{2D_l}} \frac{\Delta_l}{sh(\Delta_l l)} S_l \widehat{C}_l^{am}(s) + \left(\frac{U_l}{2} - D_l \frac{\Delta_l ch(\Delta_l l)}{sh(\Delta_l l)} \right) S_l \widehat{C}_l^{av}(s) \\ &\quad + \frac{\int_0^l C_l^0(\xi) e^{\frac{U_l(l - \xi)}{2D_l}} sh(\Delta_l \xi) d\xi}{sh(\Delta_l l)} S_l\end{aligned}\quad (5.58)$$

Ces expressions des débits aux interfaces pore-lien font apparaître trois termes dépendant respectivement de la concentration sur l'interface amont du lien, de la concentration sur l'interface aval du lien et du profil de concentration présent initialement dans le lien. En regroupant les deux premiers termes en un seul, on met en évidence un débit, $\widehat{Q}_l^{cb}$ dépendant des conditions aux limites et des coefficients de transport. En notant $\widehat{Q}_l^0$ le débit dépendant de ces coefficients et du profil de concentration initiale, les débits aux interfaces pore-lien se réécrivent :

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l^{am}(s) &= \widehat{Q}_l^{cb} \left(U_l, \widehat{C}_l^{am}(s), \widehat{C}_l^{av}(s) \right) + \widehat{Q}_l^0(U_l, C_l^0) \\ \widehat{Q}_l^{av}(s) &= -\widehat{Q}_l^{cb} \left(-U_l, \widehat{C}_l^{av}(s), \widehat{C}_l^{am}(s) \right) - \widehat{Q}_l^0(-U_l, \widetilde{C}_l^0)\end{aligned}\quad (5.59)$$

où $\widetilde{C}_l^0(x) = C_l^0(l - x)$. Par ailleurs les variables de même valeur pour les deux débits ont été omises. Cette écriture traduit une homogénéité formelle du transport car, au signe près, les débits aux extrémités du lien possèdent des expressions identiques où seules les valeurs des variables diffèrent. D'autre part, elle rend compte comme on pouvait s'y attendre, du rôle antisymétrique des interfaces amont et aval qui est une conséquence du sens de l'écoulement. En effet mathématiquement cette propriété se traduit à travers la fonction σ définie par la relation suivante

$$\widehat{Q}_l^{av}(U_l, \widehat{C}_l^{am}(s), \widehat{C}_l^{av}(s), C_l^0) = -\widehat{Q}_l^{am}(\sigma(U_l, \widehat{C}_l^{am}(s), \widehat{C}_l^{av}(s), C_l^0))\quad (5.60)$$

Où σ est une fonction définit pour $X \in \mathbb{R}, Y \in \mathbb{C}, Z \in \mathbb{C}$ et f une fonction définit sur $[0, l]$, par $\sigma(X, Y, Z, f) = (-X, Z, Y, \check{f})$ où $\check{f}(x) = f(l - x)$. Cette fonction présente trois types d'antisymétrie : la première liée à la variable X est une antisymétrie d'opposition, la seconde liée au couple de variable (Y, Z) est une antisymétrie de permutation et la dernière liée à la variable f est une antisymétrie d'opposition du sens de parcours du graphe de la fonction f . Une autre réécriture des

termes des débits permet de mettre l'accent sur le régime de transport qui est notamment caractérisé par le nombre de Péclet défini dans le paragraphe II par $Pe_l = \frac{U_l l}{D_l}$ ((5.7)). En effet si $U_l > 0$ on peut factoriser l'expression de Δ_l par U_l : ainsi en posant $\tilde{\Delta}_l(s) = \sqrt{1 + \frac{4D_l s}{U_l^2}}$, l'expression de Δ_l se réduit à

$$\begin{aligned}\Delta_l(s) &= \frac{\sqrt{U_l^2 + 4D_l s}}{2D_l} \\ &= \frac{U_l}{2D_l} \sqrt{1 + \frac{4D_l s}{U_l^2}} = \frac{U_l}{2D_l} \tilde{\Delta}_l(s)\end{aligned}\quad (5.61)$$

et les formules des débits se réduisent aux expressions ci-dessous ((5.62))

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l^{am}(s) &= \frac{q_l^v}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\Delta}_l ch\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} \right) \widehat{C}_l^{am}(s) - \frac{q_l^v}{2} e^{-\frac{Pe_l}{2}} \frac{\tilde{\Delta}_l}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} \widehat{C}_l^{av}(s) \\ &\quad - \frac{\int_0^1 C_l^0(lx^*) e^{-\frac{Pe_l}{2} x^*} sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l(1-x^*)\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} l \times S_l \\ \widehat{Q}_l^{av}(s) &= \frac{q_l^v}{2} e^{\frac{Pe_l}{2}} \frac{\tilde{\Delta}_l}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} \widehat{C}_l^{am}(s) + \frac{q_l^v}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\Delta}_l ch\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} \right) \widehat{C}_l^{av}(s) \\ &\quad + \frac{\int_0^1 C_l^0(lx^*) e^{\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l x^*\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \tilde{\Delta}_l\right)} l \times S_l\end{aligned}\quad (5.62)$$

Où $q_l^v = U_l S_l$. Cette forme faisant apparaître explicitement le Péclet est essentielle pour montrer la cohérence du modèle à travers tous les régimes de transport. À noter que ces expressions sont valables aussi si $U_l = 0$ car $\lim_{U_l \rightarrow 0} \frac{U_l}{2D_l} \tilde{\Delta}_l = \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{D_l}}$ qui est la valeur de Δ_l lorsque $U_l = 0$. Enfin, cette forme est utilisée dans la suite pour établir le modèle de transport.

IV.2 Assemblage du modèle de transport dans le domaine de Laplace

L'assemblage du modèle de transport consiste à raccorder le transport dans les pores au transport dans les liens en exprimant les concentrations aux interfaces pore-lien en fonction de la concentration des pores adjacents. Comme dans le transport convectif pur, nous supposons que les pores sont des mélangeurs parfaits. Ainsi la concentration y est uniforme à chaque instant, et vaut la concentration moyenne. On a donc dans le domaine de Laplace

$$\widehat{C}_p(s, x, y, z) = \widehat{C}_p \quad s \in \mathbb{C}, (x, y, z) \in \Omega_p \text{ et } p \in \mathcal{P} \quad (5.63)$$

En particulier la concentration sur une interface pore-lien est égale à la concentration moyenne dans le pore. D'où par continuité de celle-ci à travers ces interfaces, on a

$$\widehat{C}_l^{am} = \widehat{C}_{am} \text{ et } \widehat{C}_l^{av} = \widehat{C}_{av} \quad (5.64)$$

on rappelle que C_{am} (resp. C_{av}) est la concentration moyenne du pore en amont (resp. en aval) par rapport à l'écoulement. Par ailleurs tous les pores adjacents à un pore considéré sont soit en amont soit en aval de celui-ci. De plus les débits de masse associés se conservent à travers les interfaces pore-lien. Donc en reprenant la notation du débit entre deux éléments du réseau, qui sont ici des pores, introduite au chapitre 3, ces derniers se réindexent en fonction des pores de la manière suivante

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_l^{am} &= \widehat{Q}_p^{p'} & \text{et } p \text{ en amont du pore } p' \\ \widehat{Q}_l^{av} &= \widehat{Q}_{p'}^p = -\widehat{Q}_p^{p'} & \text{et } p \text{ en aval du pore } p'\end{aligned}\quad (5.65)$$

où l'indice du bas correspond au pore sur lequel est effectué le bilan de masse tandis que l'indice du haut correspond à un pore adjacent. La Figure 5-6 rappelle schématiquement la définition des débits de (5.65).

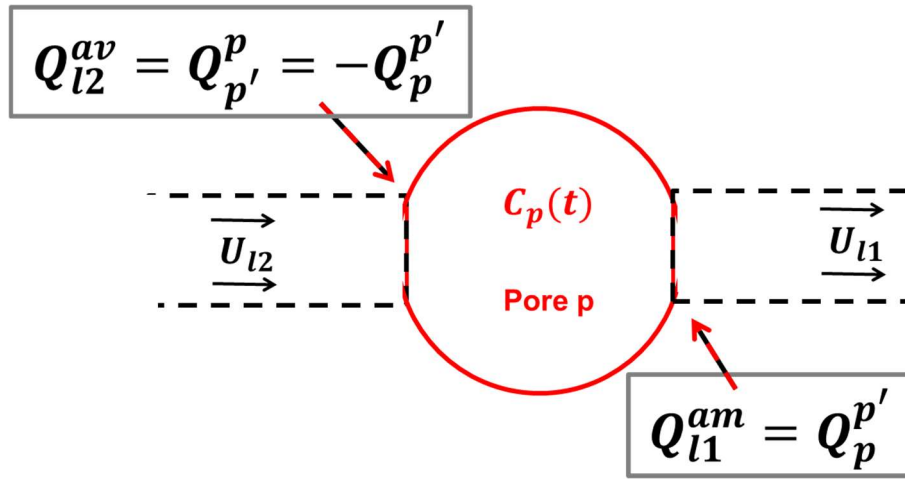


Figure 5-6 : schéma du positionnement des débits de masses de (5.65)

Donc, en prenant le point de vue des débits de masse du pore p vers le pore p' , les expressions de (5.62) exprimées du point de vue du lien l , se réécrivent de la manière suivante:

1. Le débit sortant du pore p vers le pore p' devient

$$\begin{aligned}\widehat{Q}_p^{p'}(s) &= \frac{q_{pp'}^v}{2} \left(1 + \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \right) \widehat{C}_p(s) - \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\ &\quad - \frac{\int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'} x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2} x^*} sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}} (1 - x^*)\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} l_{pp'} S_{pp'}\end{aligned}\quad (5.66)$$

2. Et le débit entrant dans le pore p en provenance du pore p' est donné par

$$\begin{aligned}
\widehat{Q}_{p'}^p(s) &= -\widehat{Q}_p^{p'}(s) \\
&= \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q_{p'p}^v}{2} \left(1 - \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}} ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)}\right) \widehat{C}_p(s) \\
&\quad + \frac{\int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p} x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}} x^*\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} l_{p'p} S_{p'p}
\end{aligned} \tag{5.67}$$

où l'indice p représente le pore considéré et p' est un pore adjacent au pore p par le lien l . Dans l'expression précédente, le lien est identifié par ses pores adjacents donc la longueur du lien l est noté $l_{pp'}$. En outre, l'équation générale du transport (3.6) appliquée au pore p s'écrit dans le domaine de Laplace : pour $p \in \mathcal{P}$

$$\begin{aligned}
V_p \widehat{C}_p &= - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{s} \times \widehat{Q}_{p'}^p(s, \widehat{C}_p(s), \widehat{C}_{p'}(s)) + \frac{1}{s} \times V_p \overline{C}_p(0) \\
&= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{s} \times \widehat{Q}_{p'}^p(s, \widehat{C}_p(s), \widehat{C}_{p'}(s)) - \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{s} \times \widehat{Q}_{p'}^p(s, \widehat{C}_p(s), \widehat{C}_{p'}(s)) + \frac{1}{s} \times V_p \overline{C}_p(0)
\end{aligned} \tag{5.68}$$

où pour deux pores p et p' la notation $p \geq p'$ (resp. $p' > p$) signifie que $p \sim p'$ et $q_{pp'}^v \geq 0$ (resp. $q_{p'p}^v > 0$). Donc en injectant les expressions des débits données par (5.66) et (5.67) dans l'équation (5.68), et en remarquant que $\widetilde{\Delta_{pp'}} = \widetilde{\Delta_{p'p}}$ et $Pe_{pp'} = Pe_{p'p}$, le modèle transport convectif-dispersif dans le domaine de Laplace est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
V_p \widehat{C}_p(s) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\
&\quad + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\
&\quad - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_p(s) + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2 \times s} \widehat{C}_p(s) + \widehat{M}_p^{in}(s)
\end{aligned} \tag{5.69}$$

q_p^{in} et q_p^{out} sont les débits volumiques en entrée et en sortie du pore d'indice p , et M_p^{in} est un terme de masse résultant du débit de masse aux interfaces pore-lien du pore p dû à la masse initialement présente au sein du pore et de ses liens adjacents. Les expressions de ces termes sont les suivantes : les débits volumiques s'expriment comme suit

$$q_p^{in} = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{p'p}^v \quad \text{et} \quad q_p^{out} = \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{pp'}^v + 2 \sum_{p > (ext)} q_p^v \quad (5.70)$$

Où la notation (ext) est un pore correspondant à l'extérieur du réseau ; le débit volumique sortant du pore p vers l'extérieur du réseau, i.e q_p^v , correspond à une condition aux limites de type Newman s'appliquant sur le débit de masse en sortie du réseau : elle suppose que celui-ci est purement convectif. Le terme de masse initiale s'exprime dans le domaine de Laplace de la manière suivante

$$\begin{aligned} \widehat{M}_p^{in}(s) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\widetilde{\Delta_{p'p}}x^*\right) dx^*}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} l_{p'p} S_{p'p} \\ & + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}x^*} sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\widetilde{\Delta_{pp'}}(1-x^*)\right) dx^*}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} l_{pp'} S_{pp'} + \frac{V_p \overline{C}_p(0)}{s} \end{aligned} \quad (5.71)$$

L'expression (5.69) est composée de quatre termes symbolisant la contribution en masse de soluté des pores et des liens adjacents au pore considéré : le premier terme est la contribution des pores en amont, le deuxième celle des pores en aval, le troisième celle du pore p lui-même et enfin la dernière contribution provient de la masse initialement présente dans le pore p et dans ses liens adjacents. Ainsi la concentration dans le pore p est donnée par la concentration dans les pores adjacents sans tenir compte explicitement de la concentration dans les liens. Ce système liant la concentration des pores dans le domaine de Laplace $\widehat{C}_p(s)$, est suffisant pour obtenir les moments de ces concentrations dans le domaine temporel $C_p(t)$ et ainsi reconstruire ces fonctions d'évolution à l'aide de leur fonction génératrice. Cependant dans la perspective d'inclure des phénomènes réactifs dans le système, obtenir l'expression de ce système dans le domaine temporelle est utile (voire incontournable). Aussi l'objet de la sous partie suivante est de déterminer dans le domaine temporel l'expression de ces termes.

IV.3 Expression du modèle de transport dans le domaine temporel

Dans cette sous-partie, nous calculons les expressions dans le domaine temporel des termes de (5.69). Avant de dérouler les étapes de calcul des transformations de Laplace inverses des différents termes, il est important de rappeler les définitions, les hypothèses et les notations des outils qui sont utilisés dans la suite :

- Toutes les fonctions considérées dans la suite sont causales (i.e. nulles sur l'intervalle $]-\infty, 0]$). Une telle fonction f est de la forme $f = H \times g$ où g est une fonction quelconque, elle s'identifie donc à $H \times f$. Dans la suite on la note simplement f .
- La transformation de Laplace inverse, notée L^{-1} , d'une fonction complexe $\hat{f}$ est calculée par la méthode des résidus à l'aide de la formule suivante

$$\begin{aligned}
f(t) = L^{-1}(\hat{f}) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \hat{f}(s) e^{st} ds \\
&= \sum_{Z=\text{pôle de } \hat{f}} \text{Res}(\hat{f}(s) e^{st}, Z)
\end{aligned}
\tag{5.72}$$

pour $t > 0$

Où γ est un lacet choisi judicieusement. Ce calcul repose sur le lemme de Jordan qui est énoncé dans l'annexe B ainsi que tous les développements mathématiques permettant de justifier son application sur les termes de (5.69).

- La transformation de Laplace inverse est linéaire

L'établissement du modèle de transport dans le domaine temporel se décompose en 3 étapes qui sont la détermination des pôles des termes de (5.69) puis le calcul des transformations de Laplace inverse de ces derniers à l'aide de la formule (5.72) et enfin leur assemblage. Pour rappel, (5.69) possède trois types de termes remarquables qui sont les transformations de Laplace de trois fonctions K^1 , K^2 et K^{in} . Ils s'écrivent

$$\begin{aligned}
\widehat{K^1}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} \\
\widehat{K^2}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s) ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} \\
\widehat{K^{in}}(s, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s) x^*\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)}
\end{aligned}
\tag{5.73}$$

Où $\tilde{\Delta}(s) = \sqrt{1 + \frac{4Ds}{U^2}}$. De plus pour des besoins de clarté, les indices relatifs aux pores ont été volontairement éliminés. On remarque que ces termes sont au nombre de trois car formellement le terme symbolisant la contribution de masse dû aux pores en amont est identique à celui symbolisant la contribution de masse dû aux pores en aval. D'autre part ils se présentent comme des fractions possédant le même dénominateur $s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)$, ce qui permet de déterminer simultanément leurs pôles.

Détermination des pôles des termes de (5.69)

On note la fonction $D(s) = s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)$ le dénominateur des termes $\widehat{K^1}$, $\widehat{K^2}$ et $\widehat{K^{in}}$, et $N^1(s) = \tilde{\Delta}(s)$, $N^2(s) = \tilde{\Delta}(s) ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)$ et $N^{in}(s) = sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s) x^*\right)$ leur numérateur respectif. Les pôles des termes T_1 , T_2 et T_3 sont les nombres complexes Z tels

$$\text{pour } i \in \{1, 2, in\}, \begin{cases} D(Z) = 0 \\ N^i(Z) \neq 0 \text{ ou } \left| \frac{N^i(Z)}{D(Z)} \right| = +\infty \end{cases}
\tag{5.74}$$

Donc ils vérifient

$$Z = 0 = Z^0 \quad \text{ou} \quad sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(Z)\right) = 0 \quad (5.75)$$

La fonction sinus hyperbolique est nulle pour les nombres complexes $s_n = i\pi n$ pour $n \in \mathbb{Z}$, donc les pôles de la fonction D vérifient

$$Z^0 = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(Z_n) = in\pi \quad \text{avec } n \in \mathbb{Z} \quad (5.76)$$

C'est-à-dire

$$Z^0 = 0 \quad \text{ou} \quad Z_n = -\frac{D}{l^2}\left(n^2\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \quad (5.77)$$

La seconde condition de (5.74) est vérifiée pour tous ces nombres sauf Z_0 car pour $i \in \{1, 2, in\}$

$$\begin{cases} N^i(Z_0) = 0 \\ D(Z_0) = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \frac{N^i(s)}{D(s)} \underset{s=Z_0}{\sim} \frac{cste^i}{s} < +\infty \quad (5.78)$$

Donc l'ensemble des pôles de $\widehat{K}^1$, $\widehat{K}^2$ et $\widehat{K}^{in}$, noté Z^T , est l'ensemble des nombres complexes défini par

$$Z^T = \{Z^0 = 0\} \cup \left\{ Z_n = -\frac{D}{l^2}\left(n^2\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \middle| n \in \mathbb{N}^* \right\} \quad (5.79)$$

Ensuite, on choisit de décomposer l'inverse du sinus hyperbolique, i.e $\frac{1}{sh(s)}$, sous la forme d'une série infinie de fractions rationnelles qui permet de mettre en évidence les pôles des termes $\widehat{K}^1$, $\widehat{K}^2$ et $\widehat{K}^{in}$ et leur ordre, préparant en cela le calcul de leur transformation de Laplace inverse. Ainsi à l'aide des relations suivantes

$$\begin{aligned} sh(s) &= -i \times \sin(is) \\ \frac{\pi}{\sin(\pi s)} &= \frac{1}{s} - 2s \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 - s^2} \end{aligned} \quad (5.80)$$

On a

$$\frac{1}{sh(s)} = \frac{1}{s} + 2s \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{\pi^2 n^2 + s^2} \quad (5.81)$$

Par conséquent les termes $\widehat{K}^1$, $\widehat{K}^2$ et $\widehat{K}^{in}$ se réécrivent sous la forme d'une série infini de fractions rationnelles exhibant ainsi les pôles avec leur ordre :

$$\begin{aligned} \widehat{K}^1(s) &= \frac{2}{s \times Pe} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \\ \widehat{K}^2(s) &= \frac{2ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)}{s \times Pe} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \\ \widehat{K}^{in}(s, x^*) &= \frac{2sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s) x^*\right)}{s \times Pe \times \tilde{\Delta}(s)} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \end{aligned} \quad (5.82)$$

On remarque que les nombres Z_n pour $n \in \mathbb{N}^*$ sont bien les pôles de ces termes. Tous les pôles sont simples et on retrouve bien que Z_0 n'est pas un pôle. En outre, ils sont tous négatifs sauf le pôle à l'origine.

Calcul des transformations de Laplace inverse des termes $\widehat{K}^1$, $\widehat{K}^2$ et $\widehat{K}^{in}$

D'après (5.72), le calcul des expressions dans le domaine temporel de $\widehat{K}^1$, $\widehat{K}^2$ et $\widehat{K}^{in}$ est effectué en calculant les résidus en chaque pôle des fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} \widetilde{K}^1(s) &= \widehat{K}^1(s)e^{st} \\ s \in \mathbb{C}, t > 0 \quad \widetilde{K}^2(s) &= \widehat{K}^2(s)e^{st} \\ \widetilde{K}^{in}(s, x^*) &= \widehat{K}^{in}(s, x^*)e^{st} \quad \text{avec } x^* \in [0, 1] \end{aligned} \quad (5.83)$$

Puisque tous les pôles sont simples alors par définition le résidu des expressions de (5.83) en chaque pôle est donné par la formule suivante

$$Res(\widetilde{K}^i, Z) = \lim_{s \rightarrow Z} (s - Z) \widetilde{K}^i(s) e^{st} \quad \text{avec } i \in \{1, 2, in\}, t > 0 \text{ et } Z \in Z^T \quad (5.84)$$

D'autre part la fonction Ind_γ est constante et vaut 1 en chaque pôle (l'annexe B). Finalement leur résidu respectif en Z_n , $n \in \mathbb{N}^*$ est :

$$\begin{aligned} Res(\widetilde{K}^1, Z_n) &= \frac{2 \times 2}{Z_n \times Pe} (-1)^n (Z_n - Z_0) e^{Z_n t} \\ Res(\widetilde{K}^2, Z_n) &= \frac{2 \times 2}{Z_n \times Pe} (Z_n - Z_0) e^{Z_n t} \\ Res(\widetilde{K}^{in}, Z_n) &= \frac{\sin(n\pi x^*)}{Z_n \times n\pi} (-1)^n 2 (Z_n - Z_0) e^{Z_n t} \end{aligned} \quad (5.85)$$

Et leur résidu en $Z^0 = 0$ vaut

$$\begin{aligned} Res(\widetilde{K}^1, Z^0) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\ Res(\widetilde{K}^2, Z^0) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\ Res(\widetilde{K}^{in}, Z^0) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \end{aligned} \quad (5.86)$$

en reprenant les expressions données par (5.73) avec $\tilde{\Delta}(0) = 1$ (la décomposition en éléments simples n'est utile que pour déterminer les résidus en Z_n , $n \in \mathbb{N}^*$). Par conséquent en appliquant la formule (5.72), les expressions des termes dans le domaine temporel sont

$$\begin{aligned}
K^1(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (Z_n - Z_0)}{Z_n} e^{Z_n t} \\
K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(Z_n - Z_0)}{Z_n} e^{Z_n t} \\
K^{in}(t, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin(n\pi x^*) (-1)^n (Z_n - Z_0)}{Z_n \times n\pi} e^{Z_n t}
\end{aligned} \tag{5.87}$$

Ces expressions se présentent comme des séries d'exponentielles décroissantes traduisant leur décomposition sur la base de fonctions définie par $\{1, (e^{Z_n t})_{n \in \mathbb{N}^*}\}$. À noter que cette décomposition est unique. Les pôles réels négatifs Z_n pour $n \in \mathbb{N}^*$, donnent le régime transitoire, tandis que le pôle en 0 donne le régime permanent. On remarque que les pôles croissent, en valeur absolue, comme n^2 impliquant que leur contribution dans les noyaux K^i décroît alors rapidement.

Assemblage du modèle de transport dans les pores

Avec les notations (5.73) et en réintroduisant l'indexation par rapport aux pores, le système de transport dans le domaine de Laplace s'écrit

$$\begin{aligned}
V_p \widehat{C}_p(s) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \widehat{K}_{p'p}^1(s) \widehat{C}_{p'}(s) \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \widehat{K}_{pp'}^1(s) \widehat{C}_{p'}(s) \\
&- \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \widehat{K}_{pp'}^2(s) \widehat{C}_p(s) + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2 \times s} \widehat{C}_p(s) + \widehat{M}_p^{in}(s)
\end{aligned} \tag{5.88}$$

Avec

$$\begin{aligned}
\widehat{M}_p^{in}(s) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p} x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} \widehat{K}_{p'p}^{in}(s, x^*) dx^* l_{p'p} S_{p'p} \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'} x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2} x^*} \widehat{K}_{pp'}^{in}(s, 1-x^*) dx^* l_{pp'} S_{pp'} + \frac{V_p \widehat{C}_p(0)}{s}
\end{aligned} \tag{5.89}$$

Le modèle de transport est obtenu en calculant les transformations de Laplace inverse de $\widehat{K}^1 \times \widehat{C}$, $\widehat{K}^2 \times \widehat{C}$ et $\widehat{K}^{in} \times \widehat{C}$. Or la transformation de Laplace du produit de convolution de deux fonctions est le produit de leur transformée de Laplace. Donc

$$\text{pour } i \in \{1, 2, in\} \quad L^{-1}(\widehat{K}^i \times \widehat{C}) = K^i * \bar{C} \tag{5.90}$$

Où « * » symbolise le produit de convolution. En utilisant les expressions des noyaux données par (5.87), le modèle de transport sur réseau de pores s'écrit, en réintroduisant les indices des pores

$$\begin{aligned}
 p \in \mathcal{P}, \quad V_p \overline{C}_p(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ q_{p'p}^v > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K^1_{p'p} * \overline{C}_{p'})(t) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ q_{pp'}^v > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K^1_{pp'} * \overline{C}_{p'})(t) \\
 & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} K^2_{p'p} * \overline{C}_p(t) + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2} \int_0^t \overline{C}_p(z) dz + M_p^{in}(t)
 \end{aligned} \tag{5.91}$$

Où, pour mémoire,

- $q_{p'p}^v$, q_p^{in} et q_p^{out} sont respectivement le débit volumique dans le lien adjacent aux pores p et p' , et les débits volumiques entrant et sortant du pore p ((5.70)),
- M_p^{in} est le flux de masse dans le pore p dû à la masse initialement présente dans celui-ci et dans ses liens adjacents. Son expression déduite de (5.71) et (5.87) s'écrit

$$\begin{aligned}
 M_p^{in}(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} K_{p'p}^{in}(t, x^*) dx^* l_{p'p} S_{p'p} \\
 & - \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}x^*} K_{pp'}^{in}(t, 1-x^*) d\xi l_{pp'} S_{pp'} + V_p \overline{C}_p(0)
 \end{aligned} \tag{5.92}$$

Les relations (5.91) donnent l'évolution temporelle de la concentration dans les pores. À priori cela est suffisant si seule cette donnée est nécessaire. Cependant, notre modèle de transport dans les pores tient implicitement compte du transport dans les liens. En effet ce dernier est caractérisé dans le domaine de Laplace par la solution analytique (5.53) du système (5.46) qui détermine le profil de concentration dans un lien en fonction de sa valeur initiale et de l'évolution de la concentration dans les pores adjacents. L'expression de cette solution dans le domaine temporel est l'objet de la sous-section suivante achevant ainsi la modélisation du transport sur réseau de pores.

IV.4 Expression analytique du profil de concentration dans les liens

La solution analytique dans le domaine de Laplace (5.53) du transport dans un lien se réécrit sous forme réduite de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\widehat{C}_l(s, x) = & e^{\frac{Pe_l x}{2} \times \frac{x}{l}} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \left(1 - \frac{x}{l}\right) \widetilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \widetilde{\Delta}_l(s)\right)} \widehat{C}_l^{am}(s) + e^{-\frac{Pe_l}{2} \times \left(1 - \frac{x}{l}\right)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l x}{2} \widetilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \widetilde{\Delta}_l(s)\right)} \widehat{C}_l^{av}(s) \\
& + e^{-\frac{Pe_l}{2} \times \left(1 - \frac{x}{l}\right)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l x}{2} \widetilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \widetilde{\Delta}_l(s)\right)} \times 2\tau_l \frac{\int_0^1 C_l^0(\xi l) e^{-\frac{Pe_l}{2} \xi} sh\left(\frac{Pe_l}{2} (1 - \xi) \widetilde{\Delta}_l(s)\right) d\xi}{\widetilde{\Delta}_l(s)} \\
& - 2\tau_l \frac{\int_0^{\frac{x}{l}} C_l^0(\xi l) e^{-\frac{Pe_l}{2} \left(\frac{x}{l} - \xi\right)} sh\left(\frac{Pe_l}{2} \left(\frac{x}{l} - \xi\right) \widetilde{\Delta}_l(s)\right) d\xi}{\widetilde{\Delta}_l(s)}
\end{aligned} \quad (5.93)$$

Où

- $\widetilde{\Delta}_l$ est la fonction dépendant de la variable complexe s et valant $\widetilde{\Delta}_l(s) = \sqrt{1 + \frac{4D_l s}{U_l^2}}$
- τ_l est le temps de transport dans le lien par convection, $\tau_l = \frac{l}{U_l}$

Dans cette expression, le terme en $sh\left(\frac{Pe_l}{2} (1 - \xi) \widetilde{\Delta}_l(s)\right)$ dans les intégrales tend vers l'infini lorsque la variable complexe s tend vers l'infini ; et cette croissance est exponentielle. Par conséquent il n'est pas possible d'appliquer les théorèmes d'inversion de transformation de Laplace en l'état, notamment la formule (5.72), les lemmes de Jordan et les méthodes de régularisation ne s'appliquent pas (annexe B). Cependant ceux-ci s'appliquent aux termes dépendant des concentrations en amont et en aval du lien. Donc, puisque (5.93) est la solution dans le domaine de Laplace du système temporel (5.45), ce dernier se décompose en trois sous-systèmes qui sont le problème aux conditions initiales nulles et aux limites quelconques, i.e.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial C_l^b}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l^b}{\partial x}(t, x) - D_l \frac{\partial^2 C_l^b}{\partial x^2}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) - C_l^{am}(0) \\ C_l(t, l) = C_l^{av}(t) - C_l^{av}(0) \\ C_l^b(0, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\end{array} \right. \quad (5.94)$$

le problème stationnaire, i.e.

$$\left\{ \begin{array}{ll} U_l \frac{\partial C_l^\infty}{\partial x}(x) - D_l \frac{\partial^2 C_l^\infty}{\partial x^2}(x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l^\infty(0) = C_l^{am}(0) \\ C_l^\infty(l) = C_l^{av}(0) \end{array} \right. \quad (5.95)$$

et le problème aux conditions initiales quelconques et aux limites nulles, i.e.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial C_l^{init}}{\partial t}(t, x) + U_l \frac{\partial C_l^{init}}{\partial x}(t, x) - D_l \frac{\partial^2 C_l^{init}}{\partial x^2}(t, x) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l^{init}(t, 0) = 0 \\ C_l^{init}(t, l) = 0 \\ C_l^{init}(0, x) = C_l^0(x) - C_l^\infty(x) & \text{pour } x \in]0, l[\end{array} \right. \quad (5.96)$$

Ainsi, par linéarité, la solution de (5.45) est d'après le principe de superposition la somme des solutions des trois systèmes ci-dessus, i.e. $C_l = C_l^b + C_l^{init} + C_l^\infty$. Les paragraphes suivants concernent la résolution de ces trois systèmes.

Calcul de la solution C_l^b du système (5.94)

Ce système est résolu à l'aide de la transformation de Laplace. Celle-ci le transforme en

$$\left\{ \begin{array}{l} s\widehat{C}_l^b(s, x) + U_l \frac{\partial \widehat{C}_l^b}{\partial x}(s, x) - D_l \frac{\partial^2 \widehat{C}_l^b}{\partial x^2}(s, x) = 0 \quad \text{pour } x \in]0, l[\\ \widehat{C}_l^b(s, 0) = \widehat{C}_l^{am}(s) - \frac{C_l^{am}(0)}{s} \\ \widehat{C}_l^b(s, l) = \widehat{C}_l^{av}(s) - \frac{C_l^{av}(0)}{s} \end{array} \right. \quad (5.97)$$

D'après la sous-partie IV.1 (5.97) possède une solution s'écrivant sous la forme réduite ((5.93))

$$\begin{aligned} \widehat{C}_l^b(s, x) = & e^{\frac{Pe_l x}{2}} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\left(1 - \frac{x}{l}\right)\tilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\tilde{\Delta}_l(s)\right)} \left(\widehat{C}_l^{am}(s) - \frac{C_l^{am}(0)}{s}\right) \\ & + e^{-\frac{Pe_l x}{2}} \frac{sh\left(\frac{Pe_l x}{2}\tilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\tilde{\Delta}_l(s)\right)} \left(\widehat{C}_l^{av}(s) - \frac{C_l^{av}(0)}{s}\right) \end{aligned} \quad (5.98)$$

que l'on obtient aisément en remplaçant respectivement $\widehat{C}_l^{am}(s)$ et $\widehat{C}_l^{av}(s)$ par $\widehat{C}_l^{am}(s) - \frac{C_l^{am}(0)}{s}$ et $\widehat{C}_l^{av}(s) - \frac{C_l^{av}(0)}{s}$, puis en prenant des conditions initiales nulles dans l'expression (5.93). Cette expression est composée de termes dépendant de l'amont et de l'aval du lien. D'autre part, puisque la transformation de Laplace du produit de convolution de deux fonctions est le produit de leur transformée, il apparaît un noyau de convolution noté K^l dépendant du temps et de la position dans le lien. Il est défini dans le domaine de Laplace par la formule

$$\widehat{K}^l(s, x) = \frac{sh\left(\frac{Pe_l x}{2}\tilde{\Delta}_l(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\tilde{\Delta}_l(s)\right)} \quad (5.99)$$

Impliquant que

$$\begin{aligned} \widehat{C}_l^b(s, x) = & e^{\frac{Pe_l x}{2}} \widehat{K}^l(s, l - x) \left(\widehat{C}_l^{am}(s) - \frac{C_l^{am}(0)}{s}\right) \\ & + e^{-\frac{Pe_l x}{2}} \widehat{K}^l(s, x) \left(\widehat{C}_l^{av}(s) - \frac{C_l^{av}(0)}{s}\right) \end{aligned} \quad (5.100)$$

On remarque que $\widehat{K}^l(s, x) = s\widehat{K}^{in}\left(s, \frac{x}{l}\right)$ et $K^{in}\left(0, \frac{x}{l}\right) = 0$, or pour toute fonction causale f dérivable on a $\widehat{f}'(s) = s\widehat{f}(s) - f(0)$, donc

$$\begin{aligned} K^l(t, x) &= \frac{\partial K^{in}}{\partial t}\left(t, \frac{x}{l}\right) \\ &= -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) (n\pi) e^{Z_n t} \end{aligned} \quad (5.101)$$

où l'on définit le temps de dispersion $t^D = \frac{l^2}{D}$. Il s'ensuit que la solution du système (5.97) s'écrit

$$C_l^b(t, x) = e^{\frac{Pe_l x}{2}} \int_0^t K^l(t-z, l-x) (C_l^{am}(z) - C_l^{am}(0)) dz + e^{-\frac{Pe_l x}{2} (1-\frac{x}{l})} \int_0^t K^l(t-z, x) (C_l^{av}(z) - C_l^{av}(0)) dz \quad (5.102)$$

Calcul de la solution C_l^∞ du système (5.95)

Ce système stationnaire est un problème aux limites présentant une équation différentielle linéaire du deuxième ordre. Elle est donc associée au trinôme caractéristique

$$U_l z - D_l z^2 = 0 \quad (5.103)$$

Dont les racines sont $r^{+\infty} = \frac{U_l}{D_l}$ et $r^{-\infty} = 0$. La solution de (5.95) est de la forme

$$C_l^\infty(x) = A + B e^{\frac{U_l x}{D_l}} \quad (5.104)$$

où A et B sont deux constantes vérifiant le système

$$\begin{cases} A + B = C_l^{am}(0) \\ A + B e^{\frac{U_l l}{D_l}} = C_l^{av}(0) \end{cases} \quad (5.105)$$

Sa résolution conduit à l'expression suivante pour C_l^∞

$$C_l^\infty(x) = e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \frac{\text{sh}\left(\frac{U_l(l-x)}{2D_l}\right)}{\text{sh}\left(\frac{U_l l}{2D_l}\right)} C_l^{am}(0) + e^{-\frac{U_l(l-x)}{2D_l}} \frac{\text{sh}\left(\frac{U_l x}{2D_l}\right)}{\text{sh}\left(\frac{U_l l}{2D_l}\right)} C_l^{av}(0) \quad (5.106)$$

Calcul de la solution C_l^{init} du système (5.96)

Ce système est résolu par la méthode de la séparation des variables. On suppose donc qu'il existe deux fonctions continues X et Y telles que pour $t > 0$ et $x \in]0, l[$, on a $C_l^{init}(t, x) = X(x)Y(t)$. Sous cette hypothèse le système (5.96) devient

$$\begin{cases} X(x)Y'(t) + U_l X'(x)Y(t) - D_l X''(x)Y(t) = 0 & \text{pour } x \in]0, l[\\ X(0)Y(t) = 0 \\ X(l)Y(t) = 0 \\ X(x)Y(0) = C_l^0(x) - C_l^\infty(x) & \text{pour } x \in]0, l[\end{cases} \quad (5.107)$$

Les conditions aux limites imposent que, soit la fonction Y est identiquement nulle, soit la fonction X est nulle aux extrémités du lien. Le premier cas nécessite que la concentration initiale soit nulle impliquant que l'unique solution est la fonction nulle. Donc les solutions intéressantes proviennent du second cas, c'est-à-dire que $X(0) = X(l) = 0$. Si, ni la fonction X , ni la fonction Y ne s'annule, alors en isolant les éléments de (5.107) dépendant de Y des éléments dépendant de X , ce système se réarrange de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{Y'(t)}{Y(t)} = \frac{-U_l X'(x) + D_l X''(x)}{X(x)} & \text{pour } x \in]0, l[\\ X(0)Y(t) = 0 \\ X(l)Y(t) = 0 \\ X(x)Y(0) = C_l^0(x) - C_l^\infty(x) & \text{pour } x \in]0, l[\end{cases} \quad (5.108)$$

On remarque que le membre de gauche de l'équation dépend uniquement du temps tandis que le membre de droite dépend uniquement de l'espace. Donc cette égalité est possible pour $x \in]0, l[$ et pour $t > 0$ si et seulement si ses membres sont constants. En notant α cette constante on obtient après développement les équations suivantes pour X et Y :

$$\begin{aligned} Y' &= \alpha Y \\ \alpha X + U_l X'(x) - D_l X''(x) &= 0 \end{aligned} \quad (5.109)$$

Y vérifie une équation différentielle linéaire du premier ordre par conséquent elle s'exprime comme suit

$$Y(t) = Y(0)e^{\alpha t} \quad (5.110)$$

X vérifie une équation différentielle linéaire du second ordre d'équation caractéristique

$$\alpha + U_l z - D_l z^2 = 0 \quad (5.111)$$

Soit $\beta = U_l^2 + 4D_l\alpha$ le discriminant de ce trinôme. On discute ensuite des solutions de X en fonction du signe de celui-ci. On note $r_\alpha^\pm = \frac{U_l}{2D_l} \pm \frac{\sqrt{U_l^2 + 4D_l\alpha}}{2D_l}$ les solutions de l'équation caractéristique et on rappelle que $X(0) = X(l) = 0$.

- Si $\beta > 0$ alors la fonction X est de la forme

$$X(x) = Ae^{r_\alpha^+ x} + Be^{r_\alpha^- x} \quad (5.112)$$

Où A et B sont deux constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites. Plus précisément elles impliquent que

$$\begin{cases} B = -A \\ A(e^{r_\alpha^+ l} - e^{r_\alpha^- l}) = 0 \end{cases} \Rightarrow A = 0 \text{ ou } sh\left(\frac{l\sqrt{\beta}}{2D_l}\right) = 0 \quad (5.113)$$

Puisque $\beta > 0$, on a $sh\left(\frac{l\sqrt{\beta}}{2D_l}\right) \neq 0$ et $A = B = 0$. Finalement la fonction X est identiquement nulle tout comme la fonction C_l^{init} . L'hypothèse de continuité de C_l^{init} à l'instant initial impose que la solution du système (5.96) existe si le profil de concentration initial est nul.

- Si $\beta = 0$ alors la fonction X est de la forme

$$X(x) = (A + Bx)e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \quad (5.114)$$

Où A et B sont deux constantes vérifiant le système issu des conditions aux limites :

$$\begin{cases} A = 0 \\ B l e^{\frac{U_l l}{2D_l}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow A = B = 0 \text{ car } l \neq 0 \quad (5.115)$$

Comme pour $\beta > 0$, la seule solution de (5.96) existe si le profil de concentration initial est nulle et C_l^{in} est la fonction identiquement nulle.

- Si $\beta < 0$ alors la fonction X est de la forme

$$X(x) = A e^{r_\alpha^+ x} + B e^{r_\alpha^- x} \quad (5.116)$$

Où les constantes A et B vérifient

$$\begin{cases} B = -A \\ 2A e^{\frac{U_l l}{2D_l}} \sin\left(\frac{l\sqrt{|\beta|}}{2D_l}\right) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow A = 0 \text{ ou } \sin\left(\frac{l\sqrt{|\beta|}}{2D_l}\right) = 0 \quad (5.117)$$

Si $A = 0$, on retrouve la solution identiquement nulle. Donc les solutions non nulles sont déterminées en considérant que $A \neq 0$ et $\sin\left(\frac{l\sqrt{|\beta|}}{2D_l}\right) = 0$ soit $\frac{l\sqrt{|\beta|}}{2D_l} = n\pi$, $n \in \mathbb{Z}$; avec cette contrainte et la condition $\beta = U_l^2 + 4D_l\alpha < 0$ on trouve que $\alpha = -\frac{D}{l^2}(n^2\pi^2 + \frac{Pe}{2}) \in \{Z_n | n \in \mathbb{N}^*\}$ puis compte tenu de la parité de la fonction carré, on peut se limiter aux valeurs de n positives. Finalement α est un pôle ((5.79)) comme on pouvait s'y attendre puisque (5.111) est l'équation caractéristique que l'on obtient en cherchant les solutions stationnaires de l'équation de convection-diffusion. In fine pour chaque $n \in \mathbb{N}^*$, on a une solution X_n de l'équation (5.116) qui s'écrit

$$X_n(x) = A_n e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (5.118)$$

et une solution C_l^n de l'équation du système (5.96) qui s'écrit

$$C_l^n(t, x) = K_n e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{Z_n t} \quad (5.119)$$

Où seule la constante K_n reste à déterminer à l'aide des conditions initiales.

Le point précédent a permis d'identifier les fonctions C_l^n en tant que solutions de l'équation de (5.96), donc d'après le principe de superposition, on pose pour $t \geq 0$ et $x \in [0, l]$

$$C_l^{init}(t, x) = \sum_{n=1}^{+\infty} C_l^n(t, x) = e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \sum_{n=1}^{+\infty} K_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{Z_n t} \quad (5.120)$$

Cette fonction vérifie bien l'équation de transport et les conditions aux limites. La condition initiale permet de déterminer les constantes K_n pour $n \in \mathbb{N}^*$; on a

$$C_l^{init}(0, x) = e^{\frac{U_l x}{2D_l}} \sum_{n=1}^{+\infty} K_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (5.121)$$

Et en isolant les termes relatifs aux constantes, l'équation précédente se réécrit

$$e^{-\frac{U_l x}{2D_l}}(C_l^0(x) - C_l^\infty(x)) = \sum_{n=1}^{+\infty} K_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (5.122)$$

Sous cette forme on voit que les K_n pour $n \in \mathbb{N}^*$ sont les coefficients associés à la décomposition sur la base de fonction $\left(\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\right)_{n \in \mathbb{N}^*}$ de la fonction définie pour $x \in [0, l]$ par $e^{-\frac{U_l x}{2D_l}}(C_l^0(x) - C_l^\infty(x))$. Cette base de fonction est orthogonale, donc, en intégrant (5.122) contre chacun de ses éléments, on a

$$C_0^n - C_\infty^n = K_n \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (5.123)$$

Où

$$C_0^n = \frac{2}{l} \int_0^l e^{-\frac{U_l \xi}{2D_l}} C_l^0(\xi) \sin\left(\frac{n\pi \xi}{l}\right) d\xi \quad (5.124)$$

Et en prenant en compte l'expression de C_l^∞ donnée par l'équation (5.106)

$$\begin{aligned} C_\infty^n &= \frac{2}{l} \int_0^l e^{-\frac{U_l \xi}{2D_l}} C_l^\infty(\xi) \sin\left(\frac{n\pi \xi}{l}\right) d\xi \\ &= \frac{D_l n\pi}{l Z_n} C_l^{am}(0) + \frac{D_l n\pi(-1)^n}{l Z_n} C_l^{av}(0) \end{aligned} \quad (5.125)$$

L'équation (5.120) est bien la solution du système (5.96) et les constantes K_n pour $n \in \mathbb{N}^*$ sont calculées suivant (5.123), (5.124) et (5.125).

Expression analytique du profil de concentration dans les liens

L'évolution temporelle du profil de concentration dans le lien est donnée par la somme des solutions des systèmes (5.94), (5.95) et (5.96). Sa formule sous forme réduite est pour $t \geq 0$ et $x \in]0, l[$, la suivante :

$$\begin{aligned} C_l(t, x) &= e^{\frac{Pe_l}{2} \times \frac{x}{l}} \int_0^t K^l(t-z, l-x) (C_l^{am}(z) - C_l^{am}(0)) dz \\ &\quad + e^{-\frac{Pe_l}{2} \times (1-\frac{x}{l})} \int_0^t K^l(t-z, x) (C_l^{av}(z) - C_l^{av}(0)) dz \\ &\quad + e^{\frac{Pe_l}{2} \times \frac{x}{l}} \sum_{n=1}^{+\infty} (C_0^n - C_\infty^n) \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{Z_n t} \\ &\quad + e^{\frac{Pe_l}{2} \times \frac{x}{l}} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \times \left(1-\frac{x}{l}\right)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_l^{am}(0) + e^{-\frac{Pe_l}{2} \times (1-\frac{x}{l})} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2} \times \frac{x}{l}\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_l^{av}(0) \end{aligned} \quad (5.126)$$

Où on rappelle que

$$K^l(t, x) = -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin(n\pi \frac{x}{l}) (n\pi) e^{Z_n t} \quad (5.127)$$

V Description et analyse du modèle de transport dans les liens et dans les pores

La méthodologie de modélisation a permis de développer dans le cas du transport convectif-dispersif, un nouveau modèle de transport dans le sens où il ne fait pas d'hypothèse à priori sur le profil de concentration dans les liens. De fait il est important de le décrire, de l'analyser et d'exposer ses avantages et ses inconvénients éventuels par rapport aux modèles existants.

V.1 Description du modèle de transport

Le modèle de transport dans les pores est mathématiquement un système d'équation de Volterra du second type où les intégrales sont des convolutions de noyaux K^1 et K^2 . Celles-ci traduisent que la concentration en un pore à chaque instant dépend de la somme de l'historique, pondérée par K^1 et K^2 , des concentrations dans les pores adjacents et dans lui-même. Cette dépendance à l'évolution passée est irréductible dans la mesure où ces noyaux sont des fonctions non constantes. En effet dans le cas contraire, on pourrait établir l'équation (5.91) et retrouver une équation différentielle ordinaire caractéristique des processus pour lesquels l'évolution future est entièrement déterminée par leur état au temps présent. En un sens ce modèle garde en mémoire une trace de tous les événements passés. Par analogie ces conclusions se transfèrent au profil de concentration dans les liens qui dépend lui aussi de l'historique de la concentration dans leurs pores adjacents, pondérée par les valeurs du noyau K^l évaluées aux extrémités du lien.

Par ailleurs en divisant (5.91) par le volume du pore, on voit apparaître le temps de vidange (ou de remplissage) $t_{pp'}^v = \frac{V_p}{|U_{pp'}|S_{pp'}}$ du pore p par écoulement à travers le lien adjacent au pore p' , le temps de vidange (resp. remplissage) du pore p défini d'après (5.70) par

$$\frac{1}{t_p^{out}} = \frac{q_p^{out}}{V_p} = \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{t_{pp'}^v} + 2 \sum_{\substack{p > (ext) \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{t_{p(ext)}^v} \quad (5.128)$$

(resp. $\frac{1}{t_p^{in}} = \frac{q_p^{in}}{V_p}$) et un facteur forme $\omega_{pp'} = \frac{l_{pp'}S_{pp'}}{V_p}$ qui mesure l'importance du volume du lien par rapport au volume du pore adjacent. Avec ces notations le modèle de transport donné par (5.91) se réécrit :

$$\begin{aligned} p \in \mathcal{P}, \quad \bar{C}_p(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K_{p'p}^1 * \bar{C}_{p'})(t) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K_{pp'}^1 * \bar{C}_{p'})(t) \\ & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} K_{pp'}^2 * \bar{C}_p(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \int_0^t \bar{C}_p(z) dz + C_p^{in}(t) \end{aligned} \quad (5.129)$$

où

$$\begin{aligned}
C_p^{in}(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-\xi)} K_{p'p}^{in}(t, \xi) d\xi \omega_{p'p} \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}\xi} K_{pp'}^{in}(t, 1-\xi) d\xi \omega_{pp'} + \bar{C}_p(0)
\end{aligned} \tag{5.130}$$

On remarque que le facteur de forme $\omega_{pp'}$ intervient directement dans le terme lié au profil de la concentration initiale dans les liens. Il pondère de la contribution de chacun des liens au transport de la masse entre pores. Cependant, on montre dans la suite de ce paragraphe que ce nombre caractérise le transport et dans la sous-section V.3 qu'il apparaît explicitement dans tous les termes du modèle. En outre la dynamique du transport entre pores est régit par le nombre de Péclet, le temps de vidange des pores et les noyaux de convolutions K^1 et K^2 , tandis que le profil de concentration dans un lien dépend lui du nombre de Péclet et du noyau de convolution K^l . Enfin la concentration initiale dans les liens est prise en compte à travers un terme de concentration effectif (5.130) dépendant du temps, du nombre de Péclet et du noyau de convolution K^{in} . Les expressions des noyaux K^1 , K^2 , K^{in} et K^l sont données en (5.131) :

$$\begin{aligned}
K^1(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
K^{in}(t, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin(n\pi x^*) (n\pi) (-1)^n}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
K^l(t, x) &= -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) (n\pi) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}
\end{aligned} \tag{5.131}$$

Elles montrent une dépendance évidente au nombre de Péclet et au temps de dispersion $t^D = \frac{l^2}{D}$. On déduit que le transport est contrôlé uniquement par trois temps définis pour chaque lien du réseau qui sont temps de vidange d'un pore dans un lien adjacent, le temps de convection et le temps de dispersion. En fait l'analyse dimensionnelle montre que l'on a deux paramètres sans dimensions et que l'on peut définir 3 temps $t^D = \frac{l^2}{D}$, $t^c = \frac{l}{U}$ et $t^v = \frac{V}{US}$. Ces derniers permettent d'identifier et de définir les deux paramètres sans dimension de transport qui sont le nombre de Péclet, i.e $Pe = \frac{t^D}{t^c}$, et la porosité locale $\omega = \frac{t^c}{t^v}$. Ainsi l'analyse des noyaux en fonction de ces paramètres est essentielle à la compréhension du transfert de masse entre pores, ceci est l'objet de la sous-partie suivante.

Mais avant commencer cette analyse et d'étudier en détails l'allure de ces fonctions suivant les paramètres de transport, on a besoin de donner une interprétation, du point de vue du processus de transport, des termes du modèle (5.129).

V.2 Nouvelle interprétation des termes du modèle (5.129)

Ce modèle permet d'exprimer le transport de masse dans le réseau en fonction de celle contenue dans les pores uniquement (notre objectif !), les liens sont pris implicitement en compte. Ainsi les deux questions qui se posent concernent (i) la possibilité de reconstruire un débit de masse effectif entre pores et (ii) l'expression de ce débit. Pour aborder ce sujet on reprend, pour des raisons de simplicité, l'expression du modèle de transport dans le domaine de Laplace ((5.69)). En utilisant la relation suivante

$$ch(s) + sh(s) = e^s \text{ pour } s \in \mathbb{C} \quad (5.132)$$

le membre de droite de (5.69) peut s'exprimer comme la somme des débits entrants et la somme des débits sortant. Ainsi (5.69) se réécrit de la manière suivante

$$\begin{aligned} sV_p \widehat{C}_p(s) = & - \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right) \overline{\Delta_{p'p}}} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q_{pp'}^v}{2} \widehat{C}_p(s) \\ & - \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{\overline{\Delta_{pp'}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}} \left(\widehat{C}_{p'}(s) - \frac{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}}{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)} \widehat{C}_p(s) \right) \\ & - \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q_{pp'}^v}{2} \widehat{C}_p(s) \\ & - \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{\overline{\Delta_{p'p}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right) \overline{\Delta_{p'p}}} \left(\widehat{C}_{p'}(s) - \frac{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \overline{\Delta_{pp'}}}{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)} \widehat{C}_p(s) \right) + s \times \widehat{M}_p^{in}(s) \end{aligned} \quad (5.133)$$

où les deux premiers termes du membre de droite sont les débits entrants tandis que les deux derniers sont les débits sortants. Avec cette réécriture on cherche à exprimer les débits entrants ou sortants comme dans l'équation (3.6) que l'on rappelle ici dans le cas du transport non réactif entre pores,

$$\frac{d(V_p \overline{C}_p)}{dt} = - \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} Q_{eff_p}^{p'}(t) \quad \forall p \in \mathcal{P} \quad (5.134)$$

Où les débits de masse $Q_{eff_p}^{p'}$ sont algébriques, i.e positifs ou négatifs, suivant qu'ils soient entrants ou sortants. Sous cette forme, on voit apparaître dans (5.133), le débit de masse effectif dans le domaine de Laplace. Son expression algébrique entre deux pores p et p' est donnée par

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_{eff_p}^{p'}(s) = & \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right) \widetilde{\Delta_{pp'}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q_{pp'}^v}{2} \widehat{C}_p(s) \\ & - \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \left(\frac{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)}{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) - \widehat{C}_p(s) \right) \end{aligned} \quad (5.135)$$

Pour la suite, on restreint l'étude à un seul lien et ses pores adjacents p et p' comme le montre la Figure 5-7. En outre tous les débits sont écrits par rapport au pore d'indice p . On désigne par l'indice l le lien et par p' le pore adjacent. Ainsi, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté, on s'autorise à abandonner l'indexation par rapport aux pores.

D'après le développement en série entière des fonctions cosinus et sinus hyperbolique on a

$$\begin{aligned} s \in \mathbb{C}, \quad \frac{s}{sh(s)} = \frac{1}{1 - h(s)} = 1 + \sum_{n \geq 1} (h(s))^n \quad \text{avec } h(s) = \sum_{k \geq 1} \frac{s^{2k}}{(2k+1)!} \\ ch(s) = 1 + g(s) \quad \text{avec } g(s) = \sum_{k \geq 1} \frac{s^{2k}}{(2k)!} \end{aligned} \quad (5.136)$$

Ainsi en définissant la fonction f^D comme suit

$$s \in \mathbb{C}, \quad f^D(s) = \sum_{n \geq 1} (h(s))^n + g(s) + g(s) \sum_{n \geq 1} (h(s))^n \quad (5.137)$$

On a la relation

$$s \in \mathbb{C}, \quad \frac{s \times ch(s)}{sh(s)} = 1 + f^D(s) \quad (5.138)$$

Puis en l'intégrant dans l'expression du débit effectif (5.135), celle-ci devient

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_{eff_p}^{p'}(s) = & \frac{q^v}{2} \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\right) \tilde{\Delta}}{sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q^v}{2} \widehat{C}_p(s) \\ & - D \left(1 + f^D\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right) \right) \frac{s}{l} \left(\frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) - \widehat{C}_p(s) \right) \end{aligned} \quad (5.139)$$

Qui permet de décomposer celle-ci en une partie convective valant

$$\widehat{Q}_{eff_p}^{c,p'}(s) = \frac{q^v}{2} \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\right) \tilde{\Delta}}{sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q^v}{2} \widehat{C}_p(s) \quad (5.140)$$

et une partie dispersive

$$\widehat{Q}_{eff_p}^{D,p'}(s) = -D \left(1 + f^D\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right) \right) \frac{s}{l} \left(\frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) - \widehat{C}_p(s) \right) \quad (5.141)$$

La qualification des débits effectifs précédents provient de la nature des termes les composants. En effet, les facteurs $\frac{sh(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta})}{sh(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta})}$, $\left(1 + f^D \left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)\right)$ et $\frac{ch(\frac{Pe}{2})}{ch(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta})}$ sont par définition sans dimension. Donc (5.140) et (5.141) sont respectivement de même nature que le débit convectif $\frac{q^v}{2}\widehat{C}_p(s)$ et que le débit dispersif $D\frac{S}{l}(\widehat{C}_{p'}(s) - \widehat{C}_p(s))$. En conséquence on peut mettre en évidence une concentration effective rendant compte du transport par convection et dispersion. Pour cela on introduit la concentration effective $\widehat{C}_l^{\widehat{D}}$ et la fonction $\widehat{\alpha}_l$ dépendant uniquement des propriétés de transport du lien ; elles sont définies sur $\mathbb{C} \times [0, l]$ par

$$\begin{aligned} \widehat{C}_l^{\widehat{D}}(s, x) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\frac{x}{l}\right)}{ch\left(\frac{Pe}{2}\frac{x}{l}\tilde{\Delta}(s)\right)} \widehat{C}_l(s, x) \\ \text{pour } (s, x) &\in \mathbb{C} \times [0, l], \\ \widehat{\alpha}_l(s, x) &= \frac{th\left(\frac{Pe}{2}\frac{x}{l}\right)\tilde{\Delta}(s)}{th\left(\frac{Pe}{2}\frac{x}{l}\tilde{\Delta}(s)\right)} \end{aligned} \quad (5.142)$$

où on rappelle que C_l est l'expression du profil de concentration dans le lien donnée par (5.126). En remarquant que $\widehat{\alpha}_l(s, 0) = 1$, i.e $\alpha_l(t, 0)$ est un Dirac, et que le pore p' est par définition à la distance l du pore p , on a les relations suivantes,

$$\begin{aligned} \widehat{C}_p^{\widehat{D}}(s) &= \widehat{C}_l^{\widehat{D}}(s, 0) = \widehat{C}_l(s, 0) = \widehat{C}_p \\ \widehat{C}_{p'}^{\widehat{D}}(s) &= \widehat{C}_l^{\widehat{D}}(s, l) = \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)} \widehat{C}_l(s, l) = \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)} \widehat{C}_p(s) \\ \widehat{C}_p &= \widehat{\alpha}_l(s, 0)\widehat{C}_l^{\widehat{D}}(s, 0) = \widehat{C}_p^{\widehat{D}}(s) \\ \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)\tilde{\Delta}(s)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)} \widehat{C}_{p'}(s) &= \widehat{\alpha}(s, l)\widehat{C}_{p'}^{\widehat{D}}(s) \end{aligned} \quad (5.143)$$

Et les débits (5.140) et (5.141) peuvent se réécrire de la manière suivante

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_{eff}^{p'}(s) &= \frac{\widehat{\alpha}(s, l)q^v}{2}\widehat{C}_{p'}^{\widehat{D}}(s) + \frac{q^v}{2}\widehat{C}_p^{\widehat{D}}(s) \\ \widehat{Q}_{eff}^D(s) &= -D\left(1 + f^D\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)\right)\frac{S}{l}(\widehat{C}_{p'}^{\widehat{D}}(s) - \widehat{C}_p^{\widehat{D}}(s)) \end{aligned} \quad (5.144)$$

Sous cette forme on reconnaît les formes typiques des débits de convection et de dispersion. En effet, le débit convectif effectif à l'interface du pore p est en réalité la moyenne du débit convectif à cette l'interface et de la somme pondéré par la fonction $\alpha(t, l)$ de l'historique du débit convectif à l'interface du pore p' . Simultanément le débit dispersif effectif est défini dans le domaine de Laplace

par l'approximation du premier ordre du gradient de concentration effective, affecté du coefficient de dispersion effectif déterminé par

$$\widehat{D^{eff}}(s) = D \left(1 + f^D \left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s) \right) \right) \quad (5.145)$$

On remarque que la dépendance de ce coefficient à la variable de Laplace s entraîne que celui-ci varie dans le temps. Ainsi dans le domaine temporel le débit dispersif est la somme de l'historique du débit dispersif associé à la concentration effective C^D . Finalement la définition (5.142) de C^D , est une candidate admissible pour la concentration effective. Ces conclusions permettent de comprendre que $Q_{eff}^{p'}$ est le débit de masse traversant l'interface du pore p provenant ou partant directement dans le pore adjacent p' . C'est-à-dire que tout se passe comme si le lien n'était qu'une interface comme le montre la Figure 5-7. Cette réduction du lien est la version longitudinale de la méthode utilisé par Taylor (1956) et Aris (1958).

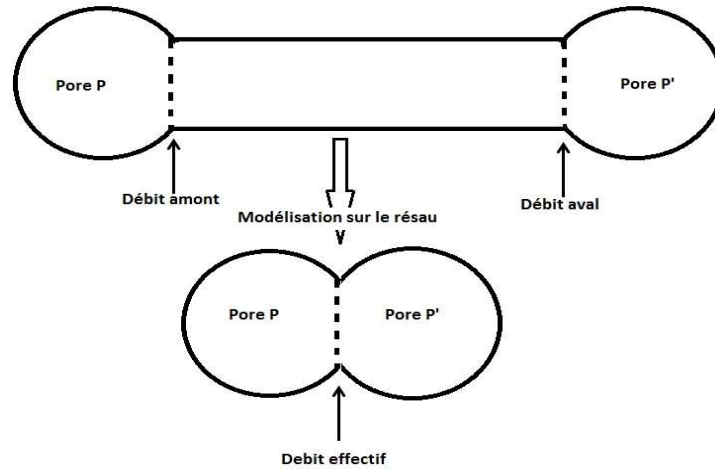


Figure 5-7 : Représentation du débit effectif

On rappelle que dans le cas de la dispersion de Taylor-Aris, le modèle effectif est une équation de transport unidimensionnelle en espace de débit effectif

$$Q_{eff}^T(t, x) = q^v C(t, x) - D_L S \frac{\partial C}{\partial x}(t, x) \quad (5.146)$$

Où S est la section du tube, $q^v = uS$ le débit volumique moyen où u est la vitesse débitante, et le coefficient de dispersion effectif $D_L = D_m \left(1 + \frac{1}{48} \left(\frac{ur}{D_m} \right)^2 \right)$ où D_m est la diffusion moléculaire et r est le rayon du tube. En notant $Pe_T = \frac{ur}{D_m}$ le nombre de Péclet transversal qui donne l'importance de l'uniformisation de la concentration par rapport à D_m , on peut écrire que $D_L = D_m \left(1 + \frac{1}{48} (Pe_T)^2 \right)$. Le coefficient de dispersion effectif (5.145) est de la même forme que le coefficient de Taylor-Aris pour lequel la fonction f^D joue le rôle de la fonction $x \rightarrow \frac{1}{48} x^2$ c'est-à-dire qu'elle corrige le coefficient de dispersion en fonction du nombre de Péclet associé à la direction dans laquelle le modèle effectif est calculé. On constate que l'analogie se poursuit entre Pe_T et $\frac{Pe}{2} = \frac{|U|l}{2D}$ où, à $\frac{U}{2}$, l et D correspondent respectivement à u , r et D_m dans le modèle de Taylor-Aris. Enfin, pour que l'analogie soit complète, il faut s'assurer que la vitesse effective est bien $\frac{U}{2}$. Et en effet on peut

considérer que c'est le cas car le débit convectif effectif (5.144) implique les débits volumiques aux interfaces du lien valant $\frac{q^v}{2}$ ce qui entraîne une vitesse d'écoulement en $\frac{U}{2}$. Finalement, à *posteriori*, le débit effectif (5.139) découle bien d'un processus longitudinal de moyennisation dans le lien analogue à celui développé par Taylor et Aris dans la direction transversale. À noter que le modèle de transport sur réseau de pores (5.129) est établi à partir du modèle de transport unidimensionnel associé au débit de Taylor-Aris. Par conséquent, le débit effectif est en réalité le résultat de la moyennisation transversale de Taylor-Aris suivi de celle longitudinale résultant de la modélisation sur réseau de pores. Ainsi le transfert de masse entre deux pores est piloté par deux coefficients effectifs qui sont, la moitié la vitesse débitante $\frac{U}{2}$ et le coefficient de dispersion effectif D^{eff} dont l'expression est définie, dans le domaine temporel, à travers sa primitive de la manière suivante

$$\int_0^t D^{eff}(z) dz = D \left(1 + f^D \left(\frac{Pe}{2} \right) \right) + 2D \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right) \frac{t}{t^D}} \quad (5.147)$$

Cette définition intégrale de D^{eff} est pertinente ici car, d'une part ce coefficient intervient à l'intérieur d'une convolution avec la concentration dans les pores (donc si cette dernière est constante alors la primitive (5.147) apparaît immédiatement) et, d'autre part, le modèle de transport sur réseau de pores (5.129) est défini sous sa forme intégrée, par conséquent c'est encore à travers (5.147) qu'apparaît le coefficient de dispersion.

Remarque : D'après ce qui précède, on pourrait réécrire tout le modèle de transport à l'aide de $U^{eff} = \frac{U}{2}$ (où U est la vitesse débitante dans le lien) conduisant à définir le débit volumique effectif, le Péclet effectif et le temps de vidange effectif d'expression respective $q^{v|eff} = U^{eff} S = \frac{q^v}{2}$, $Pe^{eff} = \frac{|U^{eff}|l}{D} = \frac{Pe}{2}$ et $t^{v|eff} = \frac{V}{|q^{v|eff}|} = \frac{t^v}{2}$. Cependant cela nécessiterait d'introduire ces notations, alourdissant encore un peu plus l'écriture des termes du modèle, afin de tenir compte d'un facteur $\frac{1}{2}$. On estime que cela n'en vaut pas la peine car cela n'a aucune influence qualitative sur le modèle, néanmoins on garde ceci en mémoire pour des utilisations ultérieures de la valeur de la vitesse effective.

On constate que le comportement et les propriétés du coefficient de dispersion effectif D^{eff} sont identiques à ceux de la dérivée du noyau de convolution K^2 car ces deux fonctions le sont formellement. Par ailleurs le transfert de masse entre pores dépend de la concentration effective C_l^D , dont l'expression est donnée en fonction de la concentration par : pour $x \in [0, l]$,

$$\begin{aligned} C_l^D(t, x) &= (K^D(., x) *_t C_l(., x))(t) \\ C_p^D(t) &= (K^D(., l) *_t C_l(., l))(t) = (K^D(., l) *_t C_{p'})(t) \\ C_p^D(t) &= C_l(t, 0) = C_p(t) \end{aligned} \quad (5.148)$$

où l'opération $*_t$ est la convolution sur la variable temporelle et

$$\begin{aligned} K^D(t, 0) &= \delta(t) \\ K^D(t, x) &= ch \left(\frac{Pe x}{2} \right) \frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\left(\left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{Pex}{2l} \right)^2 \right) \frac{t}{t^D}} \text{ pour } x \in]0, l] \end{aligned} \quad (5.149)$$

(le calcul de la transformation de Laplace inverse du terme $\frac{ch(\frac{Pe x}{2l})}{ch(\frac{Pe x}{2l\bar{\Delta}})}$ est effectué dans l'annexe B), et de la pondération α_l du débit convectif effectif à l'interface du pore p' . Pour les mêmes raisons que pour D^{eff} , la fonction $\alpha_l(t, l)$ est définie par sa primitive et on a

$$\int_{t_0}^t \alpha_l(z, l) dz = 1 + \frac{4th(\frac{Pe}{2})}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + (\frac{Pe}{2})^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + (\frac{Pe}{2})^2\right) \frac{t}{t^D}} \quad (5.150)$$

Enfin, on remarque que dans le pore p , la concentration effective C_p^D est égale à la concentration C_p traduisant que les effets de mémoires sont dus au temps de transport dans le lien. Effectivement le débit de masse effectif à l'interface du pore p est affecté instantanément par les changements de concentration dans ce pore tandis que les variations de concentration dans le pore adjacent impactent ce débit de masse qu'après le temps nécessaire pour que la masse traverse le lien et arrive à l'interface. Ainsi le pore agit localement sur le débit de masse à ses interfaces et non localement sur ceux de ses pores adjacents. Cette conclusion reste valable pour le débit convectif effectif associé à la fonction α_l .

Maintenant que la structure globale du modèle de transport a été étudiée, on peut passer à l'analyse qualitative du transport dans les liens caractérisés par les noyaux de convolution dont le comportement dépend des paramètres de transports énoncés à la fin de la sous-partie précédente. Cette étape est indispensable à la compréhension du transfert de masse entre pores.

V.3 Analyse des noyaux de convolution K^1 , K^2 , K^l et K^{in}

On rappelle qu'ils décrivent l'action des liens sur le transport de masse entre pores en induisant un effet mémoire qui est une pondération de l'influence de l'évolution passée de la concentration sur celle à l'instant présent. Pour comprendre cette dépendance au passé, il est nécessaire d'étudier les propriétés mathématiques de ces fonctions et de saisir leur comportement en fonction des paramètres de transport que sont le nombre de Péclet et le nombre ω .

Remarque : pour simplifier les notations, les indices des liens sont retirés car l'expression des noyaux est la même pour tous les liens

Propriétés mathématiques

En appliquant la formule sommatoire de Poisson, les noyaux K^1 et K^l se réécrivent de la manière suivante

$$\begin{aligned}
K^1(t) &= \frac{2e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}}}{Pe\sqrt{\pi}} \left(\frac{t^D}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{t}} + \frac{1}{2\sqrt{\pi t^c}} \int_0^t e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{z}{t^D}} \frac{\sqrt{Pe}}{\sqrt{z}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{z}} dz \\
K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
K^l(t, x) &= e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}} \frac{\sqrt{t^D}}{t\sqrt{\pi t}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \left(n - \frac{x}{2l} - \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{t^D \left(n - \frac{x}{2l} - \frac{1}{2}\right)^2}{t}} \\
K^{in}(t, x) &= \int_0^t K^l(s, x) ds
\end{aligned} \tag{5.151}$$

On remarque que tous ces noyaux sont positifs. Par ailleurs ces noyaux se présentent aussi comme des séries d'exponentielles décroissantes ((5.151)) dont le premier terme est constant. Par conséquent ce sont des fonctions qui convergent vers ceux-ci en temps long, d'où

$$\begin{aligned}
\lim_{t \rightarrow +\infty} K^1(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\
\lim_{t \rightarrow +\infty} K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\
\lim_{t \rightarrow +\infty} K^l(t) &= 0 \\
\lim_{t \rightarrow +\infty} K^{in}(t, x) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} x\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)}
\end{aligned} \tag{5.152}$$

Enfin suite à l'application de la formule sommatoire de Poisson sur les noyaux K^1 ((5.151)), K^2 (annexe C) et K^l ((5.151)), on remarque qu'ils présentent une singularité à l'origine en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ pour K^1 et K^2 , et en $\frac{1}{t\sqrt{t}}$ pour K^l . Enfin ces fonctions sont majorées par des fonctions décroissantes s'écrivant sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes d'exposants identiques à ceux des noyaux. Donc globalement, ces derniers décroissent de l'infini jusqu'à leur valeur en l'infini. Cette allure traduit que la dépendance à l'historique de la concentration s'atténue exponentiellement et tend à s'uniformiser avec le temps.

Paramètres de transport et comportement asymptotique

Les noyaux de convolution dépendent explicitement du paramètre de transport qu'est le nombre de Péclet Pe mais pas du nombre ω , on remarque simplement la présence du temps de dispersion t^D . On introduit le temps T , temps caractéristique sur lequel évolue la concentration dans le réseau :

$$T \sim \left| C \frac{\partial C}{\partial t} \right| \tag{5.153}$$

Il permettra par la suite de choisir un pas de temps d'intégration numérique des équations. Pour le relier à une quantité macroscopique, on peut voir T comme le temps de transit du soluté à travers le réseau : pour un réseau de taille L et pour une vitesse débitante macroscopique V on aura $T = \frac{L}{V}$. Sa

considération résulte de l'a-dimensionnement du modèle de transport par rapport à un temps, caractéristique de la vitesse d'évolution de concentration moyenne dans les pores du réseau. Ainsi, on définit la variable temporelle adimensionnée $t^* = \frac{t}{T}$ et la concentration correspondante $C^*(t^*) = \bar{C}(Tt^*)$ permettant de réécrire le modèle de transport à l'aide de ces deux variables de la manière suivante : pour tout pore $p \in \mathcal{P}$, on a

$$C_p^*(t^*) = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'} \frac{Pe_{p'p}}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K_{p'p}^{1*} * C_{p'}^*)(t^*) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'} \frac{Pe_{pp'}}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K_{pp'}^{1*} * C_{p'}^*)(t^*) \\ - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'} \frac{Pe_{pp'}}{2} K_{p'p}^{2*} * C_p^*(t^*) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \int_0^{t^*} C_p^*(z) dz + C_p^{in*}(t^*) \quad (5.154)$$

où $C_p^{in*}(t^*) = C_p^{in}(Tt^*)$, $K^{1*}(t^*) = \frac{T}{t^D} K^1(Tt^*)$ et $K^{2*}(t^*) = \frac{T}{t^D} K^2(Tt^*)$. Sous cette forme on voit apparaître le nombre ω et un troisième paramètre sans dimension $\varepsilon = \frac{t^D}{T}$ résultant de la considération du quatrième temps caractéristique du transport qu'est T . Le profil de concentration dans un lien s'écrit aussi à l'aide de ces paramètres et de l'abscisse adimensionnée x^* : il se définit par $C_l^*(t^*, x^*) = C_l(Tt, lx)$, i.e d'après (5.126)

$$C_l(t^*, x^*) = e^{\frac{Pe_l}{2} x^*} \int_0^{t^*} K^{l*}(t^* - z^*, 1 - x^*) (C_l^{am*}(z^*) - C_l^{am*}(0)) dz^* \\ + e^{-\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)} \int_0^{t^*} K^{l*}(t^* - z^*, x^*) (C_l^{av*}(z^*) - C_l^{av*}(0)) dz^* \\ + e^{\frac{Pe_l}{2} x^*} \sum_{n=1}^{+\infty} (C_0^n - C_\infty^n) \sin(n\pi x^*) e^{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right) \frac{t^*}{\varepsilon}} \\ + e^{\frac{Pe_l}{2} x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_l^{am*}(0) + e^{-\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_l^{av*}(0) \quad (5.155)$$

Où $C_l^{am*}(t^*) = C_l^{am}(Tt^*)$, $C_l^{av*}(t^*) = C_l^{av}(Tt^*)$; et $K^{l*}(t^*, x^*) = TK^l(Tt^*, lx^*)$. Les paramètres locaux sans dimension Pe , ω et ε variant dans l'intervalle $[0, +\infty[$ sont liés au processus de transport pour le premier et pour le second à la géométrie du réseau. La détermination du paramètre ε est fonction de celle de T .

Etude en fonction de Pe : Le nombre de Péclet détermine le régime de transport, il compare le transport par dispersion à celui par convection qui constituent les régimes limites : $Pe = 0$ et $Pe = +\infty$ correspondent respectivement à un transport uniquement par dispersion ou par convection. Ces deux cas limites permettent de déduire les expressions particulières des noyaux K^{1*} , K^{2*} , K^{l*} et K^{in*} (ou de manière équivalente K^1 , K^2 , K^l et K^{in}) :

- Lorsque $Pe \rightarrow 0$ le transport s'effectue par dispersion de la masse à travers le lien et les noyaux sont donnés par

$$\begin{aligned}
K^{1*}(t^*) &\sim_{Pe=0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{2}{Pe} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}} \\
K^{2*}(t^*) &\sim_{Pe=0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{2}{Pe} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}} \\
K^{l*}(t^*, x^*) &\sim_{Pe=0} -\frac{2}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin(n\pi x^*) (n\pi) e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}} \\
K^{in*}(t^*, x^*) &\sim_{Pe=0} \frac{\text{sh}\left(\frac{Pe}{2} x^*\right)}{\text{sh}\left(\frac{Pe}{2}\right)} + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin(n\pi x^*) (-1)^n}{n\pi} e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}}
\end{aligned} \tag{5.156}$$

On remarque que les équivalents de K^{1*} et K^{2*} dépendent de l'inverse du nombre de Péclet et puisque ce dernier tend vers 0, ces noyaux tendent vers l'infini comme $\frac{1}{Pe}$. Cependant dans l'expression (5.154), ceux-ci sont multipliés par Pe qui tend vers 0. Par conséquent les termes du modèle (5.154) comportant ces deux noyaux s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\omega \frac{Pe}{2} e^{\pm \frac{Pe}{2}} K^{1*}(t^*) &\sim_{Pe=0} \frac{\omega}{\varepsilon} + 2 \frac{\omega}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}} \\
\omega \frac{Pe}{2} K^{2*}(t^*) &\sim_{Pe=0} \frac{\omega}{\varepsilon} + 2 \frac{\omega}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-n^2 \pi^2 \frac{t^*}{\varepsilon}}
\end{aligned} \tag{5.157}$$

Comme attendu la vitesse d'écoulement n'intervient pas dans ces expressions, et on a $\frac{\omega}{\varepsilon} = \frac{T}{V} \frac{DS}{l}$. Puisque le transport est purement dispersif ce modèle fait intervenir le temps de dispersion t^D à travers ε et le coefficient $\frac{DS}{l}$, homogène à un débit volumique, qui intervient dans l'approximation linéaire du débit dispersif. Par ailleurs, les expressions de (5.157) montrent la continuité du modèle de transport dans les pores et dans les liens ((5.129) et (5.126)) lorsque le nombre de Péclet tend vers 0. En effet, en reprenant les étapes permettant d'établir le modèle (5.129) et en considérant que le transport microscopique est purement dispersif, on obtient, après a-dimensionnement, (5.157) pour expression des termes intervenant dans le modèle de transport. Ensuite les expressions des noyaux K^{l*} et K^{in*} de (5.156) correspondent bien à celles obtenues en régime dispersif.

- Le cas $Pe = +\infty$ correspond au cas du transport purement convectif pour lequel le modèle a été établi dans la sous-partie III.1. Le calcul des équivalents des noyaux dans ce cas s'effectue plus simplement dans le domaine de Laplace et leur expression est donnée par

$$\begin{aligned}
\widehat{K^{1*}}(s^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{\varepsilon} \frac{2\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right)}{s^*} e^{-\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right)} \\
\widehat{K^{2*}}(s^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right)}{s^*} \\
\widehat{K^{l*}}(s^*, x^*) &\sim_{Pe=+\infty} e^{-\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right)(1-x^*)} \\
\widehat{K^{in*}}(s^*, x^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{e^{-\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right)(1-x^*)}}{s^*}
\end{aligned} \tag{5.158}$$

Comme pour (5.156), les noyaux $\widehat{K^{1*}}$, $\widehat{K^{2*}}$, $\widehat{K^{l*}}$ et $\widehat{K^{in*}}$ sont accompagnés de facteurs qui permettent d'écrire les équivalents des termes intervenant dans le modèle de transport dans les pores et dans les liens de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\tilde{\Delta}\left(\frac{s^*}{T}\right) &= \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2} s^*} \sim_{Pe=+\infty} 1 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2} s^* \\
\frac{\varepsilon}{Pe} &= \frac{t^c}{T} = t^{c*} \text{ et } \frac{\omega Pe}{\varepsilon} = \frac{T}{t^v} = \frac{1}{t^{v*}}
\end{aligned} \tag{5.159}$$

Par conséquent d'après (5.158) on a

$$\begin{aligned}
\omega \frac{Pe}{2} e^{\frac{Pe}{2}} \widehat{K^{1*}}(s^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{t^{v*} s^*} e^{-t^{c*} s^*} ; \omega \frac{Pe}{2} e^{-\frac{Pe}{2}} \widehat{K^{1*}}(s^*) \sim_{Pe=+\infty} 0 \\
\omega \frac{Pe}{2} \widehat{K^{2*}}(s^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{2 t^{v*} s^*} \\
e^{\frac{Pe_l}{2} x^*} \widehat{K^{l*}}(s^*, 1-x^*) &\sim_{Pe=+\infty} e^{-t^{c*} x^* s^*} ; e^{-\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)} \widehat{K^{l*}}(s^*, x^*) \sim_{Pe=+\infty} 0 \\
e^{\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)} \widehat{K^{in*}}(s^*, x^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{e^{-t^{c*} (1-x^*) s^*}}{s^*} ; e^{-\frac{Pe_l}{2} x^*} \widehat{K^{in*}}(s^*, 1-x^*) \sim_{Pe=+\infty} 0
\end{aligned} \tag{5.160}$$

permettant d'avoir les expressions suivantes des noyaux dans le domaine temporel au voisinage de $Pe = +\infty$

$$\begin{aligned}
\omega \frac{Pe}{2} e^{\frac{Pe}{2}} K^{1*}(t^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{t^{v*}} H(t^* - t^{c*}) ; \omega \frac{Pe}{2} e^{-\frac{Pe}{2}} K^{1*}(t^*) \sim_{Pe=+\infty} 0 \\
\omega \frac{Pe}{2} K^{2*}(t^*) &\sim_{Pe=+\infty} \frac{1}{2 t^{v*}} H(t^*) \\
e^{\frac{Pe_l}{2} x^*} K^{l*}(t^*, 1-x^*) &\sim_{Pe=+\infty} \delta(t^* - t^{c*} x^*) ; e^{-\frac{Pe_l}{2} x^* \left(1 - \frac{x^*}{T}\right)} K^{l*}(s, x) \sim_{Pe=+\infty} 0 \\
e^{\frac{Pe_l}{2} (1-x^*)} K^{in*}(t^*, x^*) &\sim_{Pe=+\infty} H(t^* - t^{c*} (1-x^*)) ; e^{-\frac{Pe_l}{2} x^*} K^{in*}(t^*, 1-x^*) \sim_{Pe=+\infty} 0
\end{aligned} \tag{5.161}$$

Ici on retrouve bien, après a-dimensionnement, les termes intégrés intervenant dans le modèle de transport purement convectif dans les pores ; et le terme permettant de déterminer le profil de concentration dans les liens.

Etude en fonction de ω : Ce facteur de forme est le rapport du volume du lien sur le volume du pore adjacent ; par conséquent celui-ci ne dépend que des propriétés morphologiques du réseau de pores. D'autre part, il apparaît dans (5.154) comme un facteur multiplicatif des termes du modèle de transport, ainsi il n'affecte pas qualitativement le transport mais uniquement quantitativement en fonction de la morphologie et de la topologie du réseau :

- Si $\omega = 0$ le volume du lien est négligeable devant le volume du pore adjacent et tous les termes liés aux noyaux K^{1*} , K^{2*} et K^{in*} sont nuls impliquant que la concentration dans les pores reste constante et égale à celle initialement présente. Donc dans ce cas il n'y a pas transfert de masse entre pores indiquant que du point de vu du transport les deux pores adjacents au lien considéré ne sont pas connectés. Ainsi ω caractérise la connectivité entre deux pores, et par conséquent la topologie du réseau, suivant qu'il soit positif ou nul : deux pores sont connectés si $\omega > 0$ et non connectés si $\omega = 0$.
- Si $\omega = +\infty$ le pore est considéré pour le lien adjacent comme une simple jonction c'est-à-dire que la masse entrant dans le lien n'a pas résidé dans le pore. Dans ce cas le modèle de transport écrit sous la forme (5.154) n'est pas adéquat. En effet le volume du pore est tellement petit devant le volume du lien que ω n'est plus pertinent. Il est donc nécessaire de trouver un volume, lié au pore, déterminant son comportement vis-à-vis du transport. Pour cela on définit le volume $V_p^l = \sum_{p' \sim p} S_{pp'} l_{pp'}$ qui est la somme des liens adjacents, et on effectue la division par celui-ci dans (5.129). Il s'ensuit que pour tous les liens adjacents au pore p et à un autre pore p' , on a $0 \leq \frac{V_p}{V_p^l} \leq \frac{1}{\omega_{pp'}}$ et puisqu'ici il existe au moins un lien tel que $\omega_{pp'} = +\infty$ alors $\frac{V_p}{V_p^l} = 0$. Donc on définit le nouveau facteur de forme $\omega_{pp'}^l = \frac{S_{pp'} l_{pp'}}{V_p^l}$ permettant de réécrire de le modèle de transport de la manière suivante : pour $p \in \mathcal{P}$ possédant un pore adjacent $p' \in \mathcal{P}$ tel que $\omega_{pp'} = +\infty$

$$\begin{aligned}
 0 = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^l \frac{Pe_{p'p}}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K_{p'p}^{1*} * C_{p'}^*) (t^*) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^l \frac{Pe_{pp'}}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K_{pp'}^{1*} * C_{p'}^*) (t^*) \\
 & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^l \frac{Pe_{pp'}}{2} K_{p'p}^{2*} * C_p^*(t^*) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{l-in}} - \frac{1}{t_p^{l-out}} \right) \int_0^{t^*} C_p^*(z) dz + C_p^{l-in*}(t^*)
 \end{aligned} \tag{5.162}$$

$$\text{Où } \frac{1}{t_p^{l-out}} = \frac{q_p^{out}}{V_p^l}, \frac{1}{t_p^{l-in}} = \frac{q_p^{in}}{V_p^l} \text{ et}$$

$$\begin{aligned}
C_p^{l-in*}(t^*) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-\xi)} K^{in*}(t^*, \xi) d\xi \omega_{p'p}^l \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}\xi} K^{in*}(t^*, 1-\xi) d\xi \omega_{pp'}^l
\end{aligned} \tag{5.163}$$

Comme on pouvait s'y attendre, le volume des pores disparaît de l'équation car celui-ci n'est plus pertinent dans ce cas. Par ailleurs $\sum_{p' \sim p} \omega_{p'p}^l = 1$ donc le facteur de forme ω^l est une pondération, proportionnellement à leur volume, de la masse partant dans les liens adjacents.

Etude en fonction de ε : Par définition ce nombre estime l'ampleur du temps caractéristique d'évolution de la concentration dans les pores par rapport au temps de dispersion dans un lien, néanmoins son interprétation en terme de transport reste à définir. Pour ce faire, l'étude des noyaux en fonction de ce nombre, en particulier lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, permet de déterminer la composante du transport contrôlée par celui-ci. Tout d'abord on remarque que celui-ci n'est pas de même nature que Pe ou ω car contrairement à ces derniers il fait intervenir le temps T dont la valeur est laissée au choix du modélisateur. Par conséquent il ne dépend que partiellement de la physique du transport dans le réseau.

- Lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$ le temps caractéristique d'évolution de la concentration dans les pores devient très grand devant le temps de dispersion dans le lien entraînant que la série des exponentielles décroissantes composant les noyaux convergent vers un terme dépendant du Péclet et localisé au temps initial. Ainsi

$$\begin{aligned}
\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} H(Tt^*) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} &= \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \delta(t^*) \\
\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} H(Tt^*) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} &= \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \delta(t^*) \\
\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-2}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (n\pi) \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} H(Tt^*) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} &= -2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (n\pi) \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} \delta(t^*) \\
\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (n\pi) \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} H(Tt^*) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} &= 0
\end{aligned} \tag{5.164}$$

où H et δ sont respectivement la fonction de Heaviside et le Dirac. Le détail du calcul des séries dans les membres de droite de (5.164) est effectué dans l'annexe C, et ils se réduisent aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
S^1 &= \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} = \frac{2}{Pe^2 \times sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} - \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{Pe \left(sh\left(\frac{Pe}{2}\right)\right)^2} \\
S^2 &= \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} = \frac{2}{Pe^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} - \frac{1}{Pe \left(sh\left(\frac{Pe}{2}\right)\right)^2} \\
S^l &= -2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (n\pi) \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} = \frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)}
\end{aligned} \tag{5.165}$$

Par conséquent les équivalents des noyaux lorsque ε est proche de 0 sont

$$\begin{aligned}
K^{1*}(t^*) &\sim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + S^1 \delta(t^*) \\
K^{2*}(t^*) &\sim_{\varepsilon=0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + S^2 \delta(t^*) \\
K^{l*}(t^*, x^*) &\sim_{\varepsilon=0} \frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \delta(t^*) \\
K^{in*}(t^*, x^*) &\sim_{\varepsilon=0} \frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)}
\end{aligned} \tag{5.166}$$

Ici on retrouve d'une part l'expression des noyaux lorsque le régime asymptotique est atteint : pour s'en rendre compte on applique le théorème de la valeur finale sur leur formulation dans le domaine de Laplace. Et d'autre part les termes $S^1 \delta(t^*)$ et $S^2 \delta(t^*)$ qui sont à mettre en perspective avec le membre de gauche du modèle de transport ((5.154)) : en effet celui-ci peut aussi s'écrire sous la forme d'une convolution de noyau la masse de Dirac δ , i.e $C_p^*(t^*) = \int_0^{t^*} \delta(t^* - s^*) C_p^*(s^*) ds^*$, ainsi ces termes impliquent une dépendance à la concentration présente des pores adjacents. Ensuite par définition des noyaux, la convergence en fonction de ε vers ce régime est monotone, c'est-à-dire que plus ε est petit plus le régime de transport dans le lien converge vers cet état stationnaire. Donc $\varepsilon = 0$ correspond à l'établissement du régime asymptotique de transport dans le lien.

- Lorsque $\varepsilon \rightarrow +\infty$ alors pour tous les $t^* > 0$ les noyaux K^{1*} , K^{2*} , K^{l*} et K^{in*} convergent vers la fonction nulle. En effet d'après (5.151) et l'annexe C, ils sont équivalents en $\varepsilon = +\infty$ et s'écrivent :

$$\begin{aligned}
K^{1*}(t^*) &\sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} \left(\frac{\varepsilon}{t^*}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\varepsilon \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{t^*}} + \frac{1}{2\sqrt{\pi t^c}} \int_0^{t^*} \frac{\sqrt{Pe}}{\sqrt{z^*}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\varepsilon \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{z^*}} dz^* \sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} 0 \\
K^{2*}(t^*) &\sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} \left(\frac{\varepsilon}{t^*}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\varepsilon n^2}{t^*}} + \frac{1}{2\sqrt{\pi t^c}} \int_0^{t^*} \frac{\sqrt{Pe}}{\sqrt{z^*}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{\varepsilon n^2}{z^*}} dz^* \sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} 0 \\
K^{l*}(t^*, x^*) &\sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} -\frac{\sqrt{\varepsilon}}{2t^* \sqrt{\pi t^*}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} (x^* + 1 + 2n) e^{-\frac{\varepsilon (x^* + 1 + 2n)^2}{4t^*}} \sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} 0 \\
K^{in*}(t^*, x^*) &\sim_{\varepsilon \rightarrow +\infty} \frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (n\pi) \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} = 0
\end{aligned} \tag{5.167}$$

En faisant tendre $\varepsilon \rightarrow +\infty$, la convergence vers 0 est obtenue. Cela signifie en termes de transport qu'il n'y a pas de transfert de masse entre les pores, donc la concentration dans le pore reste identiquement égale à celle initialement présente. Finalement, $\varepsilon = +\infty$ correspond à l'instant initial et plus ε est grand plus on se rapproche de cet instant. Ainsi, le régime est transitoire, et il caractérise les premiers instants du transport.

- Les deux points précédents montrent que ε pilote la convergence vers le régime asymptotique à partir de l'état initial. Plus précisément, le temps T apparaissant dans ε correspond au temps caractéristique pendant lequel la concentration dans le pore varie peu. Par conséquent ε détermine à priori le régime dans le lien à la fin de ce laps de temps : il peut être très transitoire si $\varepsilon \gg 1$, simplement transitoire si $\varepsilon \sim 1$ ou asymptotique si $\varepsilon \ll 1$. Il semble donc intéressant d'évaluer, en fonction de ce paramètre, le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire de transport dans le lien. On l'appelle le temps de relaxation et il se note $\tau^{\infty*}$. Celui-ci est rigoureusement atteint en l'infini ce qui est d'aucun intérêt pour comprendre sa dépendance aux paramètres de transport. En pratique, on considère ce régime établi s'il l'est à une erreur relative près, notée η , et fixée à priori. En observant que $|K^{1*}| \leq K^{2*}$, $|K^{in*}| \leq \varepsilon K^{2*}$ on déduit que K^{2*} pilote la vitesse à laquelle le régime asymptotique de transport s'établit. Et puisque

$$K^{2*}(t^*) \sim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} = K^{2*}(+\infty) \tag{5.168}$$

on définit la valeur $\tau^{\infty*}$, valable pour les deux noyaux, de la manière suivante

$$\tau^{\infty*} = \min\{t^* \in \mathbb{R}^+, |K^{2*}(t^*) - K^{2*}(+\infty)| \leq \eta K^{2*}(+\infty)\} \tag{5.169}$$

Ce problème n'admet pas de solution analytique, néanmoins puisque que ces noyaux sont des séries d'exponentielles décroissantes, leur vitesse de décroissance est contrôlée par le terme le moins rapide à savoir celui associé au mode Z_1 valant $\frac{1}{\varepsilon} \left(\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)$. Donc $\tau^{\infty*}$ est approximativement déterminé par le problème suivant,

$$\tau^{\infty*} \approx \min \left\{ t^* \in \mathbb{R}^+, \left| \frac{1}{\varepsilon} \frac{4\pi^2}{Pe \left(\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right)} e^{-\left(\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right) \frac{t^*}{\varepsilon}} \right| \leq \eta K^{2*} (+\infty) \right\} \quad (5.170)$$

Dont la solution est donnée par

$$\tau^{\infty*} \approx \frac{\varepsilon}{\left(\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right)} \times \ln \left(\frac{4\pi^2 sh \left(\frac{Pe}{2} \right)}{\eta Pe \left(\pi^2 + \left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \right) ch \left(\frac{Pe}{2} \right)} \right) \quad (5.171)$$

Et en définissant la fonction f^η par

$$\forall x \in \mathbb{R}^+, f^\eta(x) = \frac{1}{(\pi^2 + x^2)} \times \ln \left(\frac{2\pi^2 sh(x)}{\eta x (\pi^2 + x^2) ch(x)} \right) \quad (5.172)$$

on a

$$\tau^{\infty*} \approx \varepsilon f^\eta \left(\frac{Pe}{2} \right) \quad (5.173)$$

À partir de cette valeur le régime asymptotique est considéré établi et les expressions des noyaux K^{1*} et K^{2*} sont données par (5.166). $\tau^{\infty*}$ est proportionnel à ε et le rapport entre ces deux nombres est donné par $f^\eta \left(\frac{Pe}{2} \right)$ qui dépend uniquement du nombre de Péclet, donc le temps T n'a aucun impact sur le temps nécessaire à l'établissement du régime asymptotique de transport dans le lien. Ainsi on définit le temps $\tau^\infty = T \tau^{\infty*}$ lié au lien uniquement, qui évalue à priori, en fonction du temps de dispersion t^D et du nombre de Péclet Pe , le temps nécessaire à l'établissement du régime asymptotique de transport. Son expression

$$\tau^\infty \approx t^D f^\eta \left(\frac{Pe}{2} \right) \quad (5.174)$$

indépendante de T , permet d'affirmer que ce dernier est homogène à un temps de dispersion, impliquant que c'est le transport dispersif qui est responsable de l'établissement du profil de concentration asymptotique dans le lien. La Figure 5-8 est la représentation du temps de relaxation, redimensionné par rapport au temps de dispersion, en fonction du nombre de Péclet. Cette figure représente la fonction f^η et montre l'évolution de ce coefficient directeur en fonction du nombre de Péclet. On voit que celle-ci est décroissante, donc pour chaque lien le temps de relaxation τ^∞ est majoré par le temps de relaxation défini pour le plus faible nombre de Péclet ($Pe = 0$) ; finalement pour un temps de dispersion donné, τ^∞ est borné par $\tau^\infty \leq f^\eta(0) t^D = \frac{\ln(\frac{2}{\eta})}{\pi^2} t^D$.

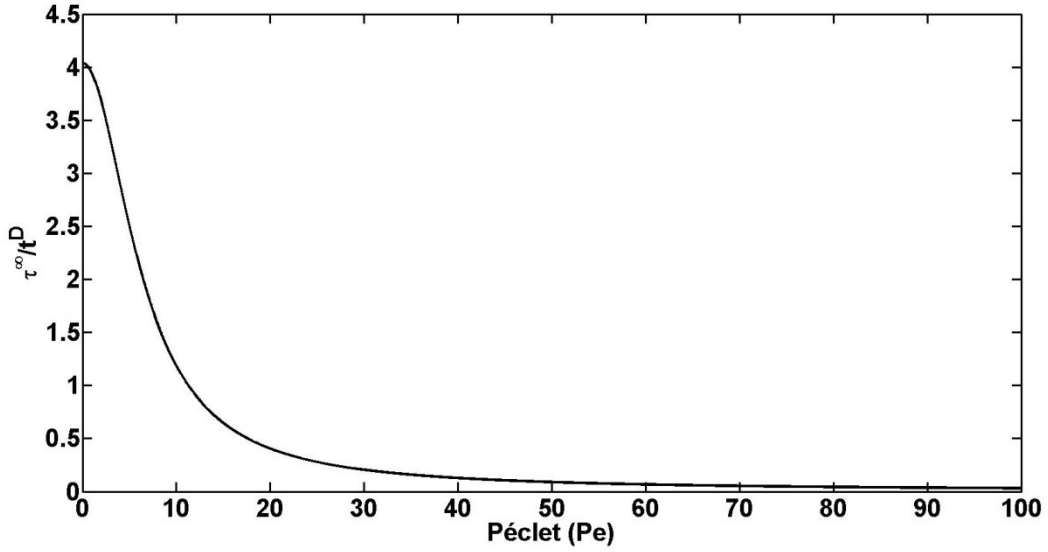


Figure 5-8 : représentation du temps de relaxation en fonction du nombre de Péclet. L'axe des ordonnées est redimensionné par rapport au temps de dispersion

- Contrairement au facteur de forme ω ou au nombre de Péclet Pe , ε s'exprime à l'aide du temps T qui est défini à l'échelle du réseau : en effet sa valeur est la même pour tous les pores et à fortiori pour tous les liens ; il est le temps d'évolution caractéristique de tout le système. D'autre part son indépendance vis à vis des propriétés morphologiques du réseau (volume du pore, section et longueur du lien) et des valeurs caractéristiques du transport (dispersion, vitesse), suppose que sa valeur doit être choisie convenablement afin d'observer le transport dans toute sa globalité. Il s'ensuit qu'il est nécessaire de comprendre les implications du choix de T sur ε , les noyaux et la physique. Tout d'abord d'après (5.174) $t^D \sim \tau^\infty$ donc à la place de ε on peut définir le paramètre $\varepsilon^0 = \frac{\tau^\infty}{T}$ sans changer la physique du transport : en effet pour intégrer ε^0 dans (5.154) il suffit de remarquer que $\varepsilon = \frac{1}{f^\eta(\frac{Pe}{2})} \varepsilon^0$.

Il apparaît simplement le facteur sans dimension $f^\eta\left(\frac{Pe}{2}\right)$ dépendant uniquement du nombre de Péclet. Cette forme présente l'avantage d'admettre une interprétation directe de ε^0 , celui-ci compare le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire dans le lien par rapport au temps pendant lequel la concentration dans les pores adjacents reste stable. On retrouve immédiatement : $\varepsilon^0 \sim 0$ signifie que le régime asymptotique est atteint pendant le temps T , $\varepsilon^0 \sim +\infty$ signifie que le régime reste dans sa phase transitoire pendant le temps T et ε^0 comme ε détermine l'état du régime dans le lien après un laps de temps de durée T . Ensuite pour choisir convenablement le temps T , il est nécessaire de le lier aux paramètres de transport. Ainsi par définition de T , afin que la concentration dans un pore reste stable il est essentiel que le volume de fluide sortant du pore pendant cet intervalle de temps soit petit devant le volume du pore : i.e $\forall p \in \mathcal{P} \sum_{p \sim p'} U_{pp'} S_{pp'} T \leq \eta_0 V_p$ où η_0 est la proportion acceptable du volume du pore sortant de celui-ci par écoulement pendant ce laps de temps. Finalement la valeur de T est contrainte par la relation $T \leq \eta_0 t_p^v$ pour $p \in \mathcal{P}$ ou plus simplement par $T \leq T_{\eta_0}^v$ où $T_{\eta_0}^v = \eta_0 \min_{p \in \mathcal{P}} t_p^v$. Cette condition est particulièrement importante pour les pores possédant de petit temps de vidange car pendant le temps T ceux-ci sont susceptibles de se remplir et de se vider plusieurs fois, entraînant que la

concentration ne représente plus la masse se trouvant dans le pore mais celle y passant pendant ce laps de temps. Cela conduit à considérer un processus de moyennisation temporelle non désiré. Ensuite on constate que cette condition à des répercussions sur les termes du modèle lorsque $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ (ou $\varepsilon \rightarrow 0$) : d'après (5.166) ceux-ci s'écrivent

$$\begin{aligned} \omega e^{\pm \frac{Pe}{2}} \frac{Pe}{2} K^{1*}(t^*) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{2\varepsilon} \frac{e^{\pm \frac{Pe}{2}}}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \omega e^{\pm \frac{Pe}{2}} \frac{Pe}{2} S^1 \delta(t^*) \\ \omega \frac{Pe}{2} K^{2*}(t^*) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{2\varepsilon} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \omega \frac{Pe}{2} S^2 \delta(t^*) \end{aligned} \quad (5.175)$$

Les termes de ces noyaux doivent d'abord être comparés entre eux puis avec le terme du noyau apparaissant dans le membre de gauche du modèle de transport : celui-ci se réécrit sous la forme d'une convolution de la manière suivante, $C_p^*(t^*) = \int_0^{t^*} \delta(t^* - s^*) C_p^*(s^*) ds^*$ où la masse de Dirac δ est le noyau de convolution. Par commodité on introduit les notations $k^{\delta 1\pm} = \omega e^{\pm \frac{Pe}{2}} \frac{Pe}{2} S^1$ et $k^{\delta 2} = \omega \frac{Pe}{2} S^2$. D'après l'allure des fonctions $k^{\delta 1\pm}$ et $k^{\delta 2}$ définies par

$$\begin{aligned} \text{pour } x \in \mathbb{R}^+, \quad k^{\delta 1\pm}(x) &= \frac{1}{2} \frac{e^{\pm x}}{sh(x)} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{th(x)} \right) \\ k^{\delta 2}(x) &= \frac{1}{th(x)} \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{sh(2x)} \right) \end{aligned} \quad (5.176)$$

et représentés dans la Figure 5-9, ces dernières sont bornées par ω et respectent les encadrements suivant : $-\omega < k^{\delta 1\pm} < 0$ et $0 < k^{\delta 2} < \omega$.

Lorsque $\varepsilon_0 \sim \varepsilon \sim 0$, les équivalents des expressions de (5.175) sont

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\varepsilon} \left(\frac{Pe}{2} \frac{e^{\pm \frac{Pe}{2}}}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \varepsilon \frac{k^{\delta 1\pm}}{\omega} \delta(t^*) \right) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{\varepsilon} \frac{e^{\pm \frac{Pe}{2}}}{2 sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\ \frac{\omega}{\varepsilon} \left(\frac{Pe}{2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \varepsilon \frac{k^{\delta 2}}{\omega} \delta(t^*) \right) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{\varepsilon} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{2 sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \end{aligned} \quad (5.177)$$

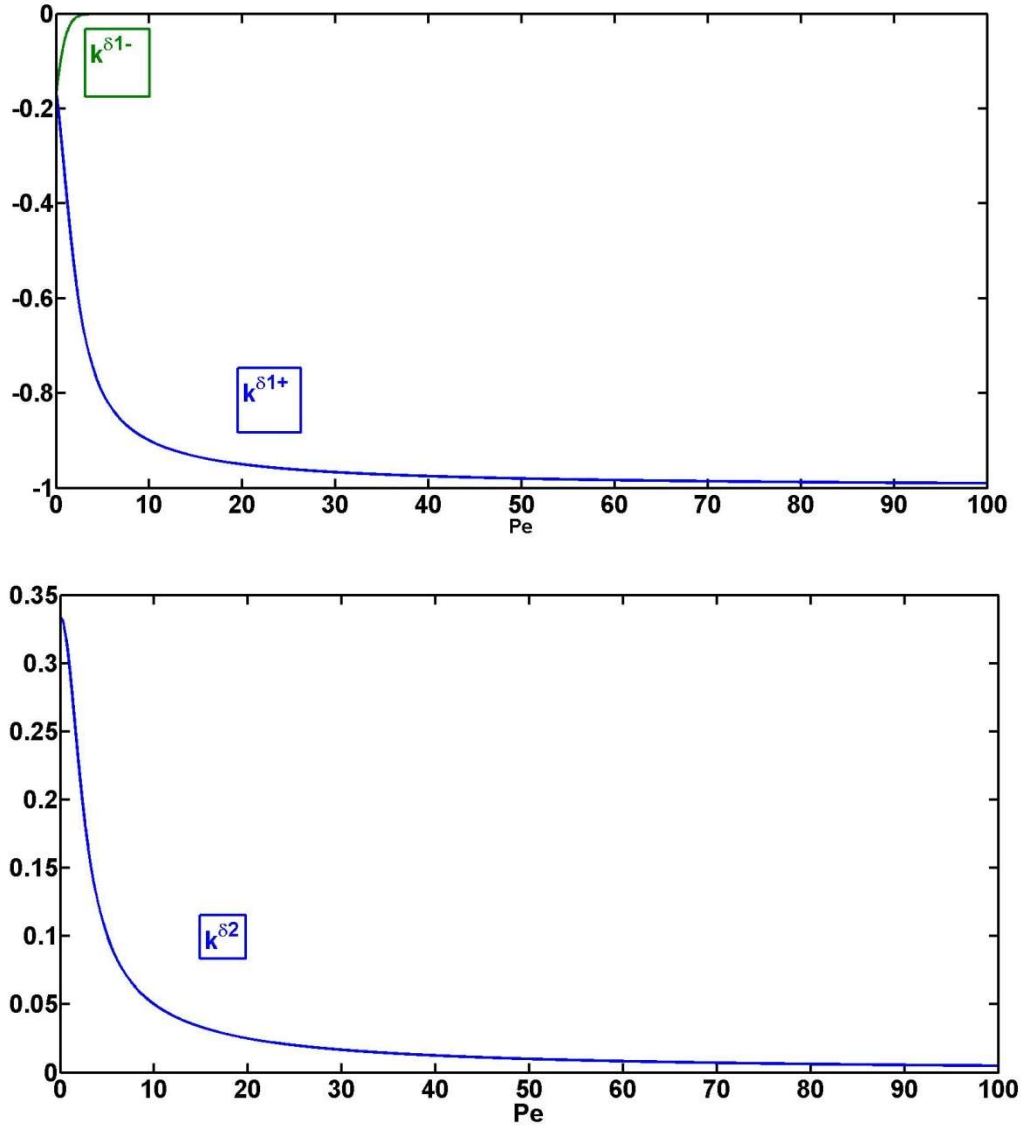


Figure 5-9 : allure des fonctions $k^{\delta 1 \pm}$ et $k^{\delta 2}$.

Les expressions données par (5.177) sont négligeables s'il n'y a aucun transfert de masse provenant du pore adjacent au pore considéré, soit $\omega \sim 0$. Finalement la détermination des expressions des noyaux au voisinage de $\varepsilon_0 = 0$ en fonction de T , ω et Pe nécessite de comparer uniquement les facteurs $\omega e^{\pm \frac{Pe}{2}} S^1$ et $\omega \frac{Pe}{2} S^2$ par rapport à 1. On constate que cette comparaison pilote aussi la recherche d'équivalent lorsque $\omega \gg 1$, ce qui à priori n'a rien d'évident car la formulation du modèle dans ce cas n'est plus donnée par (5.154) mais par (5.162). En effet en multipliant chaque ligne p du modèle de transport de (5.154) par $\frac{v_p}{v_p^l} = \frac{1}{\sum_{p \sim p'} \omega_{pp'}}$, on obtient celui-ci en ω^l dont la formulation diffère de celle de (5.162) par la membre de gauche valant $\frac{1}{\sum_{p \sim p'} \omega_{pp'}} C_p^*(t^*)$. Ainsi on retrouve une formulation où $\omega^l \ll 1$ ou $\omega^l \sim 1$, et les facteurs de la masse de Dirac ,i.e $\omega^l e^{\pm \frac{Pe}{2}} S^1$ et $\omega^l \frac{Pe}{2} S^2$, sont à évaluer par rapport à $\frac{1}{\sum_{p \sim p'} \omega_{pp'}}$ qui vérifie $\frac{1}{\sum_{p \sim p'} \omega_{pp'}} = \frac{\omega_{pp'}^l}{\omega_{pp'}} \ll 1$ (par hypothèse le pore possède un lien

adjacent tel que $\omega_{pp'} \gg 1$). Enfin puisque $\omega^l \leq 1$, la recherche d'équivalent dans ce cas nécessite de comparer $e^{\pm \frac{Pe}{2}} \frac{Pe}{2} S^1$ et $\frac{Pe}{2} S^2$ à $\frac{1}{\omega}$ ce qui revient bien à comparer $k^{\delta 1\pm}$ et $k^{\delta 2}$ à 1. L'encadrement et l'allure des fonctions $k^{\delta 1\pm}(x)$ et $k^{\delta 2}(x)$ permettent de déduire en fonction de Pe et de ω les équivalents

$$\begin{array}{lll} k^{\delta 1+} \sim_{Pe \sim 0} \omega & k^{\delta 1-} \sim_{Pe \sim 0} \omega & k^{\delta 2} \sim_{Pe \sim 0} \omega \\ k^{\delta 1+} \sim_{Pe \sim 1} \omega & k^{\delta 1-} \sim_{Pe \sim 1} \omega & k^{\delta 2} \sim_{Pe \sim 1} \omega \\ k^{\delta 1+} \sim_{Pe \sim +\infty} \frac{2\omega}{Pe} & k^{\delta 1-} \sim_{Pe \sim +\infty} \frac{2\omega}{Pe} e^{-\frac{Pe}{2}} & k^{\delta 2} \sim_{Pe \sim +\infty} \frac{\omega}{Pe} \end{array} \quad (5.178)$$

Ce qui permet de réunir dans le tableau suivant les ordres de grandeurs des coefficients $k^{\delta 1\pm}$ et $k^{\delta 2}$ en fonction de ceux de ω et Pe :

	$Pe \ll 1$	$Pe \sim 1$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \ll 1 \end{cases}$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \sim 1 \end{cases}$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \gg 1 \end{cases}$
$\omega \ll 1$	$k^{\delta 1\pm} \ll 1$ $k^{\delta 2} \ll 1$		$k^{\delta 1\pm} \ll 1$ $k^{\delta 2} \ll 1$		
$\omega \sim 1$	$k^{\delta 1\pm} \sim 1$ $k^{\delta 2} \sim 1$				
$\omega \gg 1$	$k^{\delta 1\pm} \gg 1$ $k^{\delta 2} \gg 1$		$k^{\delta 1+} \ll 1$ $k^{\delta 1-} \ll 1$ $k^{\delta 2} \ll 1$	$k^{\delta 1+} \sim 1$ $k^{\delta 1-} \ll 1$ $k^{\delta 2} \sim 1$	$k^{\delta 1+} \gg 1$ $k^{\delta 1-} \ll 1$ $k^{\delta 2} \gg 1$

On constate que les coefficients $k^{\delta 1\pm}$ et $k^{\delta 2}$ sont négligeables simultanément lorsque $\omega \ll 1$ ou, $Pe \gg 1$ et $\omega \ll Pe$. Dans ce cas les équivalents des noyaux en $\varepsilon_0 = 0$ s'expriment comme suit

$$\begin{array}{l} \omega e^{\pm \frac{Pe}{2}} \frac{Pe}{2} K^{1*}(t^*) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{2\varepsilon} \frac{e^{\pm \frac{Pe}{2}}}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \\ \omega \frac{Pe}{2} K^{2*}(t^*) \sim_{\varepsilon_0=0} \frac{\omega Pe}{2\varepsilon} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \end{array} \quad (5.179)$$

Ces conditions sur les paramètres de transport conduisant aux expressions (5.179), traduisent respectivement la dépendance des expressions précédentes à la morphologie et au régime de transport. Effectivement $\omega \ll 1$ signifie que le volume du lien est négligeable devant celui du pore adjacent ; $Pe \gg 1$ implique que le régime de transport est très convectif et la condition $\omega \ll Pe$ n'est nécessaire que si $\omega \gg 1$, c'est-à-dire que le pore n'est qu'une

jonction pour son lien adjacent dont la taille autorisée est contrôlée par Pe : plus le régime est convectif plus les tailles admissibles de la jonction peuvent être petites.

Inversement, toutes les autres conditions sur ω et Pe nécessitent de tenir compte de $k^{\delta_{1\pm}}$ et k^{δ_2} simultanément dans l'expression des noyaux ((5.175)) sauf lorsque le régime de transport est très convectif, i.e $Pe \gg 1$, où $k^{\delta_{1-}} \ll 1$. On étudie maintenant l'impact du choix du temps caractéristique d'évolution de la concentration dans les pores sur les noyaux qui s'exprime soit comme dans (5.175) soit comme dans (5.179). Dans cette étude on considère que $\eta_0 = 1$ car par linéarité du modèle de transport, on peut toujours le renormaliser par rapport à η_0 pour faire apparaître la concentration $\frac{1}{\eta_0} C^*$.

Si $T \leq T_1^v$ alors $\varepsilon_0 \sim \varepsilon \geq \frac{t^D}{T_1^v} \geq \omega \frac{Pe}{2}$ donc au voisinage de $\varepsilon_0 = 0$ on a $\omega \frac{Pe}{2} \ll 1$ et $\omega \frac{Pe}{2\varepsilon} \leq 1$, c'est-à-dire les ordres de grandeurs possibles pour ω et $\frac{Pe}{2}$ sont donnés par le tableau suivant :

Condition : $\omega \frac{Pe}{2} \ll 1$	$Pe \ll 1$	$Pe \sim 1$	$Pe \gg 1$
$\omega \ll 1$	Vrai		
$\omega \sim 1$	Vrai	Faux	
$\omega \gg 1$			

Les cellules en gris foncé représentent les cas où la condition $\omega \frac{Pe}{2} \ll 1$ conduit aux expressions (5.179) ; c'est le cas lorsque $\omega \ll 1$ c'est-à-dire que le volume du lien est petit devant le volume du pore adjacent. Les autres expressions des noyaux apparaissent lorsque $Pe \ll 1$ et $\omega \sim 1$ ou $\omega \gg 1$, c'est-à-dire lorsque le régime de transport est très dispersif dans un lien de volume équivalent ou prépondérant devant celui de son pore adjacent.

Si $T > \max_{p,p' \in \mathcal{P}} t_{pp'}^v$ alors $\varepsilon_0 \sim \varepsilon < \frac{t^D}{\max_{p,p' \in \mathcal{P}} t_{pp'}^v} \leq \omega Pe$ donc au voisinage de $\varepsilon_0 = 0$ on observe, en premier lieu, le processus de moyennisation temporelle, expliquée précédemment dans ce point, pour tous les liens. Ensuite puisque $\varepsilon_0 \sim \varepsilon \ll 1$ et $\omega Pe \geq \varepsilon$ alors l'ordre de grandeur de ωPe est quelconque. Notamment le cas $\omega Pe \ll 1$ revient à reprendre le cas $T \leq T_1^v$ sans la condition $\omega \frac{Pe}{2\varepsilon} \leq 1$. Les tableaux suivants montrent en fonction de ωPe , les ordres de grandeurs de ω et Pe conduisant à chacune des expressions (5.175) et (5.179) ; et comme pour le tableau concernant $\omega \frac{Pe}{2} \ll 1$, les cellules en gris foncé représentent les conditions dans lesquelles les expressions de (5.179) sont valides:

si $\omega Pe \sim 1$:

Condition : $\omega Pe \sim 1$	$Pe \ll 1$	$Pe \sim 1$	$Pe \gg 1$
$\omega \ll 1$	Faux	Faux	Vrai
$\omega \sim 1$		Faux	
$\omega \gg 1$	Vrai		

Et si $\omega Pe \gg 1$:

Condition : $\omega Pe \gg 1$	$Pe \ll 1$	$Pe \sim 1$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \ll 1 \end{cases}$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \sim 1 \end{cases}$	$\begin{cases} Pe \gg 1 \\ \frac{\omega}{Pe} \gg 1 \end{cases}$
$\omega \ll 1$	Faux		Vrai		
$\omega \sim 1$					
$\omega \gg 1$	Vrai	Vrai	Vrai	Vrai	Vrai

On observe que pour ces deux conditions que les coefficients $k^{\delta 1 \pm}$ et $k^{\delta 2}$ sont négligeables si nécessairement le régime de transport est très convectif.

Si $T_1^v < T \leq \max_{p,p' \in \mathcal{P}} t_{pp'}^v$, alors au sein d'un réseau on peut trouver des liens vérifiant $T > t_{pp'}^v$, et des pores tel que $T \leq t_p^v$, c'est-à-dire une combinaison des deux cas précédents.

Conclusion

L'analyse des noyaux en fonction des paramètres sans dimension, à savoir le Péclet , le facteur de forme ω et de ε , a permis d'identifier deux cas limites qui méritent une attention particulière. Le premier est celui du transport purement convectif dans un lien, signifié par $Pe = +\infty$, qui lorsque celui-ci s'étend à tous les liens du réseau, est examiné dans le paragraphe III. Le second traite du régime asymptotique de transport qui est atteint si $\varepsilon = 0$; lorsque celui-ci s'étend à tous les liens du réseau un nouveau modèle de transport, qualifié d'asymptotique, est défini et son étude est l'objet de la sous-partie suivante.

V.4 Modèle asymptotique de transport de masse dans le réseau de pores

Ce modèle est un cas particulier du modèle général de transport, il s'en déduit en supposant que les vitesses d'évolution de la concentration dans les pores sont négligeables devant les vitesses d'établissement du régime asymptotique de transport dans les liens. Ainsi on peut considérer qu'à

chaque instant le régime asymptotique de transport est atteint dans tous les liens. Il s'ensuit que ce modèle est par construction quasi-statique. Cette hypothèse se traduit mathématiquement par

$$\text{pour } l \in \mathcal{L}, \quad T \gg \tau_l^\infty \Leftrightarrow \varepsilon_l \sim 0 \quad (5.180)$$

Et pour un réseau de pores noté r , on définit son temps de relaxation, i.e le temps à partir duquel le régime asymptotique de transport est établi dans tout le réseau, par $\tau^{r|\infty} = \max_{l \in \mathcal{L}} \tau_l^\infty$. Ceci implique que les noyaux associés à chaque lien valent leur valeur asymptotique à savoir d'après (5.166) : pour $l \in \mathcal{L}$

$$\begin{aligned} K_l^{1*}(t^*) &= \frac{1}{\varepsilon_l} \frac{1}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} + S_l^1 \delta(t^*) \\ K_l^{1*}(t^*) &= \frac{1}{\varepsilon_l} \frac{ch\left(\frac{Pe_l}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} + S_l^2 \delta(t^*) \\ K_l^{l*}(t^*, x^*) &= \frac{sh\left(x^* \frac{Pe_l}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} \delta(t^*) \\ K_l^{in*}(t^*, x^*) &= \frac{sh\left(x^* \frac{Pe_l}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} \end{aligned} \quad (5.181)$$

Donc à partir du modèle général de transport dans les pores (5.91), et à l'aide de la matrice k , définie à partir de $k^{\delta 1\pm}$, $k^{\delta 2}$ et ω comme suit

$$\begin{aligned} k_{pp'} &= \begin{cases} -\omega_{pp'} k_{p'p}^{\delta 1+} & \text{si } q_{p'p}^v > 0 \\ -\omega_{pp'} k_{pp'}^{\delta 1-} & \text{si } q_{pp'}^v \geq 0 \end{cases} \\ \forall p, p' \in \mathcal{P}, p \sim p' \\ k_{pp} &= \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'} k_{pp'}^{\delta 2} \end{aligned} \quad (5.182)$$

on déduit le modèle asymptotique dont l'écriture est la suivante : pour $p \in \mathcal{P}$

$$\begin{aligned} \left((I + k) \frac{dC^*}{dt^*} \right)_p &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'} Pe_{p'p}}{2\varepsilon_{p'p}} \frac{e^{-\frac{Pe_{p'p}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} C_{p'}^*(t^*) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'} Pe_{p'p}}{2\varepsilon_{p'p}} \frac{e^{-\frac{Pe_{p'p}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} C_{p'}^*(t^*) \\ &\quad - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'} Pe_{p'p}}{2\varepsilon_{p'p}} \frac{ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} C_p^*(t^*) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) C_p^*(t^*) \end{aligned} \quad (5.183)$$

Où $\left((I + k) \frac{dC^*}{dt^*} \right)_p$ est la p - ème coordonnée du produit du vecteur $\frac{dC^*}{dt^*}$ par la $(I + k)$ matrice, i.e

$$\left((I + k) \frac{dC^*}{dt^*} \right)_p = \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} k_{pp'} \frac{dC_{p'}^*}{dt^*}(t^*) + (1 + k_{pp}) \frac{dC_p^*}{dt^*}(t^*) \quad (5.184)$$

De plus la condition initiale de cette équation différentielle est $kC^*(0) = C^{in*}(\infty)$: C^* et C^{in*} sont les vecteurs correspondant respectivement à la concentration dans chacun des pores à chaque instant et à la concentration liée à celle initialement présente dans les pores et dans les liens. Il est intéressant de constater que le vecteur $C^{in*}(\infty)$ permet de prendre en compte un profil de concentration initiale dans les liens non nul, ce qui n'aurait pas pu être le cas si l'on avait directement déterminé le régime asymptotique de transport à partir du modèle microscopique dans le lien : en effet si l'on suppose l'équation de transport stationnaire, il n'y a pas de temps donc pas de concentration initiale.

D'autre part le profil de concentration asymptotique dans chaque lien est calculé en faisant tendre le paramètre ε vers 0 dans la solution analytique (5.155), il s'exprime de la manière suivante

$$C_l^*(t^*, x^*) = e^{\frac{Pe_l}{2}x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_{am}^*(t^*) + e^{-\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} C_{av}^*(t^*) \quad (5.185)$$

Où l désigne l'indice du lien considéré, C_{am}^* et C_{av}^* sont respectivement les concentrations des pores en amont et en aval du lien.

Propriétés mathématiques du modèle (5.183) et de l'expression (5.185)

(5.76) est un système différentiel linéaire d'équations du premier ordre dont l'écriture réduite est

$$(I + k) \frac{dC^*}{dt^*} = M^\infty C^* \quad (5.186)$$

où C^* est le vecteur colonne dont les composantes sont les concentrations des pores et M^∞ est une matrice carrée appelée matrice de propagation du réseau de pore. Celle-ci détermine principalement le régime asymptotique de transport dans le réseau. En effet d'après (5.181) $k \ll M^\infty$, et son expression est :

$$M_{pp'}^\infty = \begin{cases} \frac{\omega_{pp'} Pe_{p'p}}{2\varepsilon_{p'p}} \frac{e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} & \text{si } p' > p \text{ et } p' \neq p \\ \frac{\omega_{pp'} Pe_{pp'}}{2\varepsilon_{pp'}} \frac{e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)} & \text{si } p \geq p' \text{ et } p' \neq p \\ - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'} Pe_{p'p}}{2\varepsilon_{p'p}} \frac{ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) & \text{si } p' = p \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.187)$$

Finalement les propriétés de cette matrice rendent compte des propriétés physiques du transport. En effet, les sommes respectives des lignes et des colonnes de cette matrice sont égales et valent :

$$p \in \mathcal{P}, \quad \sum_{p'} M_{pp'}^\infty = \sum_{p'} M_{p'p}^\infty = \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \quad (5.188)$$

Et puisque le débit volumique est conservatif alors ces sommes sont nulles pour les pores en entrée et à l'intérieur du réseau et négative pour les pores en sortie, traduisant bien le fait que le débit de masse se conserve sur les premiers et que les seconds sont ceux par lesquelles la masse sort du réseau. À noter que si le réseau est périodique, i.e les sorties du réseau sont ses entrées, on a la conservation de masse pour tous les pores. Une autre propriété de cette matrice concerne ses valeurs propres qui sont, d'après le théorème de localisation de Gerschgorin, toutes négatives rendant compte de la décroissance exponentielle de la masse au sein du réseau à une vitesse définie par la plus grande valeur propre. D'autre part, comme il a été dit précédemment, la matrice k détermine dans une moindre mesure le transport dans le réseau de pores car elle est négligeable devant la matrice M^∞ . D'ailleurs d'après le paragraphe sur l'étude du paramètre ε de la sous partie V.3, cette matrice est négligeable dans certains cas notamment lorsque le volume des pores est grand devant celui de leurs liens adjacents. Elle est aussi une matrice de propagation car elle est la limite, en fonction de ε , de la partie transitoire des noyaux mais elle correspond à un débit de masse de deuxième ordre par rapport à la matrice M^∞ qui correspond à un débit de masse de premier ordre.

L'expression (5.185) du profil de concentration dans un lien est une combinaison convexe des concentrations aux extrémités du lien. En effet les facteurs multipliant les fonctions C_{am}^* et C_{av}^* sont positives et vérifient

$$e^{\frac{Pe_l}{2}x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} + e^{-\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} = 1 \quad \text{pour } x^* \in [0,1] \quad (5.189)$$

donc en notant par λ_l la fonction définie dans le lien par

$$\lambda_l(x) = e^{\frac{Pe_l}{2}x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} \quad (5.190)$$

on peut voir ces facteurs comme des poids barycentriques: pour tout temps t^* la concentration en un point x_0 du lien $C_l(t, x_0^*)$ est le barycentre, à cet instant, des concentrations en amont $C_{am}^*(t^*)$ et en aval $C_{av}^*(t^*)$ affectées respectivement des poids $\lambda_l(x_0^*)$ et $1 - \lambda_l(x_0^*)$. Et puisque la dérivée de λ_l vérifie

$$\lambda_l'(x^*) = -\frac{Pe_l}{2} e^{\frac{Pe_l}{2}x^*} \frac{ch\left(\frac{Pe_l}{2}(1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l}{2}\right)} \leq 0 \quad \text{pour } x^* \in [0,1] \quad (5.191)$$

cette fonction est strictement décroissante le long du lien. Ensuite la propriété (5.189) entraîne que le transport de masse dans le lien respecte le principe du maximum qui stipule que les extrema du profil de concentration sont atteints aux extrémités du lien ; mathématiquement cela découle de (5.189) en majorant (resp. minorant) C_{am}^* et C_{av}^* par $\max(C_{am}^*(t^*), C_{av}^*(t^*))$ (resp. $\min(C_{am}^*(t^*), C_{av}^*(t^*))$) dans (5.185), d'où

$$\min(C_{am}^*(t^*), C_{av}^*(t^*)) \leq C_l(t^*, x^*) \leq \max(C_{am}^*(t^*), C_{av}^*(t^*)) \text{ pour } x^* \in [0,1] \quad (5.192)$$

La Figure 5-10 montre l'évolution des poids λ_l et $1 - \lambda_l$ en fonction de la position relative dans le lien, pour trois régimes de transports représentés par leur valeur du Péclet. Celles-ci sont $Pe_l = 0.01$, i.e le régime dispersif, $Pe_l = 1$, i.e le régime intermédiaire et $Pe_l = 100$, i.e le régime convectif. On remarque en premier lieu que les courbes sont bien toutes décroissantes tel que le montre (5.190), et qu'elles sont rangées dans le même ordre que celui des nombre de Péclet correspondant. En terme de concentration, cela signifie que plus le régime de transport devient convectif plus le profil de concentration est déterminé par la concentration dans le pore en amont, en particulier dans le cas très convectif, i.e $Pe_l = 100$, on a $\lambda_l \approx 1$ sur presque tout le lien indiquant que la concentration à ces positions dans le lien vaut, comme attendu, la concentration dans le pore amont tandis que dans le cas dispersif, i.e $Pe_l = 0.01$, on retrouve bien le profil linéaire de la concentration dans le lien caractéristique de l'état stationnaire du transport dispersif.

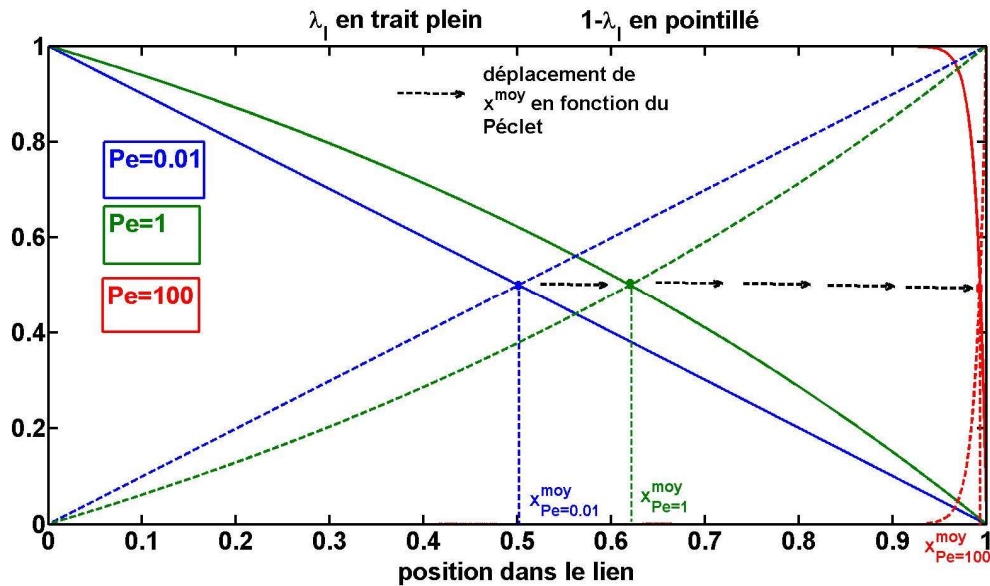


Figure 5-10 : représentation du profil de concentration dans le lien en fonction du nombre de Péclet

Sur la Figure 5-10 on a tracé aussi la fonction $1 - \lambda_l$ (en pointillés) qui est le poids de la concentration dans le pore en aval afin de mettre en évidence la position dans le lien où la concentration moyenne est atteinte. On le note x^{moy} . Comme prévu, cette position correspond à la moitié du lien dans le cas dispersif et dans le cas convectif celle-ci se situe en aval du lien. Part ailleurs on constate que ce point se déplace vers l'aval du lien lorsque que le régime de transport devient convectif , i.e $Pe_l \rightarrow +\infty$. Toutes ces propriétés sur le poids λ_l se retrouvent dans la Figure 5-11 qui représente le profil de concentration, pour quatre ordres de grandeurs du Péclet, dans le lien en fonction de la position au sein de ce dernier.

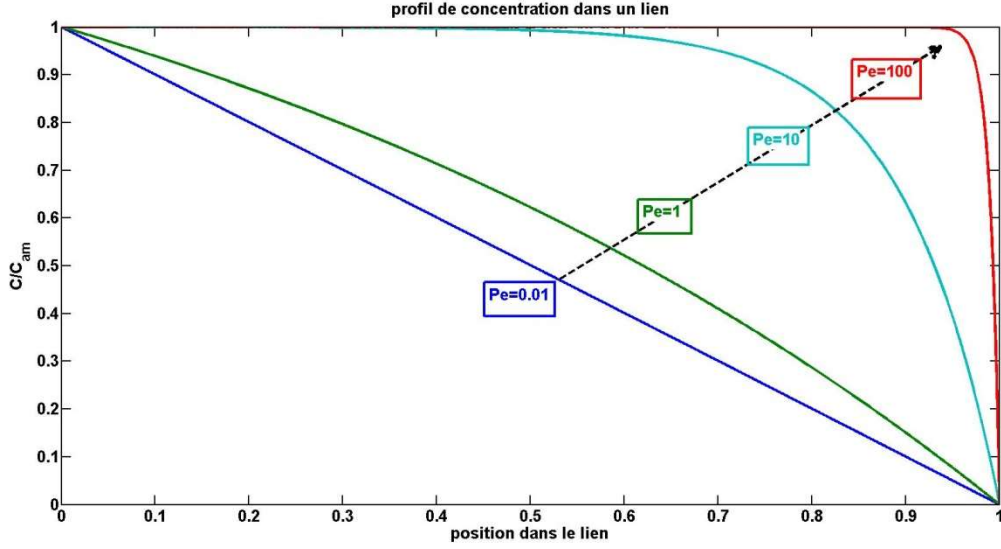


Figure 5-11 : représentation du profil de concentration dans le lien en fonction du nombre de Péclet

Remarque sur le calcul du flux asymptotique

Bien que le modèle asymptotique de transport (5.183) se déduise mathématiquement du modèle générale de transport, le lien avec la physique du transport n'a pas encore été spécifié. En effet on a bien affaire à une modélisation du transport sur réseau de pores, par conséquent (5.183) doit pouvoir se réécrire suivant la forme générale (3.6) (ou (5.134)). Quel est donc l'expression des débits de masses et des flux au sein des liens ? Pour répondre à cette question on utilise les relations

$$ch(x) + sh(x) = e^x \text{ pour } x \in \mathbb{R} \quad (5.193)$$

et

$$ch^2(x) - sh^2(x) = 1 \text{ pour } x \in \mathbb{R} \quad (5.194)$$

Qui permettent de réécrire (5.183), après réarrangement de ses termes, de la manière suivante

$$p \in \mathcal{P}, \quad V_p \frac{1}{T} \frac{dC_p^*}{dt^*}(t^*) = - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} (Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'} + (Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon})_p^{p'} \quad (5.195)$$

Où $(Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'}$ et $(Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon})_p^{p'}$ sont respectivement les débits de masse adimensionnés du premier et du second ordre dont les expressions sont les suivantes :

$$(Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'} = \frac{q_{pp'}^v}{2} (C_{p'}^* + C_p^*) - \frac{q_{pp'}^v}{2} \frac{ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)} (C_{p'}^* - C_p^*) \quad (5.196)$$

Et

$$\begin{aligned}
(Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon})_p^{p'} &= \frac{S_{pp'} l_{pp'}}{2} \left(1 + \frac{2}{\overline{Pe}_{pp'}} - \frac{ch\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)}{sh\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)} \right) \frac{1}{T} \frac{dC_{p'}}{dt^*} \\
&\quad - \frac{S_{pp'} l_{pp'}}{2} \left(\frac{2ch\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)}{\overline{Pe}_{pp'} sh\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)} - \frac{1}{\left(sh\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)\right)^2} \right) \frac{1}{T} \frac{d}{dt^*} (C_{p'}^* - C_p^*)
\end{aligned} \tag{5.197}$$

Ici $\overline{Pe} = \frac{Ul}{D}$ est le Péclet algébrique, c'est-à-dire qu'il est du signe de U . Le débit de masse du premier ordre $Q_{eff}^{*\infty}$ est l'expression asymptotique du débit de masse effectif défini dans la sous-partie V.1. Et en appliquant le théorème de la valeur finale à la transformée de Laplace du coefficient de dispersion effectif $\widehat{D_{pp'}^{eff}}$, le coefficient de dispersion asymptotique effectif se définit par

$$D_{pp'}^{eff}(\infty) = \widehat{D_{pp'}^{eff}}(0) = D_{pp'} \left(1 + f^D \left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2} \right) \right) \tag{5.198}$$

Et le débit de masse effectif asymptotique $Q_{eff}^{*\infty}$ se réécrit de la manière suivante

$$(Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'} = \frac{q_{pp'}^v}{2} (C_{p'}^* + C_p^*) - D_{pp'}^{eff}(\infty) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) \tag{5.199}$$

D'autre part en définissant les fonctions $f^{\infty 1}(x) = 1 + \frac{1}{x} - \frac{ch(x)}{sh(x)}$ et $f^{\infty 2}(x) = \frac{ch(x)}{x \times sh(x)} - \frac{1}{sh^2(x)}$, le débit de masse du second ordre $Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon}$ se réécrit

$$\begin{aligned}
(Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon})_p^{p'} &= \frac{l_{pp'}}{2T} S_{pp'} \frac{d}{dt^*} f^{\infty 1}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right) C_{p'}^* \\
&\quad - \frac{l_{pp'}^2}{2T} S_{pp'} f^{\infty 2}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right) \frac{1}{l_{pp'}} \frac{d}{dt^*} (C_{p'}^* - C_p^*)
\end{aligned} \tag{5.200}$$

Où l'on peut voir une sorte de débit de masse convectif et dispersif se déplaçant à vitesse $\frac{l_{pp'}}{2T} f^{\infty 1}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)$ et de coefficient de dispersion valant $\frac{l_{pp'}^2}{2T} f^{\infty 2}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)$. En outre dans le cas où les variations de concentration dans les pores sont relativement petites, il résulte de $0 \leq f^{\infty 1} \leq 1$, $0 \leq f^{\infty 2} \leq 1$ et $\varepsilon \sim 0 \Leftrightarrow T \gg \frac{l^2}{D}$, que la vitesse $\frac{l_{pp'}}{2T} f^{\infty 1}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)$ et la dispersion $\frac{l_{pp'}^2}{2T} S_{pp'} f^{\infty 2}\left(\frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2}\right)$ sont négligeables. Ce débit corrige donc faiblement la valeur de $Q_{eff}^{*\infty}$ en fonction de T , en ajoutant une contribution dû au raccordement du transport, entre les pores et les liens, en régime transitoire. L'importance de cette contribution est déterminée par ε (ou T) : plus ce paramètre est petit moins le débit $Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon}$ compte.

Ces expressions montrent que dans le cas du transport asymptotique les débits effectifs dans un lien, convectif et dispersif, sont directement exprimés par la concentration dans les pores adjacents. Ainsi, il n'est pas nécessaire de reformuler les expressions avec des concentrations effectives qui tiennent compte du régime transitoire de transport car le régime est asymptotique. Donc ici les

concentrations effectives sont en réalité les concentrations. Cela vaut aussi pour la fonction de pondération α qui converge en temps long vers le Dirac. Ainsi les effets non-locaux de transport disparaissent traduisant que toute variation de concentration dans les pores se répercutent instantanément sur le débit de masse. Finalement au premier ordre le débit convectif effectif entre deux pores adjacents est simplement la moyenne des débits convectifs aux interfaces du lien les joignant et le débit dispersif effectif est simplement l'approximation du premier ordre du débit dispersif de coefficient de dispersion $D_{pp'}^{eff}(\infty)$.

L'écriture sous la forme (5.199) du débit de masse asymptotique de premier ordre permet d'établir un point de comparaison avec les modèles (MCM) usuels issus de la littérature (Chapitre 2). En effet ces derniers sont caractérisés par les débits effectifs de la forme

$$Q^{*1p'}_p = q_{pp'}^v C_{\#}^* - D_{pp'} S_{pp'} \frac{C_{p'}^* - C_p^*}{l_{pp'}} \quad \text{où } \# = p \text{ ou } \# = p' \quad (5.201)$$

qui est l'approximation amont ou aval du premier ordre du débit microscopique de transport, ou de la forme

$$Q^{*upp'}_p = \begin{cases} q_{pp'}^v C_p^* - D_{pp'} S_{pp'} \frac{C_{p'}^* - C_p^*}{l_{pp'}} & p \text{ est le pore amont} \\ q_{p'p}^v C_{p'}^* - D_{pp'} S_{pp'} \frac{C_{p'}^* - C_p^*}{l_{pp'}} & p \text{ est le pore aval} \end{cases} \quad (5.202)$$

qui est le débit connu sous la dénomination « upwind ». En mettant en perspective ces débits avec celui du modèle asymptotique (5.199) on s'aperçoit qu'aucun des débits usuels n'est réellement adéquat. Notamment les coefficients de dispersion effectifs de Q^{*1} et Q^{*up} sont, en fonction du nombre de Péclet, l'approximation d'ordre zéro du coefficient de dispersion asymptotique $D_{pp'}^{eff}(\infty)$, c'est-à-dire que si $Pe = 0$ alors $D_{pp'}^{eff}(\infty) = D_{pp'}$. Donc les modèles (5.201) et (5.202) évaluent correctement le débit dispersif lorsque le régime de transport est dispersif, i.e $Pe = 0$. Lorsque le régime de transport est quelconque, les débits dispersif et convectifs sont mésestimés, et l'écart de Q^{*1} et Q^{*up} à $Q_{eff}^{*\infty}$ s'écrit comme suit

$$\begin{aligned} (Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'} - Q^{*1p'}_p &= \begin{cases} -D_{pp'} \left(f^D \left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \right) - \frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2} \right) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) & \text{si } \# = p \\ -D_{pp'} \left(f^D \left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \right) + \frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2} \right) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) & \text{si } \# = p' \end{cases} \\ (Q_{eff}^{\infty})_p^{p'} - Q^{upp'}_p &= \begin{cases} -D_{pp'} \left(f^D \left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \right) - \frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2} \right) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) & p \text{ est le pore amont} \\ -D_{pp'} \left(f^D \left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \right) + \frac{\overline{Pe}_{pp'}}{2} \right) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) & p \text{ est le pore aval} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.203)$$

Où $\overline{Pe} = \frac{Ul}{D}$ est le Péclet algébrique, i.e il est du même signe que la vitesse U . On déduit de cette expression que ces écarts sont dû à une mésestimation du coefficient de dispersion effectif dans le lien ; l'écriture générique de cette erreur notée err^{∞} est

$$err_{pp'}^{\infty} = D_{pp'} \left(f^D \left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \right) \pm \frac{Pe_{pp'}}{2} \right) \quad (5.204)$$

Par ailleurs au système (5.183), il est associé l'expression (5.185) du profil de concentration asymptotique dans chaque lien en fonction de la valeur de concentration dans les pores adjacents. Par hypothèse le flux de masse microscopique est défini par (5.4), donc notant $J_{pp'}^*$ le flux de masse adimensionné, où p est le pore en amont du lien, il s'écrit de la manière suivante

$$\begin{aligned} J_{pp'}^{\infty} &= U_{pp'} C_{pp'}^* - D_{pp'} \frac{1}{l_{pp'}} \frac{\partial C_{pp'}^*}{\partial x^*} \\ &= \frac{U_{pp'}}{2sh \left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \right)} \left(e^{\frac{Pe_{pp'}}{2}} C_p^* - e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} C_{p'}^* \right) \\ &= \frac{(Q_{eff}^{\infty})_p^{p'}}{S_{pp'}} \end{aligned} \quad (5.205)$$

La dernière égalité de (5.205) est obtenue en appliquant la relation (5.193). Ici on constate que le flux de masse au sein du lien est constant à chaque instant et que sa valeur est celle du flux de masse effectif : ceci n'est pas évident a priori car le profil asymptotique de concentration est une fonction non linéaire de la position dans le lien. Il s'ensuit que sa divergence est nulle

$$div(J_{pp'}^*) = \frac{\partial J_{pp'}^*}{\partial x^*} = 0 \quad (5.206)$$

Et le système microscopique de transport dans le lien est donné par

$$pour \ t \in \mathbb{R}^+, \begin{cases} U_{pp'} \frac{\partial C_{pp'}^*}{\partial x^*} - D_{pp'} \frac{\partial^2 C_{pp'}^*}{\partial x^{*2}} = 0 & sur \ \Omega_{pp'} \\ C_{pp'}^*(t, 0) = C_p^*(t) \\ C_{pp'}^*(t, l_{pp'}) = C_{p'}^*(t) \end{cases} \quad (5.207)$$

Ce système paramétré par $t \in \mathbb{R}^+$ est exactement le système adimensionné de transport asymptotique associé à (5.6) pour lequel les valeurs finales de la concentration des pores adjacents sont respectivement $C_p^*(t)$ et $C_{p'}^*(t)$. Par conséquent le modèle asymptotique de transport peut-être établi, au premier ordre, de deux manières complètement équivalentes, la première consiste à suivre les étapes précédente de modélisation c'est-à-dire d'établir le modèle générale de transport sur le réseau de pores puis de considérer que les noyaux de convolutions sont réduits à leurs expressions asymptotiques, tandis que la seconde à déterminer le système asymptotique de transport à l'échelle microscopique puis d'appliquer les étapes de modélisation. On constate que la contribution de second ordre, symbolisé par le débit $Q_{eff}^{\infty|\varepsilon}$ n'est pas récupérable à partir (5.207). Cela est tout à fait normal car celle-ci caractérise un effet de raccord, dû au régime transitoire, entre les liens et les pores, tandis que (5.207) suppose que le transport dans les pores et le transport dans les liens sont indépendants.

Modèles équivalents de transport et limites en fonction du nombre de Péclet

D'après (5.183) et (5.185) on voit que le transport asymptotique est d'une part paramétré dans les liens par le nombre de Péclet uniquement, et d'autre part que la composante principale du transport est déterminée par les matrices de propagation M^∞ dont la structure implique des dépendances très fortes entre les débits aux interfaces des pores. Le but de ce paragraphe est d'explorer ces deux composantes plus en détails.

Les modèles limites en fonction du Péclet : par analogie avec le paragraphe sur comportement asymptotique de la sous-partie V.3, il s'agit d'établir les modèles limites, i.e $Pe = 0$ et $Pe = +\infty$, et d'identifier de quelle manière le passage de l'un à l'autre se fait en fonction du Péclet. L'expression du modèle dans le cas d'un transport dispersif, i.e $Pe \sim 0$, est déterminée à partir des équivalents du premier ordre en fonction du Péclet du débit asymptotique :

$$(Q_{eff}^\infty)_p^{p'} \sim_{Pe=0} \frac{q_{pp'}^v}{2} (C_{p'}^* + C_p^*) - \frac{D_{pp'} S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) \quad (5.208)$$

Et

$$\begin{aligned} (Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon})_p^{p'} \sim_{Pe=0} & \frac{l_{pp'}}{2T} S_{pp'} \frac{d}{dt^*} \left(1 - \frac{Pe_{pp'}}{3}\right) C_{p'}^* \\ & - \frac{l_{pp'}^2}{2T} S_{pp'} \frac{2}{3} \frac{1}{l_{pp'}} \frac{d}{dt^*} (C_{p'}^* - C_p^*) \end{aligned} \quad (5.209)$$

Ici la composante dispersive de Q_{eff}^∞ est exactement l'approximation du premier ordre du débit dispersif entre les pores p et p' , tandis que sa composante convectif reste la moyenne des débits aux interfaces du lien entre les pores p et p' . Autrement dit, l'expression (5.208) est le débit moyen des débits du premier ordre définis par l'amont, i.e

$$(Q^{am})_p^{p'} = q_{pp'}^v \bar{C}_p - \frac{D_{pp'} S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) \quad (5.210)$$

Et par l'aval, i.e

$$(Q^{av})_p^{p'} = q_{pp'}^v \bar{C}_{p'} - \frac{D_{pp'} S_{pp'}}{l_{pp'}} (C_{p'}^* - C_p^*) \quad (5.211)$$

Le débit de second ordre $Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon}$ reste présent et d'après l'allure des courbes des fonctions $f^{\infty 1}$ et $f^{\infty 2}$, c'est dans ce régime très dispersif que ce débit de masse est le plus grand. Ensuite le profil de concentration dans les liens s'exprime dans ce cas, par le calcul d'équivalent de (5.185), comme suit

$$C_l(t^*, x^*) = (1 - x^*) C_{am}(t^*) + x^* C_{av}(t^*) \quad (5.212)$$

Ce qui correspond au profil de concentration linéaire caractéristique de l'approximation au premier ordre du gradient de concentration. Lorsque $Pe = +\infty$ les équivalents les débits de masse asymptotiques du premier et du second ordre valent respectivement

$$(Q_{eff}^{*\infty})_p^{p'} \sim_{Pe=0} \begin{cases} q_{pp'}^v C_p^* & \text{si } p \geq p' \\ q_{p'p}^v C_{p'}^* & \text{si } p' > p \end{cases} \quad (5.213)$$

et

$$\left(Q_{eff}^{*\infty|\varepsilon}\right)_p^{p'} \sim_{Pe=+\infty} 0 \quad (5.214)$$

Comme attendu au premier ordre le débit de masse est de type « upwind », c'est-à-dire qu'il s'adapte automatiquement de sorte que le débit masse entrant dans un pore est défini par rapport au pore en amont tandis que le débit sortant l'est par rapport au pore lui-même. De plus, le débit de masse du second ordre est nul en régime convectif, signifiant que les effets de raccord sont inexistants. Comme dans le cas précédent on exprime le profil de concentration dans le lien à partir de (5.185)

$$C_l(t^*, x^*) = C_{am}(t) \quad (5.215)$$

Donc le profil de concentration dans le lien est constant, qui par ailleurs est le profil asymptotique du transport convectif pur. Finalement on obtient le modèle asymptotique du modèle purement convectif (5.35) qui est ce dernier avec un retard nul.

Modèle équivalent et matrice de propagation M^∞ : les propriétés de cette matrice sont énoncées dans le paragraphe de cette sous-partie (V.4) concernant les propriétés mathématiques du modèle asymptotique. Ici on s'intéresse à la propriété de conservation de la masse qui se traduit mathématiquement par (5.188) qu'on réécrit ici

$$p \in \mathcal{P}, \quad \sum_{p'} M_{pp'}^\infty = \sum_{p'} M_{p'p}^\infty = \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2} + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2} \quad (5.216)$$

Notamment dans le cas d'un réseau de pores périodique, on a la conservation de la masse sur tous les pores du réseau, même ceux se situant sur les bords du réseau. Ainsi (5.216) devient

$$p \in \mathcal{P}, \quad \sum_{p'} M_{pp'}^\infty = \sum_{p'} M_{p'p}^\infty = 0 \quad (5.217)$$

Dans le cas où la matrice k est négligeable, et en faisant une discrétisation d'Euler explicite sur (5.186), on a le modèle discret de transport suivant

$$\bar{C}^{n+1} = (I + \Delta t M^\infty) \bar{C}^n \quad (5.218)$$

Où $\bar{C}^{n+1}$ et $\bar{C}^n$ sont les concentrations dans les pores au pas de temps $n + 1$ et n , Δt est la taille du pas de temps et I est la matrice identité. (5.218) est caractérisé par la matrice de propagation $I + \Delta t M^\infty$ qui possède les propriétés suivantes :

- La propriété (5.217) engendre

$$p \in \mathcal{P}, \quad \sum_{p'} I_{pp'} + \Delta t M_{pp'}^\infty = \sum_{p'} I_{p'p} + \Delta t M_{p'p}^\infty = 1 \quad (5.219)$$

- Et pour $\Delta t \leq \frac{1}{\min_p M_{pp}^\infty}$ tous les coefficients de la matrice $I + \Delta t M^\infty$ sont positif, i.e $I + \Delta t M^\infty \geq 0$

Ces deux propriétés entraînent que la matrice $I + \Delta t M^\infty$ est bi-stochastique. Autrement dit on peut voir chaque coefficient de cette matrice comme la probabilité de transition entre deux pores : $I_{pp'} + \Delta t M_{pp'}^\infty$ est la probabilité de transition du pore p vers le pore p' d'une particule et $I_{pp} + \Delta t M_{pp}^\infty$ est sa probabilité de rester dans le pore p . La matrice $I + \Delta t M^\infty$ s'appelle donc la matrice de transition du système et cela permet d'obtenir un modèle de transport stochastique s'interprétant comme une marche aléatoire (modèle lagrangien de transport) défini sur le graphe qu'est le réseau de pores et qui est mathématiquement une chaîne de Markov. Une conséquence de cette structure est qu'il existe un état stationnaire $C^{*\infty}$ qui vérifie $C^{*\infty} = (I + \Delta t M^\infty)C^{*\infty}$. Mathématiquement cela signifie que 1 est une valeur propre de la matrice de transition et que l'état stationnaire $\bar{C}^\infty$ est le vecteur propre associé à cette valeur propre. Donc dans le cas du transport asymptotique, on a un lien entre le modèle différentiel et le modèle stochastique à travers la matrice de transition dont les coefficients sont explicités à l'aide de la matrice de propagation. Cette équivalence n'est pas nouvelle, cependant le modèle asymptotique permet d'améliorer les valeurs des probabilités de transition qui jusqu'ici devaient être exprimé à partir des matrices de propagation issues de Q^{*1} et Q^{*up} pour lesquels le sous-paragraphe précédent a montré leur inadéquation.

Synthèse sur le modèle de transport asymptotique

Dans cette sous-partie on a établi le modèle sur réseau de pores de transport asymptotique à partir du modèle général en considérant uniquement les expressions en temps long de ses termes. En procédant ainsi on a mis en évidence un nouveau modèle quasi-statique de transport cohérent avec le modèle général, et qui s'avère être le modèle généralisé, car tenant compte des débits de masse de second ordre, de transport sur réseau de pores associé au transport microscopique asymptotique. Il s'ensuit qu'il est le modèle quasi-statique de transport et l'étalon permettant d'évaluer la pertinence des modèles quasi-statiques (différentiels ou probabilistes) issus de la littérature qui faillent à estimer la dispersion effective entre deux pores. D'ailleurs les modèles équivalents en régime dispersif et convectif établis découlent de ce modèle. D'autre part, on a montré l'influence du régime de transport sur le profil de concentration qui est significative dès que le nombre de Péclet devient plus grand que 1. En effet cette dépendance est exponentielle ce qui discrédite à fortiori toutes les tentatives d'approximations linéaires du profil de concentration dans ces cas-là.

V.5 Récapitulatif

La description et l'analyse du modèle général de transport a permis de définir un nouveau débit de masse quantifiant les transferts de masse entre pores. Celui-ci dépend des paramètres sans dimension que sont le Péclet Pe et ε . Notamment on a montré d'une part que les modèles de transport convectif ou dispersif sont obtenus respectivement pour des nombres de Péclet grands ou faibles ; et d'autre part lorsque ε est faible on déduit le modèle en régime asymptotique. Par ailleurs, on a identifié que ce modèle est mathématiquement un système d'équation de Volterra de seconde espèce de noyaux de convolution K^1 , K^2 et K^{in} dont le rôle est d'encoder l'évolution passée du système. Cette dépendance aux instants antérieurs exprime que les effets transitoires au sein des liens sont importants pour comprendre l'évolution du système, révélant ainsi une forte dépendance entre l'évolution de la concentration dans les pores et celle dans les liens. Ensuite l'étude des noyaux en fonction du paramètre ε a permis de comprendre que cette dépendance concerne les instants antérieurs proches de l'instant présent, et qu'on observe, pour ceux les plus lointains, une uniformisation de leur contribution c'est-à-dire que pour ces instants là on peut supposer le régime asymptotique atteint. Cette dichotomie du temps est spécifiée par le temps de relaxation qui

détermine le moment à partir duquel le transport dans un lien se découple de celui dans ses pores adjacents.

VI Conclusion sur la modélisation sur réseau

Ce chapitre fondamental à l'étude du transport a permis de tester l'efficacité de la méthode de modélisation élaboré dans le chapitre 3 à travers la modélisation sur réseau de pores du transport convectif et diffusif. Son application conduit à un nouveau modèle de transport défini uniquement dans les pores, tenant compte des effets transitoires, et valable pour tous les régimes de transport. Notamment on a montré que le régime purement convectif et celui purement dispersif sont des cas particuliers de celui-ci. Ensuite cette méthode a permis d'identifier les paramètres régissant l'état du système ; ici ils sont définis pour chaque lien par le facteur de forme ω , le Péclet Pe et le paramètre ε . De plus au cours de son application, on a mis en évidence un débit de masse effectif dépendant des paramètres du système qui pilote les transferts de masse entre pores, et qui permet en fin de compte de voir, du point de vu des pores, les liens comme des interfaces. Enfin on a pu exprimer analytiquement le profil de concentration dans le lien en fonction de la concentration dans les pores adjacents et à fortiori le débit de masse en chaque position du lien. Finalement le modèle général sur réseau de pores du transport obtenu, est conditionné uniquement par les trois hypothèses de départ à savoir : les pores sont reliés par des liens, les pores sont des mélangeurs parfaits et le transport de masse dans les liens est modélisé par une équation de convection-dispersion unidimensionnelle. Les différents modèles qui ont été développés dans ce chapitre sont résumés dans le schéma de la Figure 5-12 à travers l'association respective de leur flux microscopique et de leur flux effectif sur le réseau de pores.

Clairement la nouveauté des résultats obtenus montre que la méthode de modélisation est pertinente et efficace. En outre elle permet d'obtenir un modèle extrêmement général et cohérent pour tous les régimes de transport avec un minimum d'hypothèses.

Ce chapitre termine la séquence d'application de la méthode de modélisation qui a été ouverte au chapitre précédent. Les résultats de modélisation obtenus, ont été montrés à partir d'hypothèses prédéfinies sur la géométrie des éléments du réseau et sur le modèle de transport. Il est donc temps de revisiter ces hypothèses à la lumière des étapes modélisation du transport, afin d'identifier les verrous qu'elles débloquent et de s'assurer de leur optimalité.

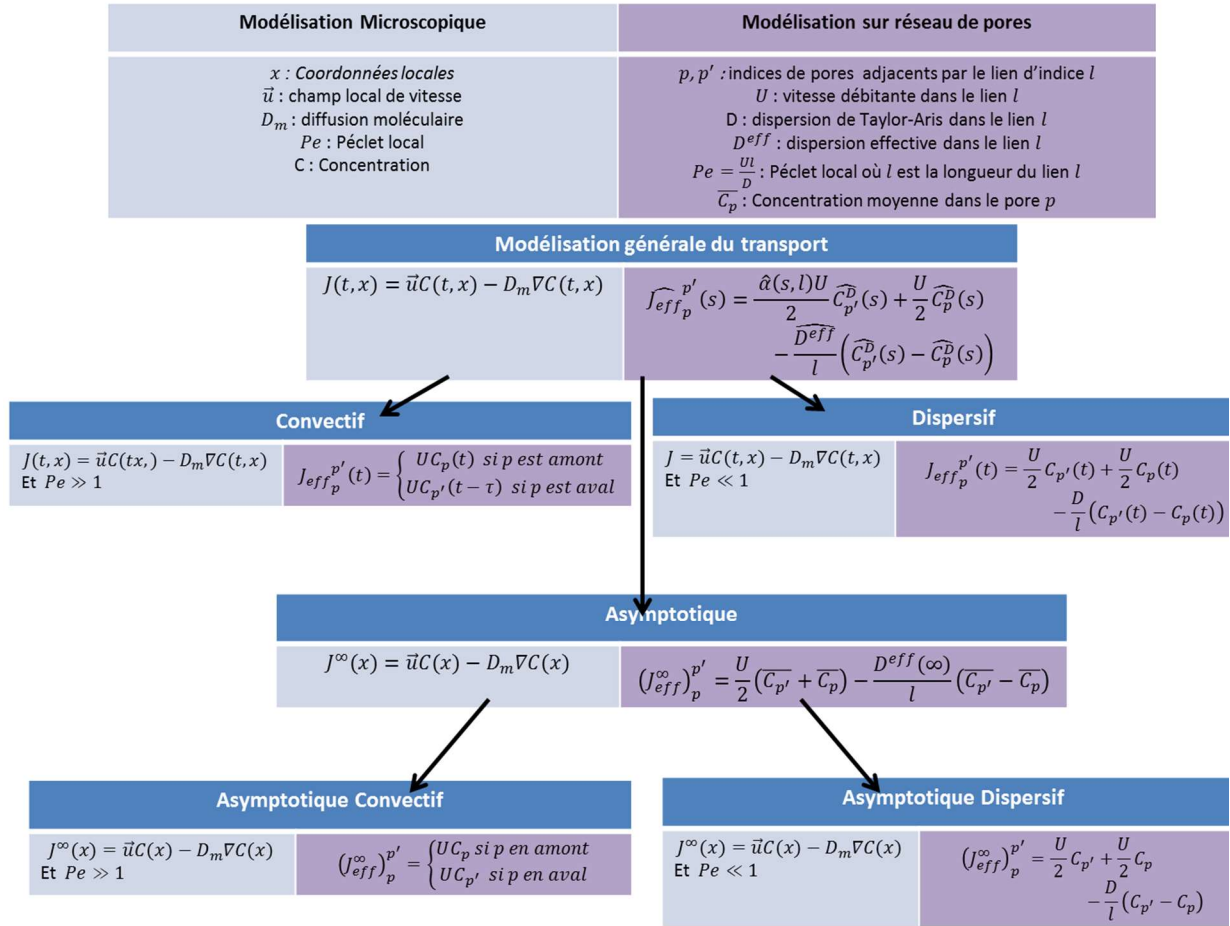


Figure 5-12 : Schéma synthétisant les modèles de transport développés dans le Chapitre 5. On rappelle que l'accentuation " ^ " correspond à la transformation de Laplace et la concentration effective $\widehat{C_*^D}$ (* = p ou p') est définie en (5.142) et (5.143)

Chapitre 6 : Extension du modèle à des phénomènes réactifs sur des réseaux de pores généralisés

Ce chapitre conclue le développement sur la modélisation sur réseau de pores qui a été l'objet des trois chapitres précédents. Notamment il a été exposé au chapitre 3, de façon très générique, les définitions des objets manipulés ainsi que leurs propriétés, une résolution du transport de fluide, c'est-à-dire l'écoulement, et le transport de soluté dans les réseaux de pores. Il ressort donc que ce troisième chapitre, qui pose le problème de la modélisation sur réseau, peut être considéré comme une ébauche de théorie de la modélisation des transferts au sein des réseaux de pores. Il est clair que seules les propriétés, qui sont utilisées par la suite, sont exposées dans le chapitre 3, néanmoins celui-ci mérite d'être complété en termes de formalisme et si possible de résultats pour étudier en toutes généralités trois aspects fondamentaux :

- Le principe de la modélisation sur réseau de pores consiste à exprimer le plus exactement possible le débit d'une quantité scalaire aux interfaces pore-lien en fonction des variables définies pour le réseau de pores. Cependant cette expression n'est généralement qu'une approximation du débit réel, il est donc important de comprendre l'impact de l'erreur commise, sur ce dernier, sur la dynamique du transfert entre deux pores et sur la propagation de la quantité au sein du réseau.
- La modélisation sur réseau présente tout son intérêt dans les cas où la propagation de la quantité scalaire étudiée dépend de la topologie des réseaux, néanmoins la littérature sur le sujet ne fait pas état d'outils permettant d'étudier le rôle de la connectivité des pores sur la propagation de la grandeur considérée. Plus précisément on n'a pas d'indicateur topologique rendant compte, à priori, du comportement de la grandeur (ici la concentration de soluté).
- Dans la continuité du point précédent, il n'existe pas de méthode permettant de déduire, à partir du modèle sur le réseau de pores, le modèle correspondant à l'échelle du réseau.

Ces points sont en dehors des délimitations de ce travail de thèse. Néanmoins on peut, *à posteriori*, reprendre les étapes de modélisation du transport de masse d'eau et soluté pour comprendre les conditions de leur bon déroulement afin d'intégrer, sans trop d'effort, des processus annexes au transport et de considérer d'autres formes géométriques pour les éléments du réseau. On verra qu'il est en particulier possible d'introduire en conservant la même démarche des processus de réactions. Notamment un des buts de cette étude est d'affaiblir l'hypothèse de la forme des liens et des pores, qui dans le cas des milieux géologiques, ne sont jamais respectivement de forme cylindrique ou sphérique. Part ailleurs cette discussion concernant principalement les aspects formels permet de préciser la définition des éléments du réseau.

I Analyse des étapes de modélisation de l'écoulement

On s'intéresse au modèle microscopique de l'écoulement valable dans le cas d'un écoulement incompressible stationnaire d'un fluide visqueux. Ces hypothèses ne sont pas remises en cause par ce qui suit. Ce modèle s'écrit donc,

$$\begin{cases} \mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{\text{grad}}(P) & \text{dans } \Omega_l \\ \vec{u} = 0 & \text{sur l'interface solide} \end{cases} \quad (6.1)$$

qui après intégration de la géométrie cylindrique du lien conduit à la relation de Hagen-Poiseuille liant la vitesse longitudinale au gradient de pression. On écrit

$$\begin{cases} u^x(x, r, \theta) = \frac{\Delta P_l r_l^2}{l} \frac{1}{4\mu} \left(1 - \frac{r^2}{r_l^2} \right) = \frac{\Delta P_l}{l\mu} S_{eq}(r) \\ u^r = 0 \\ u^\theta = 0 \end{cases} \quad (6.2)$$

On sait d'après le chapitre sur l'écoulement que ce modèle nécessite que le débit dans le lien dépende linéairement de la différence de pression aux extrémités du lien, i.e

$$Q_l = g_l (P_{am} - P_{av}) \quad (6.3)$$

où $g_l = \frac{\pi r_l^4}{8\mu l}$ est la conductance hydraulique et P_{am} et P_{av} sont les pressions aux extrémités du lien.

On rappelle que r_l , l et μ sont respectivement le rayon du lien, sa longueur et la viscosité dynamique du fluide. Maintenant, pour élargir la formulation (6.3) à d'autres formes de lien, il est nécessaire de raisonner en termes de propriétés physiques plutôt qu'en formes géométriques. Cela revient à établir des équivalences entre la forme géométrique et le comportement physique du système. Le but de cette partie n'est évidemment pas de faire une étude approfondie mais de simplement énoncer des conditions suffisantes d'élargissement du modèle. Notamment on sait par l'incompressibilité du fluide que

$$\int_{S(x)} \vec{u}(x, y, z) \cdot \vec{n}(x, y, z) dydz = Q_l = \text{constante} \quad (6.4)$$

où x, y et z sont les coordonnées spatiales au sein du lien, $S(x)$ est l'aire de la section du lien située au point d'abscisse x sur laquelle l'intégration se fait et $\vec{n}$ est le vecteur normal à celle-ci en chacun de ses points. Donc en appliquant (6.4) à (6.2) on a

$$\begin{aligned} Q_l &= \int_{S(x)} u^x(x, r, \theta) n^x(x, r, \theta) + u^r(x, r, \theta) n^r(x, r, \theta) + u^\theta(x, r, \theta) n^\theta(x, r, \theta) r dr d\theta \\ &= \frac{\Delta P_l}{l\mu} \int_{S(x)} S_{eq}(r) r dr d\theta + \int_{S(x)} [u^r n^r + u^\theta n^\theta] r dr d\theta = \frac{\Delta P_l}{l\mu} \int_{S(x)} S_{eq}(r) r dr d\theta \end{aligned} \quad (6.5)$$

Dans cette expression il apparaît que les trois hypothèses conduisant à un débit de la forme (6.2), sont la nullité du gradient de pression dans les directions transverses au champ de vitesse, la constance du gradient de pression suivant l'axe des abscisses et la nullité du débit transversal sur toutes les sections, i.e en coordonnées cartésiennes

$$\text{pour } x \in [0, l], \int_{S(x)} u^y(x, y, z) n^y(x, y, z) + u^z(x, y, z) n^z(x, y, z) r dr d\theta = 0 \quad (6.6)$$

Les trois hypothèses précédentes découlent d'une extrapolation directe de l'expression (6.5), cependant celles-ci sont redondantes. En effet le champ de vitesse est déterminé par l'équation de Stokes associée à une vitesse de bord qu'on note $\vec{u}_b$, c'est à dire

$$\begin{cases} \mu \Delta \vec{u} = \overrightarrow{\text{grad}}(P) & \text{dans } \Omega_l \\ \vec{u} = \vec{u}_b & \text{sur l'interface solide} \end{cases} \quad (6.7)$$

Maintenant on étudie les conséquences des hypothèses suivantes sur le système :

- On suppose ici que les interfaces extrêmes du lien sont parallèles et qu'il existe un segment orthogonal à celles-ci qui traverse le lien en y restant strictement à l'intérieur, il ne touche jamais les bords (Figure 6-1). Dans ces conditions l'axe des abscisses est parallèle à ce segment, les sections du lien sont toutes parallèles entre elles et possèdent la même normale qui est le vecteur unité de l'axe des abscisses $e_x = (1,0,0) = \vec{n}$. Donc $n^y = n^z = 0$ et la relation (6.6) est automatiquement vérifiée. À noter que ce type de lien n'est pas tortueux. Si c'est le cas on suppose en première approximation que le lien est décrit par un lien comme dans la Figure 6-1 mais de plus grande longueur. On peut noter qu'il est possible d'introduire des longueurs effectives qui ne sont pas nécessairement les distances entre les pores qui connectent ces liens.
- L'hypothèse de nullité du gradient dans les directions transverses au champs de vitesse, ou $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$, implique que $\Delta u^y = \Delta u^z = 0$ c'est-à-dire que les vitesses u^y et u^z sont des fonctions harmoniques sur le domaine $S(x)$ pour tout $x \in [0, l]$. Si pour tout $x \in [0, l]$, les fonctions u_b^y et u_b^z sont prolongeables sur $S(x)$ de manière harmonique (c'est la cas pour les constantes), en notant ces fonction $\widetilde{u}_b^y$ et $\widetilde{u}_b^z$, on a par linéarité u^y et u^z qui vérifient

$$\text{pour } x \in [0, l] \begin{cases} \Delta(u^y - \widetilde{u}_b^y) = 0 & \text{à l'intérieur de } S(x) \\ \Delta(u^z - \widetilde{u}_b^z) = 0 & \text{à l'intérieur de } S(x) \\ u^y - \widetilde{u}_b^y = 0 & \text{sur le bord de } S(x) \\ u^z - \widetilde{u}_b^z = 0 & \text{sur le bord de } S(x) \end{cases} \quad (6.8)$$

Donc finalement en intégrant ces expressions sur les sections du lien on obtient

$$u^y = \widetilde{u}_b^y \text{ et } u^z = \widetilde{u}_b^z \text{ sur } S(x) \text{ avec } x \in [0, l] \quad (6.9)$$

Inversement si pour tout $x \in [0, l]$, les fonctions u^y et u^z sont harmoniques alors $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$. En bref il y a équivalence entre l'harmonicité du champ de vitesse transversal et la nullité du gradient de pression dans ces directions entraînant que le gradient de pression ne dépend que de la direction longitudinale du lien.

- L'expression (6.3) implique que le gradient de pression s'exprime en fonction de la différence de pression entre les extrémités du lien donc en se servant de l'hypothèse précédente, la pression ne dépend que de l'abscisse et

$$\frac{dP}{dx}(x) = \frac{P_{am} - P_{av}}{l} \quad (6.10)$$

Finalement des formes de lien admissibles sont celles dont le champ de vitesses associé vérifie :

$$pour\ x \in [0, l] \left\{ \begin{array}{l} u^x(x, y, z) = \frac{1}{\mu} \frac{P_{am} - P_{av}}{l} S_{eq}(x, y, z) \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\int_{S(x)} S_{eq} \right) = 0 \\ \Delta u^y = \Delta u^z = 0 \text{ sur } S(x) \end{array} \right. \quad (6.11)$$

Et la conductance hydraulique du lien g est

$$g = \frac{1}{\mu l} \int_{S(x)} S_{eq} \quad (6.12)$$

En particulier si le lien est un cylindre généralisé, c'est-à-dire un lien de section constante mais quelconque, la vitesse u^x suivant l'axe du lien est indépendante de l'abscisse, par invariance par translation, donc S_{eq} ne dépend plus de l'abscisse et le système (6.11) devient simplement:

$$pour\ x \in [0, l] \left\{ \begin{array}{l} u^x(y, z) = \frac{1}{\mu} \frac{P_{am} - P_{av}}{l} S_{eq}(y, z) \text{ sur } S(x) \\ \Delta u^y(y, z) = \Delta u^z(y, z) = 0 \end{array} \right. \quad (6.13)$$

Donc une condition suffisante pour appliquer la formulation du type (6.3) est que le lien soit un cylindre généralisé.

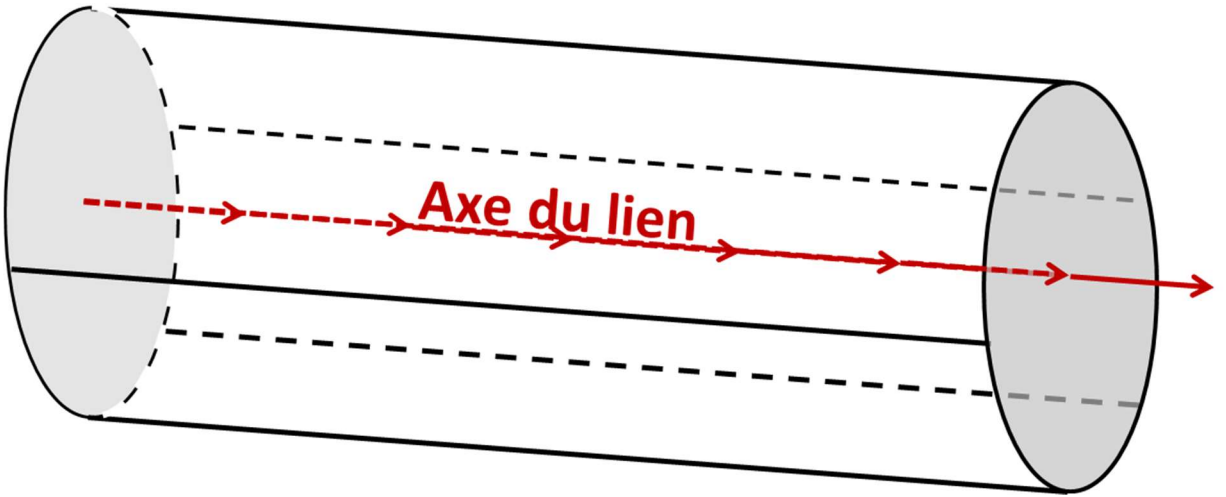


Figure 6-1 : Représentation d'un lien cylindrique et son axe central

Par ailleurs la forme des pores n'intervient pas dans la détermination de l'écoulement. En effet on a supposé que la pression était constante au sein de ces derniers, par conséquent le gradient de pression y est nul impliquant qu'il n'y a pas d'écoulement. Les pores peuvent donc être de formes quelconques

II Analyse des étapes de modélisation du transport

Le but de cette partie est d'étendre les étapes de modélisation du chapitre 5 à d'autres formes de liens et de pores, et si possible de coupler le transport avec d'autres processus et en particulier les phénomènes réactifs. On s'attachera à étudier la forme mathématique que doivent remplir ces nouveaux phénomènes afin que la stratégie adoptée au chapitre 5 reste valable. Cela permettra de la prendre en compte sans alourdir le calcul et plus précisément on considèrera simplement l'ajout de phénomènes réactifs ne nécessitant pas d'effectuer des calculs supplémentaires trop lourds. Dans cette optique on discute chacune des hypothèses faites lors des étapes de calculs afin d'établir le champ le plus large de leur application. Avant de commencer on rappelle les hypothèses à l'origine du modèle de transport :

- (H1) : Les liens et les pores sont respectivement de forme cylindrique et sphérique.
- (H2) : Les pores sont des mélangeurs parfaits
- (H3) : Le modèle de transport de masse dans les liens est une équation de transport convectif-dispersif unidimensionnelle dont le flux effectif est donné par (5.4) :

$$J_l(t, x) = U_l C_l(t, x) - D_l \frac{\partial C_l}{\partial x}(t, x) \quad \forall (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times [0, l] \quad (6.14)$$

Où U_l , D_l et C_l sont respectivement la vitesse moyenne, le coefficient de dispersion de Taylor-Aris et la concentration sur chaque section du lien noté l .

Dans un premier temps on s'intéresse uniquement à l'étude des hypothèses (H1), (H2) et (H3), puis dans un second temps on tentera de compléter le modèle de transport avec des termes de réactivité.

II.1 Analyse des hypothèses (H1), (H2) et (H3)

Dans le modèle de transport sur réseau pores, la forme sphérique des pores n'intervient ni dans le résultat final, ni dans le déroulement des étapes de modélisation. Donc, *à posteriori*, on se rend compte que les pores peuvent être de forme quelconque car seul le volume de ceux-ci est nécessaire au calcul de la concentration dans les pores. En fait c'est l'hypothèse (H2) qui est à l'origine de cette indépendance par rapport à la forme des pores du modèle. En effet elle permet d'affirmer que la concentration dans les pores y est à tout moment uniforme ; et en particulier la valeur de la concentration aux interfaces pore-lien d'un pore sont égaux et valent la concentration moyenne dans le pore. On rappelle que cette hypothèse permet de raccorder le transport dans les liens à celui dans les pores. C'est donc une hypothèse importante de modélisation et sa validité est susceptible d'être mise en défaut lorsque le volume des pores est grand. Si l'on souhaite avoir un modèle qui tient compte de la forme des pores, (H2) doit être éliminée et on doit être capable d'exprimer la concentration aux interfaces pore-lien en fonction des grandeurs définies à l'échelle des éléments du réseau, i.e volume, section, surface, débit volumique, concentration moyenne, autrement dit des grandeurs effectives résumant l'aspect de chaque élément ou du processus s'y déroulant. Par exemple, Algive et al. (2010) ont exprimé le profil de concentration dans un pore sphérique, pour tenir compte du gradient de concentration aux interfaces solides. À noter que si on n'est pas capable d'exprimer la concentration aux interfaces pore-lien en fonction de la concentration moyenne dans le pore, alors chacune d'entre elles sont potentiellement des inconnues du système : elles sont au nombre de $2 \times N_{lien}$ ce qui est considérablement plus grand que N_{pore} , soit le nombre d'inconnues du modèle de transport (5.91). En outre dans ce cas le seul moyen de suivre l'évolution de la masse

dans les pores serait de résoudre numériquement ou analytiquement (peu probable !) l'équation de transport au sein des pores.

Par ailleurs la forme cylindrique des liens va de pair avec la dispersion de Taylor-Aris qui stipule que dans ce cas le transport de masse est régi par une équation de transport convectif-diffusif de flux (5.4) où le coefficient de dispersion vaut $D_l = D_m + \frac{U_l^2 r_l^2}{48 D_m}$. Cependant d'après Ramirez et al. (2006) ce type de flux s'étend à tous les cylindres généralisés, c'est-à-dire les liens de section constante, pour lesquels la vitesse effective et la dispersion effective sont données par les formules suivantes :

$$U_l = \frac{1}{|S|} \int_S u^x(y, z) dydz$$

$$D_l = D_m + D_m \frac{1}{|S|} \int_S \nabla_{y,z} h(y, z) \cdot \nabla_{y,z} h(y, z) dydz$$
(6.15)

où $\nabla_{y,z}$ est le gradient suivant les directions y et z , $|S|$ est l'aire de la section du lien, u^x est la composante longitudinale de la vitesse et h est la solution du système

$$\begin{cases} \nabla_{y,z} \cdot (D_m \nabla_{y,z} h(y, z)) = u^x(y, z) - U_l & \text{dans } S \\ D_m \nabla_{y,z} h(y, z) \cdot \vec{n}_{y,z} = 0 & \text{sur le bord de } S \end{cases}$$
(6.16)

($\vec{n}_{y,z}$ est la normale au bord de la section). Il s'ensuit que (H3) est automatiquement vérifiée dès que le lien est un cylindre généralisé.

Les paragraphes précédents indiquent que les deux hypothèses nécessaires, pour appliquer les étapes d'établissement du modèle de transport sur réseau pores, sont :

- (H1') : Les liens sont des cylindres généralisés, i.e de section constante
- (H2') : Il existe une relation entre la concentration moyenne dans le pore et celle sur ses interfaces pore-lien. En particulier c'est une relation d'égalité si les pores sont des mélangeurs parfaits (répartition uniforme)

II.2 Transport réactif

Les aspects réactifs qui interviennent dans le transport sont des phénomènes locaux qui ont lieu dans les milieux poreux au niveau de l'interface solide uniquement s'il n'y a qu'une espèce, et au sein du fluide s'il y a plusieurs espèces dissoutes.

Modélisation Microscopique

De manière générique on rappelle que le transport réactif d'une espèce aqueuse est modélisé à l'échelle microscopique par l'équation de convection-diffusion-réaction suivante

$$\text{pour } 1 \leq i \leq N_e, \begin{cases} \frac{\partial c^i}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u} c^i) = \nabla \cdot (D_m^i \nabla c^i) + R_f^i(c) & \text{dans le fluide} \\ (\vec{u} c^i - D^i \nabla c^i) \cdot \vec{n} = R_s^i(c) & \text{sur l'interface solide} \end{cases}$$
(6.17)

Où N_e est le nombre d'espèces dans le système, $c = (c^i)_{1 \leq i \leq N_e}$ est le vecteur contenant les concentrations de toutes les espèces aqueuses, R_f^i et R_s^i sont respectivement la vitesse de réaction volumique associée aux espèces aqueuses et la vitesse de réaction surfacique associée aux espèces solides. Les expressions de R_f^i et R_s^i peuvent être tout à fait générales. Il faut alors faire appel à des méthodes numériques adaptées pour les prendre en compte. Cependant on se focalise sur des expressions des vitesses de réaction permettant d'appliquer avec un minimum d'effort les étapes de modélisation du chapitre précédent. Le développement suivant suppose les hypothèses (H1') et (H2')

La première étape consiste à écrire le bilan de masse sur chaque pore. Pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ l'équation de conservation de masse sur chaque pore (3.6) s'écrit comme suit

$$p \in \mathcal{P}, \frac{dM_p^i}{dt} = - \sum_{p' \sim p} Q_p^{ip'} + R_p^i \quad (6.18)$$

où M_p^i est la masse totale de l'espèce i dans le pore p , c'est-à-dire qu'elle est la somme de celle contenu dans le fluide $M_p^{i|f}$ et de celle déposée sur l'interface solide du pore $M_p^{i|b}$; $Q_p^{ip'}$ est le débit de masse, algébrique, de l'espèce i aux interfaces du pore p en provenance du pore p' ; et R_p^i est la vitesse de réaction de l'espèce i dans le pore p . Comme pour le modèle de transport on souhaite établir un modèle de transport réactif dépendant uniquement de la concentration moyenne de l'espèce i dans les pores; on note $\overline{C_p^i}$ sa concentration moyenne. Pour cela on doit exprimer les débits de masses $Q_p^{ip'}$ et M_p^i en fonction de ces dernières :

- D'après ce qui précède on a $M_p^i = M_p^{i|f} + M_p^{i|b}$ et on sait que $M_p^{i|f} = V_p \overline{C_p^i}$. Ensuite le terme $M_p^{i|b}$ est associé au flux de masse vers la surface du pore, en effet ce dernier est $\frac{dM_p^{i|b}}{dt}$. Dans le cas où on est capable de calculer la répartition de la concentration dans les pores, on a accès à un gradient de concentration au sein du pore, par conséquent ce terme peut être évalué comme une vitesse de réaction et s'intègre à R_p^i . Dans le cas où les pores sont des mélangeurs parfaits, la concentration dans les pores y est considérée uniforme. Il convient donc d'évaluer ce gradient. Pour cela on suppose que le flux de soluté à la surface s'adapte de manière à ce que la relation

$$M_p^{i|b} = K_p^{i|b}(M_p^{i|f}) \quad (6.19)$$

soit toujours valable. La fonction $K_p^{i|b}$ est analytique, i.e elle se présente sous la forme d'une série finie ou infinie, et vérifie $K_p^{i|b}(0) = 0$. Cette modélisation correspond à une adsorption instantanée sur l'interface solide du pore et le bilan de masse sur chaque pore s'écrit

$$p \in \mathcal{P}, \quad V_p \frac{d\overline{C_p^i}}{dt} + \frac{dK_p^{i|b}(V_p \overline{C_p^i})}{dt} = - \sum_{p' \sim p} Q_p^{ip'} + R_p^i \quad (6.20)$$

- L'expression des débits de masse $Q_p^{i p'}$ est l'objet de la seconde étape qui est explicitée dans les développements suivants.

La seconde étape consiste à trouver le modèle de transport de masse dans les liens section par section afin d'exprimer les débits de masses $Q_p^{i p'}$ en fonction des concentrations moyennes dans les pores. On se place dans le lien d'indice l ; on note respectivement C_l^i et $c_l^{i|b}$ la concentration moyenne de l'espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ dissoute sur chacune la section du lien l et sur son bord ; on a $C_l^i(t, x) = \frac{1}{|S|} \iint_S c^i(t, x, y, z) dydz$. Ainsi en intégrant sur la section du lien (6.17) , la concentration moyenne de l'espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ vérifie l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_l^i}{\partial t} + \frac{1}{|S|} \iint_S u^x \frac{\partial c^i}{\partial x} = D_m^i \frac{\partial^2 C_l^i}{\partial x^2} + \frac{1}{|S|} \iint_S R_f^i(c) - \frac{1}{|S|} \iint_{\partial S} R_s^i(c) \quad (6.21)$$

L'équation (6.21) tient compte de l'hypothèse (H1') qui permet d'affirmer que la normale dans (6.17) est toujours dans le plan défini par la section, i.e $\vec{n} = (0, n^y, n^z)$, donc par application de la formule de Green sur le flux de masse sur la section, il apparaît le terme $\iint_{\partial S} R_s^i(c)$ qui est un terme de flux de masse sur l'interface. Ce dernier s'exprime aussi en fonction de la masse de l'espèce i , présente sur le bord, par

$$|\partial S| \frac{\partial c^{i|b}}{\partial t} = \iint_{\partial S} R_s^i(c) \quad (6.22)$$

Où $c^{i|b}$ est la concentration moyenne de l'espèce i sur le bord de la section et $|\partial S|$ la longueur de son périmètre. Ensuite on cherche à exprimer l'équation (6.21) uniquement en fonction de C_l^i , soit la concentration moyenne dissoute sur les sections du lien. Pour cela on fait l'hypothèse que les termes réactifs du membre de droite peuvent s'exprimer en fonction des concentrations moyennes des espèces dissoutes sur chaque section, c'est-à-dire

$$\frac{1}{|S|} \iint_S R_f^i(c) + \frac{1}{|S|} \iint_{\partial S} R_s^i(c) = R^i(C_l) \quad (6.23)$$

où $C_l = (C_l^i)_{1 \leq i \leq N_e}$. En particulier si la concentration est uniforme sur chaque section et sur son bord ou que les vitesses de réaction R_f^i et R_s^i sont du premier ordre alors

$$R_f^i(C_l) + \frac{|\partial S|}{|S|} R_s^i(c_l^{i|b}) = R^i(C_l) \quad (6.24)$$

où $c_l^{i|b} = (c_l^{i|b})_{1 \leq i \leq N_e}$. Ensuite s'il existe une fonction F tel que $c_l^{i|b} = F(C_l)$ alors la vitesse de réaction sur chacune des sections est

$$R_f^i(C_l) + \frac{|\partial S|}{|S|} R_s^i(F(C_l)) = R^i(C_l) \quad (6.25)$$

Un autre cas particulier est celui de l'adsorption instantanée sur l'interface solide du lien. En effet le flux de soluté vers celle-ci dépend du gradient de concentration dans les sections. Or dans cette approche seule la valeur moyenne de la concentration est fournie, par conséquent il convient d'évaluer ce gradient. Ce flux est donné par la condition de bord de (6.17) mais aussi par (6.22) ; dans le cas de l'adsorption instantanée on suppose que celui-ci s'adapte de sorte qu'à chaque instant on ait la relation

$$c_l^{i|b} = K_l^{i|b}(C_l^i) \quad (6.26)$$

où $K_l^{i|b}$ est une fonction analytique nulle en zéro. Ainsi on peut définir la vitesse réaction R^i ne dépendant que de R_f^i et R_s^i qui est évaluée indirectement à l'aide de (6.22) et (6.24), soit

$$\begin{aligned} \frac{1}{|S|} \iint_S R_f^i(c) &= R^i(C_l) \\ \frac{1}{|S|} \iint_{\partial S} R_s^i(c) &= \frac{|\partial S|}{|S|} \frac{\partial c^{i|b}}{\partial t} = \frac{|\partial S|}{|S|} \frac{\partial K_l^{i|b}(C_l^i)}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.27)$$

En outre l'hypothèse (H1') permet d'exprimer le flux de masse moyen sur la section S à l'aide du flux de Taylor-Aris généralisé. Ainsi on a

$$\text{pour } 1 \leq i \leq N_e, \quad \frac{1}{|S|} \iint_S u^x \frac{\partial c^i}{\partial x} - D_m^i \frac{\partial^2 C_l^i}{\partial x^2} = U_l C_l^i - D_l^i \frac{\partial C_l^i}{\partial x} \quad (6.28)$$

où on retrouve U_l et D_l^i qui sont respectivement la vitesse débitante et la dispersion au sein du lien de l'espèce i calculées à l'aide des formules (6.15) et (6.16). On déduit de ces suppositions qu'une formulation générale du modèle de transport-réactif dans le lien s'écrit

$$\text{pour } 1 \leq i \leq N_e, \quad \begin{cases} \frac{\partial C_l^i}{\partial t} + \frac{\partial K_l^{i|b}(C_l^i)}{\partial t} + U_l \frac{\partial C_l^i}{\partial x} - D_l^i \frac{\partial^2 C_l^i}{\partial x^2} = R^i(C_l) & \text{pour } x \in]0, l[\\ C_l^i(t, 0) = C_l^{i|am}(t) \\ C_l^i(t, l) = C_l^{i|av}(t) \\ C_l^i(0, x) = C_l^{i|0}(x) \end{cases} \quad (6.29)$$

Où $K_l^{i|b}$ et R^i représentent respectivement les réactions d'adsorptions instantanées avec l'interface solide et les vitesses de réactions des réactions cinétiques. On rappelle que dans le cas où le gradient de concentration est évaluable sur les sections du lien, le flux de masse à l'interface solide du lien se calcule et s'intègre à la vitesse de réaction R^i , puis on élimine la dépendance à la fonction $K_l^{i|b}$ en l'annulant.

Etapes de modélisation sur réseau de pores issues du chapitre 5

On détermine la forme des termes réactifs dans les liens de sorte que les étapes de calcul du chapitre cinq s'appliquent. On rappelle qu'on a déterminé, à partir du modèle de transport dans le lien, le débit de masse aux extrémités du lien. Cette résolution passe par la transformation de Laplace du système de transport ; celle-ci est efficace lorsque les termes liés aux inconnues du système sont

linéaires. Par conséquent pour que le système (6.29) respecte cette condition il faut que les fonctions $K_l^{i|b}$ et R^i dépendent linéairement de C_l^i . Ainsi pour chaque espèce i , il existe deux constantes $K_l^{i|b}$ et R^{ii} , appelées respectivement coefficient de partition et temps de dégradation (ou création suivant son signe), telles que $K_l^{i|b}(C_l^i) = K_l^{i|b} C_l^i$ et $R^i(C_l) = R^{ii} C_l^i + R_{aq}^i(C_l)$ où R_{aq}^i correspondent aux vitesses de réaction associées aux transformations chimiques dues aux autres espèces dissoutes dans lesquelles l'espèce i en est uniquement le produit. Ainsi le système (6.29) se réécrit de la manière suivante : pour $1 \leq i \leq N_e$,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left((1 + K_l^{i|b}) \frac{\partial C_l^i}{\partial t} + U_l \frac{\partial C_l^i}{\partial x} - D_l^i \frac{\partial^2 C_l^i}{\partial x^2} = R^{ii} C_l^i + R_{aq}^i(C_l) \right. \\ \quad C_l^i(t, 0) = C_l^{i|am}(t) \\ \quad C_l^i(t, l) = C_l^{i|av}(t) \\ \quad C_l^i(0, x) = C_l^{i|0}(x) \end{array} \right. \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (6.30)$$

ou de manière matricielle

$$\left\{ \begin{array}{l} \left((I + K_l^{i|b}) \frac{\partial C_l}{\partial t} + U_l I \frac{\partial C_l}{\partial x} - D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} = R C_l + R_{aq}(C_l) \right. \\ \quad C_l(t, 0) = C_l^{am}(t) \\ \quad C_l(t, l) = C_l^{av}(t) \\ \quad C_l(0, x) = C_l^{i|0}(x) \end{array} \right. \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (6.31)$$

où I est la matrice identité de taille $N_e \times N_e$, $K_l^{i|b}$ est la matrice de taille $N_e \times N_e$ diagonale représentant une adsorption linéaire instantanée à l'interface solide, D_l est la matrice de taille $N_e \times N_e$ diagonale où chacun de ses coefficients est la dispersion de l'espèce dans le lien, R est la matrice de taille $N_e \times N_e$ diagonale représentant la vitesse de dégradation de chaque espèce dissoute et R_{aq} est la fonction de $\mathbb{R}^{N_e} \rightarrow \mathbb{R}^{N_e}$ définissant les vitesses de réaction des transformations chimiques associés aux espèces dissoutes. Maintenant qu'on est arrivé au système voulu, on applique la transformation de Laplace à (6.30) pour obtenir, après réarrangement des termes, le système

$$\text{pour } 1 \leq i \leq N_e, \left\{ \begin{array}{l} \left(\left((1 + K_l^{i|b}) s - R^{ii} \right) \widehat{C}_l^i + U_l \frac{\partial \widehat{C}_l^i}{\partial x} - D_l^i \frac{\partial^2 \widehat{C}_l^i}{\partial x^2} = \widehat{f}^i \right. \\ \quad \widehat{C}_l^i(s, 0) = \widehat{C}_l^{i|am}(s) \\ \quad \widehat{C}_l^i(s, l) = \widehat{C}_l^{i|av}(s) \end{array} \right. \quad \text{pour } x \in]0, l[\quad (6.32)$$

Où $\widehat{f}^i(s, x) = R_{aq}^i(\widehat{C}_l)(s, x) + C_l^{i|0}(x)$. On précise que généralement $R_{aq}^i(\widehat{C}_l)$ est différent de $R_{aq}^i(\widehat{C}_l)$, l'égalité à lieu si la fonction R_{aq} est linéaire. Ici le facteur $\left((1 + K_l^{i|b}) s - R^{ii} \right)$ et la fonction $\widehat{f}$ jouent respectivement le rôle de la variable s de la fonction C_l^0 dans le système (5.46). Donc par analogie la solution analytique de (6.32) est donnée immédiatement par (5.53) et l'expression du débit de masse à travers chaque section du lien et en particulier celles en amont et en aval sont respectivement déterminées par (5.57) et (5.58) ; où pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ les racines du trinôme caractéristiques de l'équation de transport sont

$$\begin{aligned}
r^{i+} &= \frac{U_l + \sqrt{U_l^2 - 4D_l^i R^{ii} + 4D_l^i (1 + K_l^{i|b})} s}{2D_l^i} \\
r^{i-} &= \frac{U_l - \sqrt{U_l^2 - 4D_l^i R^{ii} + 4D_l^i (1 + K_l^{i|b})} s}{2D_l^i}
\end{aligned} \tag{6.33}$$

à partir desquelles on définit

$$\Delta_l^i(s) = \frac{\sqrt{U_l^2 - 4D_l^i R^{ii} + 4D_l^i (1 + K_l^{i|b})} s}{2D_l^i} \tag{6.34}$$

Le chapitre 5 montre que le transfert de masse au sein des liens est intégralement régit par ces racines et en particulier par la fonction Δ_l^i qui intervient dans la détermination des pôles de l'expression (dans le domaine de Laplace) des débits de masse aux interfaces du lien. Plus précisément on a vu qu'elles se réécrivent de sorte qu'elles fassent apparaître explicitement le nombre de Péclet Pe_l^i , qui devient ici un nombre de Péclet apparent Pe_l^{ai} dépendant du Péclet Pe_l^i et du nombre de Damköhler $Da_{l_l}^i = |R^{ii}| \frac{2l}{U_l}$. On a

$$\frac{Pe_l^{ai}}{2} = \frac{\sqrt{U_l^2 - 4D_l^i R^{ii}}}{2D_l^i} l = \frac{Pe_l^i}{2} \sqrt{1 - \frac{Da_{l_l}^i}{\frac{Pe_l^i}{2}}} \tag{6.35}$$

Avant de présenter cette réécriture, il est nécessaire de comprendre les termes qui sont manipulés, notamment ceux du numérateur de la fonction Δ_l^i dont le sens n'est pas évident. En effet R^{ii} et $K_l^{i|b}$ sont des constantes respectivement homogène à une fréquence et à un paramètre sans dimension donc $D_l^i R^{ii}$ à la dimension d'une vitesse au carré et $D_l^i (1 + K_l^{i|b})$ celle d'une dispersion, par conséquent on peut définir pour chaque espèce une vitesse $\overline{U}_l^i = \sqrt{U_l^2 - 4D_l^i R^{ii}}$ et un coefficient de dispersion $\overline{D}_l^i = D_l^i (1 + K_l^{i|b})$ apparent intégrant les phénomènes réactifs qui décrivent le véritable transport de l'espèce dans le lien. On remarque que l'expression sous le radical de $\overline{U}_l^i$ est négative lorsque $\frac{U_l^2}{4D_l^i} < R^{ii}$, ce qui conduit à une vitesse complexe. De manière équivalente en multipliant par le temps de convection effectif $t_l^{c-eff} = \frac{2l}{U_l}$ (on a vu dans le chapitre 5 que la vitesse effective de transport convectif entre deux pores est $\frac{U_l}{2}$) cette condition se réduit à

$$\frac{Pe_l^i}{2} < |R^{ii}| t_l^{c-eff} = Da_{l_l}^i \tag{6.36}$$

Ici $Da_{l_l}^i$ représente le nombre de Damköhler pour une réaction du premier ordre, celui-ci compare la vitesse de réaction avec la vitesse de l'apport de masse de soluté par convection. En termes de physique, cette condition peut survenir si la constante de temps R^{ii} est strictement positive c'est-à-dire lorsqu'il existe un processus externe aux réactions chimiques qui, à chaque instant pendant le

transport, crée de la masse de l'espèce i plus rapidement que celle-ci ne s'évacue par convection. Par exemple un tel processus pourrait avoir lieu si l'interface solide se dissout au contact du fluide. Les autres cas $R^{ii} = 0$ et $R^{ii} < 0$ correspondent à une espèce qui respectivement se conserve et se dégrade par adsorption cinétique du premier ordre. Dans la mesure où l'étude du cas $\overline{U}_l^i < 0$ conduirait à des développements bien trop grands, on choisit de simplement traiter ces deux derniers cas. Ainsi l'expression sous le radical de $\overline{U}_l^i$ est toujours positive ce qui en fait bien la vitesse apparente de l'espèce i dans le lien. Finalement, comme dans le chapitre 5, en factorisant par $\overline{U}_l^i$ on

définit la fonction $\tilde{\Delta}_l^i(s) = \sqrt{1 + \frac{4D_l^i}{\overline{U}_l^i} s}$ afin d'exprimer les débits de masse aux interfaces amont et

aval du lien en fonction du Péclet apparent $Pe_l^{ai} = \frac{\overline{U}_l^i l}{2D_l^i}$ et du Péclet $Pe_l^i = \frac{U_l l}{2D_l^i}$. On a donc les expressions des débits de masse analogues à celle de (5.62) qui s'écrivent de la manière suivante

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_l^{i|am}(s) &= \frac{q_l^v}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\Delta}_l^i ch\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} \right) \widehat{C}_l^{i|am}(s) - \frac{q_l^v}{2} e^{-\frac{Pe_l^i}{2}} \frac{\tilde{\Delta}_l^i}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} \widehat{C}_l^{i|av}(s) \\ &\quad - \frac{\int_0^1 \widehat{f}^i(s, l\xi) e^{-\frac{Pe_l^i}{2}\xi} sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i(1-\xi)\right) d\xi}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} l \times S_l \\ \widehat{Q}_l^{i|av}(s) &= \frac{q_l^v}{2} e^{\frac{Pe_l^i}{2}} \frac{\tilde{\Delta}_l^i}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} \widehat{C}_l^{i|am}(s) + \frac{q_l^v}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\Delta}_l^i ch\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} \right) \widehat{C}_l^{i|av}(s) \\ &\quad + \frac{\int_0^1 \widehat{f}^i(s, l\xi) e^{\frac{Pe_l^i}{2}(1-\xi)} sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i \xi\right) d\xi}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} \tilde{\Delta}_l^i\right)} l \times S_l \end{aligned} \quad (6.37)$$

Il s'ensuit que le modèle de transport réactif dans le réseau de pores résulte de l'application de l'équation (3.6) dans laquelle les débits sont ceux définis précédemment et les termes de réaction au sein des pores sont représentés par les fonctions R_p , pour $p \in \mathcal{P}$, dont chaque composante R_p^i est la vitesse de réaction associée à la production de l'espèce i , et qui dépendent de la concentration moyenne de chaque espèce dans le pore $\overline{C}_p$. Donc dans le domaine de Laplace celui-ci s'écrit de la manière suivante : pour chaque espèce $i \in \{0, \dots, N_e\}$

$$\begin{aligned}
V_p \widehat{C}_p^l(s) + K_p^{l|b} (\widehat{V_p C_p^l})(s) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widehat{\Delta_{p'p}^l}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l}\right)} \widehat{C}_{p'}^l(s) \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{\widehat{\Delta_{pp'}^l}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l}\right)} \widehat{C}_{p'}^l(s) \\
& - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \frac{\widehat{\Delta_{p'p}^l} ch\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l}\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l}\right)} \widehat{C}_p^l(s) \\
& + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2 \times s} \widehat{C}_p^l(s) + \frac{1}{s} (\widehat{R_p^l})^l + \frac{1}{s} R_p^l (\widehat{C_p})(s) + \widehat{M_p^{in}}^l(s)
\end{aligned} \tag{6.38}$$

Où R_p^l est la vitesse de réaction effective des espèces dissoutes lors de leur transport à travers les liens adjacents au pore p ; chacune de ses composantes est associée à une vitesse de réaction effective d'une espèce et elle s'exprime comme suit dans le domaine de Laplace

$$\begin{aligned}
(\widehat{R_p^l})^i = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 R_{aq}^l(\widehat{C_{p'p}})(s, l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}(1-\xi)} \frac{sh\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l} \xi\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l}\right)} d\xi l_{p'p} \times S_{p'p} \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 R_{aq}^l(\widehat{C_{pp'}})(s, l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\xi} \frac{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l} (1-\xi)\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l}\right)} d\xi l_{pp'} \times S_{pp'}
\end{aligned} \tag{6.39}$$

Où $i \in \{0, \dots, N_e\}$ est l'indice de l'espèce considéré. On précise que chaque composante du vecteur $C_{p'p}$ (resp. $C_{pp'}$) est le profil de concentration d'une espèce dissoute dans le lien adjacent aux pores p et p' tel que le pore p' (resp. p) soit en amont. D'autre part, le système (6.38) fait apparaître le terme $\widehat{M_p^{in}}^l$ qui est la transformation de Laplace du terme M_p^{in} lié à la masse initialement présente de l'espèce i dans le pore p et ses liens adjacents. Par analogie, celui-ci se déduit de (5.71) et s'écrit dans le cas de ce transport réactif de la manière suivante : pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$,

$$\begin{aligned}
\widehat{M_p^{in}}^l(s) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\int_0^1 C_{p'p}^{i|0}(l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}(1-\xi)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{p'p}^l} \xi\right) d\xi}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l}\right)} l_{p'p} S_{p'p} \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\int_0^1 C_{pp'}^{i|0}(l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\xi} sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l} (1-\xi)\right) d\xi}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \widehat{\Delta_{pp'}^l}\right)} l_{pp'} S_{pp'} + \frac{V_p \widehat{C_p^l}(0)}{s}
\end{aligned} \tag{6.40}$$

Où la fonction $C_{pp'}^{i|0}$ est le profil initial de concentration de l'espèce i dans le lien adjacent aux pores p et p' tel que le pore p soit en amont du lien.

Avant de poursuivre le raisonnement, on rappelle les notations issues du chapitre précédent intervenant dans ce système:

- $q_{pp'}^v$ est le débit volumique, par rapport au pore p , dans le lien adjacent aux pores p et p' . De plus on a la relation d'antisymétrie $q_{pp'}^v = -q_{p'p}^v$,
- q_p^{in} et q_p^{out} sont les débits volumiques totaux en entrée et en sortie du pore p : ils sont définis par

$$q_p^{in} = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{p'p}^v \quad \text{et} \quad q_p^{out} = \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} q_{pp'}^v + 2 \sum_{\substack{p > (ext) \\ p' \in \mathcal{P}}} q_p^v (ext) \quad (6.41)$$

Où la notation (ext) est un pore correspondant à l'extérieur du réseau.

Pour chaque pore p , le membre de droite du système (6.38) se décompose en un terme réactif qu'est $(\widehat{R_p^l})^i + R_p^l(\widehat{C_p})$, et un autre terme correspondant au transport. En effet ce dernier ne dépend pas des réactions des espèces entre-elles, seul le transport et la dégradation y interviennent (i.e $R^{ii} \leq 0$), et son expression est exactement celle du membre de droite du modèle (5.69) dans lequel on a substitué les coefficients $\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}$ et $\widetilde{\Delta^t}$ aux coefficients $\frac{Pe}{2}\widetilde{\Delta}$ et $\widetilde{\Delta}$. Par conséquent le modèle de transport dans le domaine temporel nécessite de calculer les transformations de Laplace inverse des trois termes équivalents et formellement identiques à ceux de (5.73)

$$\begin{aligned} \widehat{K^{i1}}(s) &= \frac{\widetilde{\Delta^t}(s)}{s \times sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}(s)\right)} \\ \widehat{K^{i2}}(s) &= \frac{\widetilde{\Delta^t} ch\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}(s)\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}(s)\right)} \\ \widehat{K^{in}}(s, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}(s) x^*\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\widetilde{\Delta^t}(s)\right)} \end{aligned} \quad (6.42)$$

Par conséquent leurs pôles se déduisent automatiquement de ceux de (5.73), et en se référant à (5.77) ces derniers s'expriment de la manière suivante :

$$Z^{i|T} = \{Z^0 = 0\} \cup \left\{ Z_n^i = -\frac{D^{i2}}{\widetilde{D^i} l^2} \left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2} \right)^2 \right) \middle| n \in \mathbb{N}^* \right\} \quad (6.43)$$

Finalement, le modèle de transport réactif dans le réseau de pores s'établit en calculant les transformations de Laplace inverse des termes de (5.69), dont les expressions génériques dans le cas du transport réactif sont données par (6.42). À l'aide de la décomposition en éléments simples de la fonction $z \in \mathbb{C} \rightarrow \frac{1}{sh(z)}$ ((5.81)) et du calcul des résidus des fonctions $\widetilde{K}^{ij}$ qui sont définies pour $j \in \{1, 2, in\}$ par $\widetilde{K}^{ij}(s, t) = \widehat{K}^{ij}(s)e^{st}$ avec $s \in \mathbb{C}$ et $t \in \mathbb{R}^+$ ((5.83)). En reprenant les calculs du paragraphe sur le calcul des transformations de Laplace inverse des termes de la sous-section IV.3 avec l'ensemble pôles $Z^{i|T}$ ((6.43)), il s'en déduit que les noyaux associés à ce modèle sont

$$\begin{aligned}
K^{i1}(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + \frac{4}{Pe^{ai}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n (Z_n^i - Z_0^i)}{Z_n^i} e^{Z_n^i t} \\
K^{i2}(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + \frac{4}{Pe^{ai}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(Z_n^i - Z_0^i)}{Z_n^i} e^{Z_n^i t} \\
K^{iin}(t, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\xi\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin(n\pi x^*) (Z_n^i - Z_0^i) (-1)^n}{Z_n^i \times n\pi} e^{Z_n^i t}
\end{aligned} \tag{6.44}$$

et celui-ci s'exprime dans le domaine temporel par le système d'équation suivant définie pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ dissoute :

$$\begin{aligned}
V_p \overline{C}_p^i(t) + K_p^{ilb} \left(V_p \overline{C}_p^i(t) \right) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{p'p}}{2}} \left(K^{i1}_{p'p} * \overline{C}_{p'}^i \right)(t) \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \left(K^{i1}_{p'p} * \overline{C}_{p'}^i \right)(t) \\
&- \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \left(K^{i2}_{p'p} * \overline{C}_{p'}^i \right)(t) \\
&+ \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2} \int_0^t \overline{C}_p^i(z) dz + \int_0^t (R_p^i)^i(z) dz + \int_0^t R_p^i(\overline{C}_p^i(z)) dz \\
&+ M_p^{in i}(t)
\end{aligned} \tag{6.45}$$

où pour chaque espèce i la masse créée à chaque instant lors du transport à travers les liens s'exprime par

$$\begin{aligned}
\int_0^t (R_p^l)^i(z) dz &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 \left(R_{aq}^i \left(\overline{C_{p'p}}(\cdot, l_{p'p}\xi) \right) *_t K_{p'p}^{iin}(\cdot, \xi) \right) (t) e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}(1-\xi)} dx^* l_{p'p} \times S_{p'p} \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 \left(R_{aq}^i \left(\overline{C_{p'p}}(\cdot, l_{p'p}\xi) \right) *_t K_{pp'}^{iin}(\cdot, 1-\xi) \right) (t) e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\xi} dx^* l_{pp'} \times S_{pp'}
\end{aligned} \tag{6.46}$$

Où l'opération $*_t$ désigne la convolution en temps. Par ailleurs le terme lié à la concentration de masse initiale de chaque espèce dans le réseau se présente sous la forme

$$\begin{aligned}
M_p^{in,i}(t) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^{i|0}(l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}(1-\xi)} K_{p'p}^{iin}(t, x^*) dx^* l_{p'p} S_{p'p} \\
&+ \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^{i|0}(l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\xi} K_{pp'}^{iin}(t, 1-x^*) dx^* l_{pp'} S_{pp'} + V_p \overline{C_p^i}(0)
\end{aligned} \tag{6.47}$$

L'analyse des étapes de modélisation du chapitre 5 a permis de déduire, après adaptation des hypothèses sur les aspects réactifs, le modèle de transport de réactif dans le réseau de pores (6.45). Il ne diffère formellement du modèle de transport (5.91) qu'à travers l'ajout des termes réactifs $\int_0^t (R_p^l)^i(z) dz$ et $\int_0^t R_p^i(\overline{C_p}(z)) dz$. Ces derniers rendent compte respectivement de la masse créée lors du transport à travers les liens de l'espèce considérée et de celle créée dans chaque pore. D'autre part, le choix de la forme de la vitesse de réaction dans les liens $R^i(C_l) = R^{ii}C_l^i + R_{aq}^i(C_l)$ permet d'exprimer analytiquement le profil de concentration dans les liens de chaque espèce en fonction des paramètres de transport et de réaction d'une part, et du profil de concentration des autres espèces dissoutes d'autre part. En outre ce cas met en évidence les paramètres de transport réactifs à travers les nombres $Z_n^i = -\frac{D^{i^2}}{D^i l^2} \left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2} \right)^2 \right)$ pour $n \in \mathbb{N}$ et $i \in \{1, \dots, N_e\}$ qu'on étudiera plus loin dans ce chapitre. Ensuite le cas où l'expression des vitesses de réaction est très générale se déduit du cas précédent en considérant que pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ $R^{ii} = 0$ et en remplaçant $R_{aq}^i(C_l)$ par $R^i(C_l)$. En général (6.32) conduit à une équation intégrale ce qui entraîne un couplage entre le système (6.45) et (6.32).

Finalement peu importe la forme du terme réactif dans les liens, on remarque que le terme R_p^l fait intervenir l'expression du profil de concentration dans les liens des espèces concernées. Par conséquent si l'on souhaite avoir un modèle de transport-réactif dans le réseau décrit uniquement par l'évolution de la concentration dans les pores ; il est nécessaire d'adapter les hypothèses sur les phénomènes chimiques réactifs afin d'exprimer analytiquement le profil de concentration dans les liens en fonction des paramètres de transport réactifs, de la concentration aux extrémités du lien et de la concentration initiale. Clairement (6.46) montre que le moyen le plus simple pour obtenir une telle représentation est de considérer que $R_{aq}^i(C_l) = 0$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réaction dans les liens entre les espèces dissoutes, d'où $R^i(C_l) = R^{ii}C_l^i$ et $R_p^l = 0$. Cette hypothèse purement mathématique mérite quelques éclaircissements sur les implications qu'elle provoque sur le

processus de transport réactif. Tout d'abord il est curieux de pouvoir considérer des expressions des vitesses de réaction différentes dans les pores et dans les liens, car celles-ci émanent du même processus réactif à l'échelle microscopique. Donc forcément cette différenciation provient d'un procédé de moyennisation et/ou d'approximation qui permet de réécrire le terme réactif dans les liens en tenant compte du régime et des paramètres de transport (les temps de dispersion, de convection et de relaxation). Notamment l'hypothèse de non réaction dans les liens est le cas idéal de celle supposant que la vitesse de réaction y est négligeable devant la vitesse de transit des espèces dans les liens : c'est-à-dire que le nombre de Damköhler Da_l associé à chacune de ces réactions vérifie $Da_l \ll 1$. Sa validité dépend de l'écoulement, de la géométrie des liens et des espèces considérées à travers le flux convectif, le flux dispersif et les vitesses de réactions : on remarque que plus la longueur des liens est petite plus la vitesse de transit est grande impliquant que cette hypothèse devient de plus en plus pertinente. Cette forte dépendance à ces quantités qui sont des entrées du modèle est un inconvénient, mais on n'est pas capable pour le moment de remplacer cette hypothèse par une autre rendant le modèle plus général. En attendant, on peut toujours examiner les implications, en termes de modèle, de sa supposition. En effet le fait qu'il ne peut y avoir de réaction au sein des liens entraîne que ces derniers propagent uniquement la masse dans le réseau tandis que les pores jouent le rôle de réacteurs chimiques ; ainsi le couplage des processus de transport et de réaction est assuré par l'agencement topologique des éléments du réseau. Quelque part, on observe un changement de point de vue permettant de voir le transport réactif comme un processus géométrique défini par la topologie du réseau. Cette dernière analyse conclue ce paragraphe concernant la détermination des hypothèses sur le modèle de réaction permettant d'adapter au transport réactif, modélisé à l'échelle microscopique par (6.30), les étapes de modélisation du transport développées au chapitre 5.

Conclusion

Finalement les hypothèses de modélisation des réactions chimiques, induites par les étapes de calcul du chapitre 5, se résument en l'assertion suivante :

- (HR) : Les seuls processus réactifs qui ont lieu dans les liens sont l'absorption sur l'interface solide et la dégradation des espèces. Ces réactions sont supposées au plus du premier ordre. Toutes les autres réactions vérifient $Da_l \ll 1$.

II.3 Récapitulatif des hypothèses de transport

Cette partie concernant l'analyse des étapes de modélisation, a permis d'élargir le domaine d'application du modèle de transport à différentes géométries de liens et de pores, et au transport réactif. Il ressort des sous-parties précédentes que le modèle de transport, bien qu'établi à partir des hypothèses (H1), (H2) et (H3), reste valable pour les hypothèses (H1') et (H2') qui sont moins contraignantes ; de plus (HR) garanti l'extension de la méthode d'établissement du modèle au transport réactif. En guise de conclusion de cette partie, les hypothèses sur lesquelles reposent le modèle de transport et de transport réactif sont rappelées :

- (H1') : Les liens sont des cylindres généralisés, i.e de section constante
- (H2') : Il existe une relation entre la concentration moyenne dans le pore et celle sur ses interfaces pore-lien. En particulier c'est une relation d'égalité si les pores sont des mélangeurs parfaits (répartition uniforme)

- (HR) : Les seuls processus réactifs qui ont lieu dans les liens sont l'adsorption sur l'interface solide et la dégradation des espèces. Ces réactions sont supposées au plus du premier ordre. Toutes les autres réactions vérifient $Da_l \ll 1$.

Cette partie d'analyse méthodologique, a permis de mettre en évidence un nouveau modèle ((6.45)) tenant compte de certains processus réactifs. Son étude est l'objet de la partie suivante.

III Le modèle de transport réactif (6.45)

Ce nouveau modèle a été déduit du modèle sur réseau de pores du transport, en tenant compte des hypothèses (H1'), (H2') et (HR), et du modèle de transport réactif microscopique (6.30). Afin de faciliter son étude, on l'écrit directement sous forme adimensionnée. Les temps caractéristiques associés au processus de transport réactif sont d'une part le temps de convection $t^c = \frac{l}{U}$, le temps caractéristique d'évolution macroscopique de la concentration dans les pores T et d'autre part pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ le temps de réaction $t^{r|i} = \frac{1}{R^{ii}}$, le temps de vidange apparent $t^{vr|i}$ et le temps de dispersion apparent $t^{\overline{D}^i}$, qui dépendent des réactions instantanées d'adsorption, dont les définitions respectives méritent quelques explications :

- Le temps de vidange : d'après (6.20) la masse dans le pore p , M_p s'exprime par $M_p = V_p \overline{C_p} + K_p^{i|b} (V_p \overline{C_p}^i)$ et puisque par hypothèse la fonction $K_p^{i|b}$ est analytique, cette expression se réécrit $M_p = V_p (1 + K_p^{i|b}) \overline{C_p}^i + h(V_p \overline{C_p}^i)$ où la constante $K_p^{i|b} = (K_p^{i|b})'(0)$ et $h(x) = K_p^{i|b}(x) - K_p^{i|b} x$. Le choix d'identifier la fonction $K_p^{i|b}$ à sa dérivée à l'origine provient de la masse de soluté dans un pore qui sera généralement très petite, par conséquent dans M_p les termes d'ordre supérieur à 1 sont négligeables, i.e $h(V_p \overline{C_p}^i) \ll V_p (1 + K_p^{i|b}) \overline{C_p}^i$. Ainsi la concentration dans le pore se calcule à partir du volume équivalent $V_p (1 + K_p^{i|b})$ tenant compte de l'adsorption s'y déroulant. Finalement dans le cas du transport réactif, le temps de vidange est

$$t^{vr|i} = \frac{V_p (1 + K_p^{i|b})}{q^v} = t^v (1 + K_p^{i|b}) \quad (6.48)$$

- Le temps de dispersion : les nombres $Z_n^i = -\frac{D^{i^2}}{\overline{D}^i l^2} \left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{a^i}}{2} \right)^2 \right)$ pour $n \in \mathbb{N}$, entraînent que le temps de dispersion dans ce transport est donné par

$$t^{\overline{D}^i} = \frac{\overline{D}^i l^2}{D^{i^2}} = t^{D^i} (1 + K_l^{i|b}) \quad (6.49)$$

Ces cinq temps caractéristiques permettent de définir les quatre paramètres sans dimensions suivant pour chaque espèce et chaque lien: le facteur de forme réactif $\omega^{r|i} = \frac{t^c}{t^{vr|i}}$, le Péclet réactif $Pe^{r|i} = \frac{t^{\overline{D}^i}}{t^c}$, le paramètre de convergence vers le régime stationnaire $\varepsilon^{r|i} = \frac{t^{\overline{D}^i}}{T}$ et le nombre de Damköhler $Da_l^i = |R^{ii}| t^{c-eff} = R^{ii} \times 2 \times t^c$ (on rappelle que le transport convectif entre deux pores se fait à la vitesse effective $\frac{U}{2}$).

Dans la mesure où le nombre de Péclet apparent $\frac{Pe^{a^i}}{2} = \frac{Pe^i}{2} \sqrt{1 + \frac{Da_l^i}{\frac{Pe^i}{2}}}$ ne dépend pas de $Pe^{r|i}$ mais de Pe^i , on souhaite donc conserver cette dépendance à ce dernier paramètre. Ensuite en observant que ω^i et $Pe^{r|i}$ apparaissent dans le modèle de transport réactif ensemble dans le produit $\omega^i Pe^{r|i} = \omega \frac{1+K_l^{i|b}}{1+K_p^{i|b}} Pe^i$, on redéfinit donc ω^i par $\omega^i = \omega \frac{1+K_l^{i|b}}{1+K_p^{i|b}}$.

Finalement l'écriture adimensionnée du modèle de transport réactif sur réseau de pores est la suivante : pour chaque espèce aqueuse $i \in \{1, \dots, N_e\}$, et chaque pore $p \in \mathcal{P}$

$$\begin{aligned}
C_p^{i*}(t^*) + \frac{h(V_p C_p^{i*}(t^*))}{V_p(1+K_p^{i|b})} = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^i \frac{Pe_{p'p}^i}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}} (K^{i1*}_{p'p} * C_{p'}^{i*})(t^*) \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^i \frac{Pe_{pp'}^i}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}} (K^{i1*}_{p'p} * C_{p'}^{i*})(t^*) \\
& - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'}^i \frac{Pe_{pp'}^i}{2} (K^{i2*}_{pp'} * C_p^{i*})(t) \\
& + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{iin}} - \frac{1}{t_p^{iout}} \right) \int_0^{t^*} C_p^{i*}(z) dz + \int_0^{t^*} R_p^i(C_p^*(z)) dz + C_p^{iin*}(t^*)
\end{aligned} \tag{6.50}$$

Où $t_p^{iin} = \frac{q_p^{in}}{V_p(1+K_p^{i|b})}$, $t_p^{iout} = \frac{q_p^{out}}{V_p(1+K_p^{i|b})}$ le terme lié à la concentration initiale C_p^{iin*} est défini par

$$\begin{aligned}
C_p^{iin*}(t^*) = & \sum_{\substack{p' \sim p \\ q_{p'p}^v > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^{i0}(l_{p'p}\xi) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-\xi)} K^{iin*}(t^*, \xi) d\xi \omega_{pp'}^i \\
& + \sum_{\substack{p' \sim p \\ q_{pp'}^v > 0 \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^{i0}(l_{pp'}\xi) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}\xi} K^{iin*}(t^*, 1-\xi) d\xi \omega_{pp'}^i \\
& + C_p^{i*}(0) + \frac{h(V_p C_p^{i*}(0))}{V_p(1+K_p^{i|b})}
\end{aligned} \tag{6.51}$$

On rappelle que $C_p^{i*}(t^*) = \overline{C_p^i}(Tt^*)$ et les noyaux de convolution intervenant dans ce modèle adimensionné s'expriment comme suit

$$\begin{aligned}
K^{i1*}(t^*) &= \frac{1}{\varepsilon^r|i} \frac{1}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + \frac{1}{\varepsilon^r|i} \frac{4}{Pe^{ai}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon^r|i}} \\
K^{i2*}(t) &= \frac{1}{\varepsilon^r|i} \frac{ch\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + \frac{1}{\varepsilon^r|i} \frac{4}{Pe^{ai}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon^r|i}} \\
K^{iin*}(t, \xi) &= \frac{1}{(1 + K_l^{i|b})} \frac{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2} \xi\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} + \frac{2}{(1 + K_l^{i|b})} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin(n\pi \xi) n\pi (-1)^n}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon^r|i}}
\end{aligned} \tag{6.52}$$

On rappelle que l'hypothèse (HR) suppose que pour chacune des espèces $i \in \{1, \dots, N_e\}$, les seules réactions se déroulant dans les liens sont la dégradation linéaire à vitesse R^{ii} et l'adsorption instantanée, linéaire, sur l'interface solide de proportion $K_l^{i|b}$. D'autre part, en suivant la méthode développée au paragraphe IV.4 du chapitre 5, le profil de concentration dans le lien vérifie le système (6.30) avec $R_{aq}^i(C_i) = 0$. Ainsi la solution analytique à ce système adimensionné s'écrit comme suit : pour chaque espèce aqueuse $i \in \{1, \dots, N_e\}$, $t \geq 0$ et $x^* \in]0, 1[$, on a

$$\begin{aligned}
C_l^{i*}(t^*, x^*) &= e^{\frac{Pe_l^i}{2} x^*} \int_0^{t^*} K_l^{i*}(t^* - z^*, 1 - x^*) \left(C_l^{i|am*}(z^*) - C_l^{i|am*}(0) \right) dz^* \\
&\quad + e^{-\frac{Pe_l^i}{2} \times (1 - x^*)} \int_0^{t^*} K_l^{i*}(t^* - z^*, x^*) \left(C_l^{i|av*}(z^*) - C_l^{i|av*}(0) \right) dz^* \\
&\quad + e^{\frac{Pe_l^i}{2} x^*} \sum_{n=1}^{+\infty} (C_0^n - C_\infty^n) \sin(n\pi x^*) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon^r|i}} \\
&\quad + e^{\frac{Pe_l^i}{2} x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2} (1 - x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} C_l^{i|am*}(0) + e^{-\frac{Pe_l^i}{2} \times (1 - x^*)} \frac{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)} C_l^{i|av*}(0)
\end{aligned} \tag{6.53}$$

Où $C_l^{i*}(t^*, x^*) = C_l^i(Tt^*, lx^*)$ et le noyau K_l^{i*} est défini par

$$K^{il}(t^*, x^*) = -\frac{2}{\varepsilon^r|i} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin(n\pi x^*) (n\pi) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe^{ai}}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon^r|i}} \tag{6.54}$$

Maintenant on peut passer à l'analyse de ce modèle pour comprendre l'impact des termes réactifs sur le transport des espèces dissoutes.

III.1 Analyse du modèle de transport réactif

Tout d'abord, on remarque que les processus réactifs se déroulant dans les pores ne change pas la manière dont le transfert de masse se passe entre eux. En effet, comme dans le cas du transport, celui-ci est modélisé par un débit de masse effectif dépendant des noyaux de convolutions K^{i1} et K^{i2}

et des paramètres ε^{ri} , ω^i , Pe_l^i et Pe^{ai} . Formellement son expression est identique à celle du transport, elle en diffère uniquement par la valeur des paramètres : en effet aux noyaux K^{i1} et K^{i2} correspondent les noyaux K^1 et K^2 , aux paramètres ε^{ri} et ω^i correspondent les paramètres ε et ω , aux positions où interviennent Pe_l^i et Pe^{ai} sont respectivement substituées Pe_l et Pe_l . Ces correspondances sont valables aussi pour l'expression du profil de concentration dans le lien. Elles permettent de comprendre qu'il y a une analogie entre le transport réactif, tel qu'il est défini ici, et le transport, où les processus réactifs modifient la valeur de ces paramètres indépendamment de la physique du transport. Par conséquent, les analyses développées au chapitre 5 concernant le transport se transposent en grande partie au transport réactif. La validité de cette transposition en fonction des paramètres réactifs est étudiée dans la suite de cette sous partie.

Les nombres de Péclet : Pe^i et Pe^{ai}

Ces nombres caractérisent le régime de transport mais n'ont pas le même rôle. Cette différenciation des rôles n'est pas remarquable dans le cas du transport non réactif car $Pe^{ai} = Pe^i$, mais elle est bien présente. Pour s'en rendre compte, il faut revenir à l'expression des débits de masse dans le domaine de Laplace et plus précisément aux expressions des noyaux de convolution ((6.52)) qui ne dépendent que de Pe^{ai} . Ce nombre caractérise la manière dont le transport d'une espèce se fait lors de son transfert entre deux pores, il détermine en quelques sortes un régime de transport résultant du couplage du transport et des réactions en présence. D'autre part le nombre de Péclet Pe^i apparaît comme un paramètre modulant l'amplitude de ce transfert en fonction du régime de transport. On rappelle que Pe^{ai} est défini par

$$\frac{Pe^{ai}}{2} = \frac{Pe^i}{2} \sqrt{1 + \frac{Da_I^i}{\frac{Pe^i}{2}}} \quad (6.55)$$

Où $Da_I^i = t^c |R^{ii}|$. On remarque en premier lieu que $Pe^{ai} \geq Pe^i$, donc qualitativement la présence de réactions entraîne l'observation d'un régime de transport plus convectif qu'il ne l'est en réalité. L'ampleur de cette surévaluation est pilotée par le nombre Ntr^i défini par

$$Ntr^i = \frac{Da_I^i}{\frac{Pe^i}{2}} \quad (6.56)$$

Il permet d'évaluer l'intensité du couplage du processus de transport et de réaction en fonction du régime de transport. En particulier lorsque $Ntr^i = 0$ on a $Pe^{ai} = Pe^i$ signifiant que les réactions n'ont aucun impact sur le régime de transport. Ce cas peut survenir lorsque l'espèce n'a pas le temps de réagir : soit parce que la vitesse réaction est très faible, i.e $R^{ii} \sim 0$, soit parce que la vitesse de transit dans le lien est tellement grande que l'espèce n'a pas le temps d'y réagir, c'est-à-dire que $Pe \sim +\infty$ ou le transport est purement convectif. Inversement lorsque $Ntr^i = +\infty$, on a $\frac{Pe^{ai}}{2} = \sqrt{\frac{Pe^i}{2} Da_I^i}$ indiquant que le transport est indissociable des processus réactifs. Ce cas survient lorsque la vitesse de réaction est très grande, i.e $R^{ii} \sim +\infty$, ou lorsque le régime de transport est très dispersif $Pe \sim 0$. Dans le cas général Pe^{ai} s'exprime en fonction de Ntr^i de la manière suivante

$$\begin{aligned}
\frac{Pe^{ai}}{2} &= \frac{Pe^i}{2} \sqrt{1 + Ntr^i} \\
&= \sqrt{\frac{Pe^i}{2} Da_l^i} \sqrt{1 + \frac{1}{Ntr^i}}
\end{aligned}
\tag{6.57}$$

on constate que $\frac{Pe^{ai}}{2} \geq \sqrt{\frac{Pe^i}{2} Da_l^i}$ car $\sqrt{1 + \frac{1}{Ntr^i}} \geq 1$. Finalement les expressions équivalentes de $\frac{Pe^{ai}}{2}$ en $Ntr^i = 0$ et $Ntr^i = +\infty$ sont ses minimas, et il en converge (resp. diverge) en fonction de Ntr^i suivant la fonction $x \rightarrow \sqrt{1+x}$ illustrée par la Figure 6-2.

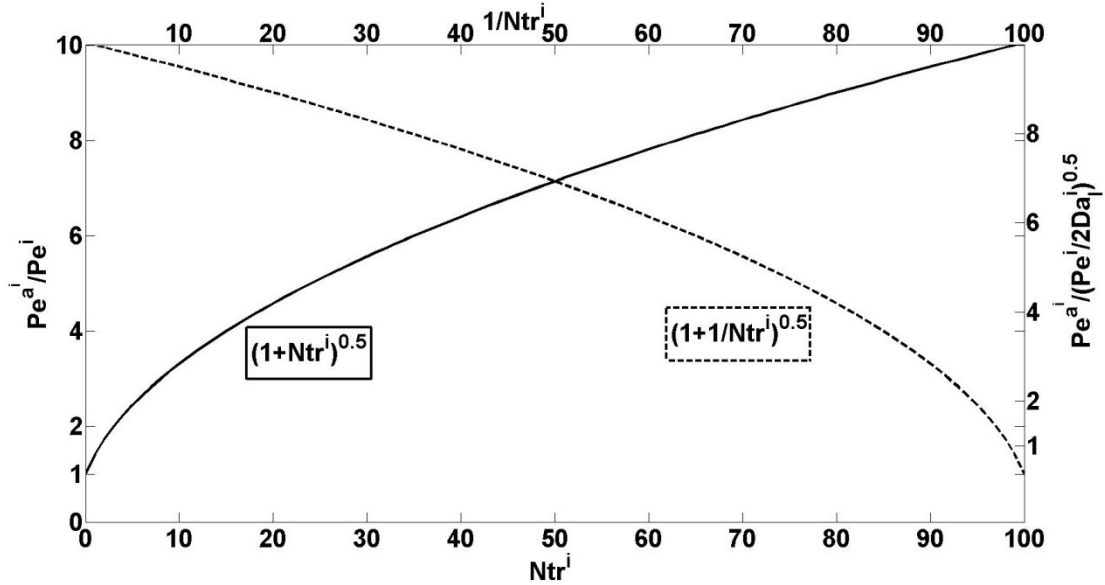


Figure 6-2 : représentation du Péclet apparent en fonction de Ntr^i

Le paramètre $\varepsilon^{r|i}$

Ce paramètre joue exactement le même rôle que le paramètre ε dans le cas du transport, à ceci près que l'expression du temps de dispersion le définissant dépend du processus d'adsorption instantanée dans le lien. On a

$$\varepsilon^{r|i} = \varepsilon(1 + K_l^{i|b}) \tag{6.58}$$

Par conséquent $\varepsilon^{r|i} \geq \varepsilon$. Ainsi pour chaque espèce, son adsorption retarde l'établissement du régime asymptotique de transport. Notamment le temps de relaxation est donné, d'après (5.174), par

$$\tau^{i\infty} \approx t^{\overline{D^i}} f^\eta \left(\frac{Pe^{ai}}{2} \right) \leq t^{\overline{D^i}} f^\eta \left(\frac{Pe}{2} \right) \leq t^{\overline{D^i}} f^\eta(0) \tag{6.59}$$

Ici on voit que le nombre de Damköhler tend à raccourcir ce temps. Donc les deux processus réactifs entrent, à priori, en compétition dans la détermination du temps de relaxation, mais au vu des encadrements précédents c'est l'adsorption instantanée qui borne la valeur de ce temps.

Le paramètre ω^i

ω^i est le facteur de forme intégrant l'adsorption dans le lien et dans le pore adjacent. Celui-ci s'écrit comme suit

$$\omega^i = \frac{Sl(1 + K_l^{i|b})}{V_p(1 + K_p^{i|b})} = \omega \frac{(1 + K_l^{i|b})}{(1 + K_p^{i|b})} \quad (6.60)$$

L'équation (6.60) montre que l'adsorption affecte le transport en faisant paraître le lien et le pore plus volumineux qu'ils ne le sont vraiment. En effet $Sl(1 + K_l^{i|b}) \geq Sl$ et $V_p(1 + K_p^{i|b}) \geq V_p$. Ainsi c'est donc le rapport entre l'adsorption se passant dans le lien et dans le pore adjacent qui modifie le facteur de forme.

Conclusions

L'étude des paramètres du transport réactif permet, même dans ce cas très simple, d'avoir un aperçu de la complexité qu'engendre ce couplage. En effet bien que le modèle de transport reste inchangé, ce sont les paramètres de transport qui portent l'impact des processus réactifs : on a vu que le régime de transport (voir le paragraphe sur Pe^{a^i}) est piloté aussi par les réactions du premier ordre de type dégradation (ou adsorption cinétique du premier ordre), le temps d'atteinte du régime asymptotique de transport (voir le paragraphe sur $\varepsilon^{r|i}$) s'allonge en fonction de l'adsorption instantanée (réaction d'ordre zéro) et le facteur de forme évolue suivant le rapport des volumes apparents. Quid des autres types de réactions ? C'est-à-dire celles d'ordre supérieur et celles faisant intervenir plusieurs espèces.

Puisque le modèle de transport réactif est formellement équivalent au modèle de transport, à l'ajout du terme réactif lié aux pores, l'expression du débit effectif associé au transport réactif se déduit aisément à partir de celles du chapitre 5. Cela est l'objet de la sous section suivante.

III.2 Débit effectif

Le débit effectif correspond, dans le modèle de transport réactif, à la masse transitant entre deux pores à travers un lien. Il se définit ici pour chaque espèce $i \in \{1, \dots, N_e\}$ à partir du bilan de masse, écrit pour chaque pore, de la manière suivante

$$p \in \mathcal{P}, \quad \frac{d(V_p \bar{C}_p^i + K_p^{i|b}(V_p \bar{C}_p^i))}{dt} = - \sum_{p' \sim p} Q_{eff_p}^{i,p'}(\bar{C}_p^i, \bar{C}_{p'}^i) + R_p^i(\bar{C}_p^i) + Q^{in} \quad (6.61)$$

En se plaçant dans le domaine de Laplace et par analogie avec le transport, le débit effectif dans le cas du transport réactif s'écrit d'après (5.139) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \widehat{Q_{eff_p}^{i,p'}}(s) &= \frac{\widehat{\alpha^i}(s, l) q^v}{2} \widehat{C_{p'}^{D^i}}(s) + \frac{q^v}{2} \widehat{C_p^{D^i}}(s) \\ &\quad - \widehat{D^{i|eff}}(s) \frac{S}{l} \left(\widehat{C_{p'}^{D^i}}(s) - \widehat{C_p^{D^i}}(s) \right) \end{aligned} \quad (6.62)$$

où comme dans le chapitre 5 la concentration effective $\widehat{C^{D^i}}$ est défini comme suit

$$\begin{aligned}
\widehat{C}_l^{\mathcal{D}^i}(s, x) &= \frac{ch\left(\frac{Pe^i x}{2l}\right) \widehat{\Delta}^i(s)}{ch\left(\frac{Pe^{ai} x}{2l} \widehat{\Delta}^i(s)\right)} \widehat{C}_l^i(s, x) \\
\text{pour } s \in \mathbb{C} \text{ et } x \in [0, l], \\
\widehat{\alpha}^i(s, x) &= \frac{th\left(\frac{Pe^i x}{2l}\right) \widehat{\Delta}^i(s)}{th\left(\frac{Pe^{ai} x}{2l} \widehat{\Delta}^i(s)\right)}
\end{aligned} \tag{6.63}$$

permettant ensuite de déterminer les concentrations effectives dans les pores

$$\begin{aligned}
\widehat{C}_p^{\mathcal{D}^i}(s) &= \widehat{C}_l^{\mathcal{D}^i}(s, 0) \\
\widehat{C}_{p'}^{\mathcal{D}^i}(s) &= \widehat{C}_l^{\mathcal{D}^i}(s, l)
\end{aligned} \tag{6.64}$$

D'autre part l'expression du coefficient de dispersion effectif est

$$\widehat{D^{eff}}(s) = D^i \frac{\left(1 + f^D\left(\frac{Pe^{ai}}{2} \widehat{\Delta}^i(s)\right)\right)}{\sqrt{1 + \frac{2Da_l^i}{Pe^i}}} \tag{6.65}$$

Celui-ci dépend des phénomènes réactifs à travers le nombre de Péclet apparent et le nombre de Damköhler.

Ici encore toutes conclusions concernant le débit effectif, énoncée dans le cas du transport, s'étendent à ce transport réactif. On passe donc directement à la dernière partie de l'étude du modèle de transport réactif concernant le régime asymptotique de transport.

III.3 Modélisation asymptotique du transport réactif

Le modèle asymptotique du transport réactif est déterminé en supposant que ce régime est atteint à chaque instant dans les liens. Il se déduit du modèle complet (6.50) en faisant tendre le paramètre ε^{lr} pour tous les liens du réseau. Ensuite, il s'écrit à l'aide de la matrice k^i définie à partir de ω^i , des fonctions $k^{\delta r1}(x) = \frac{1}{2} \frac{1}{x \times sh(x)} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{th(x)}\right)$ et $k^{\delta r2}(x) = \frac{1}{x \times th(x)} \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{sh(2x)}\right)$ par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
k_{pp'}^i &= \begin{cases} -\omega_{pp'} \frac{Pe_{pp'}^i}{2} e^{\frac{Pe_{pp'}^i}{2}} \times k^{\delta r1}\left(\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\right) \text{ si } q_{p'p}^v > 0 \\ -\omega_{pp'} \frac{Pe_{pp'}^i}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}^i}{2}} \times k^{\delta r1}\left(\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\right) \text{ si } q_{pp'}^v \geq 0 \end{cases} \\
\forall p, p' \in \mathcal{P}, p \sim p' \\
k_{pp}^i &= \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \omega_{pp'} \frac{Pe_{pp'}^i}{2} \times k^{\delta r2}\left(\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\right)
\end{aligned} \tag{6.66}$$

Par conséquent d'après (5.183), en posant $\tilde{h}_p^i(C^{i*}) = \frac{h(V_p C_p^{i*})}{V_p(1+K_p^{ib})}$, l'écriture du modèle de transport réactif en régime asymptotique est la suivante : pour $p \in \mathcal{P}$

$$\begin{aligned} \left((I + k^i) \frac{dC^{i*}}{dt^*} + \frac{d\tilde{h}^i(C^{i*})}{dt^*} \right)_p &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'}^i Pe_{p'p}^i}{2\varepsilon_{p'p}^{i|r}} \frac{e^{\frac{Pe_{p'p}^i}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2}\right)} C_{p'}^{i*} + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'}^i Pe_{p'p}^i}{2\varepsilon_{p'p}^{i|r}} \frac{e^{-\frac{Pe_{p'p}^i}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2}\right)} C_{p'}^{i*} \\ &\quad - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{\omega_{pp'}^i Pe_{p'p}^i}{2\varepsilon_{p'p}^{i|r}} \frac{ch\left(\frac{Pe_{p'p}^i}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2}\right)} C_p^{i*} + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{iin}} - \frac{1}{t_p^{iout}} \right) C_p^{i*} \end{aligned} \quad (6.67)$$

où $\left((I + k^i) \frac{dC^{i*}}{dt^*} + \frac{d\tilde{h}^i(C^{i*})}{dt^*} \right)_p$ est la p -ème coordonnée du vecteur $(I + k^i) \frac{dC^{i*}}{dt^*} + \frac{d\tilde{h}^i(C^{i*})}{dt^*}$, i.e

$$\left((I + k^i) \frac{dC^{i*}}{dt^*} + \frac{d\tilde{h}^i(C^{i*})}{dt^*} \right)_p = \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} k_{pp'}^i \frac{dC_{p'}^{i*}}{dt^*} + (1 + k_{pp}^i) \frac{dC_p^{i*}}{dt^*} + \frac{d\tilde{h}_p^i(C^{i*})}{dt^*} \quad (6.68)$$

et la condition initiale de cette équation différentielle est $(I + k^i)C^{i*}(0) + \tilde{h}^i(C^{i*}(0)) = C^{iin*}(\infty)$: C^{i*} est un vecteur où chaque ligne est la concentration dans un pore de l'espèce i dans un pore, et C^{iin*} est un vecteur où chaque composante est un terme lié à la concentration initiale dans un pore et ses liens adjacents. Comme dans le cas du transport, bien qu'on soit en régime asymptotique, on récupère un terme dépendant de la concentration initiale dans les liens. Il s'ensuit que le débit de masse asymptotique effectif au premier ordre, noté $Q_{eff}^{*i|\infty}$, entre deux pores s'exprime comme suit

$$\begin{aligned} Q_{eff_p}^{i|\infty p'}(t^*) &= \frac{q_{pp'}^{vi|eff}}{2} C_{p'}^{i*}(t^*) + \frac{q_{pp'}^{vi|eff}}{2} C_p^{i*}(t^*) \\ &\quad - D_{pp'}^{i|eff}(\infty) \frac{S_{pp'}}{l_{pp'}} \left(C_{p'}^{i*}(t^*) - C_p^{i*}(t^*) \right) \end{aligned} \quad (6.69)$$

où le coefficient de dispersion effectif, dépendant des réactions se déroulant dans le lien, est donné par

$$D_{pp'}^{i|eff}(\infty) = D_{pp'}^i \frac{\left(1 + f^D \left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2} \right) \right)}{\sqrt{1 + \frac{2Da_{I_{pp'}}^i}{Pe_{pp'}^i}}} \quad (6.70)$$

et le débit volumique effectif, dépendant aussi des réactions, est donné par

$$q_{pp'}^{vi|eff} = q_{pp'}^v \frac{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^i}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}^{ai}}{2}\right)} \quad (6.71)$$

D'autre part le profil de concentration dans le lien est donné par l'expression ci-dessous :

$$C_l^{i*}(t^*, x^*) = e^{\frac{Pe_l^i}{2} x^*} \frac{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2}(1-x^*)\right)}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2}\right)} C_{am}^{i*}(t^*) + e^{-\frac{Pe_l^i}{2}(1-x^*)} \frac{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2} x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe_l^{ai}}{2}\right)} C_{av}^{i*}(t^*) \quad (6.72)$$

Où l désigne l'indice du lien considéré, C_{am}^{i*} et C_{av}^{i*} sont respectivement les concentrations en espèce i des pores en amont et en aval du lien.

Comme attendu on n'observe plus la nullité de la somme des coefficients du membre de droite de (6.67), ni la propriété de convexité pour l'expression (6.72). En effet ces deux propriétés sont des conséquences de la conservation de la masse lors du transport, qui n'est plus vérifiée dès qu'on suppose que l'espèce peut se dégrader. La Figure 6-3 montre le profil de concentration en fonction

de $Ntr^i = \frac{2Da_l^i}{Pe_{pp'}^i}$

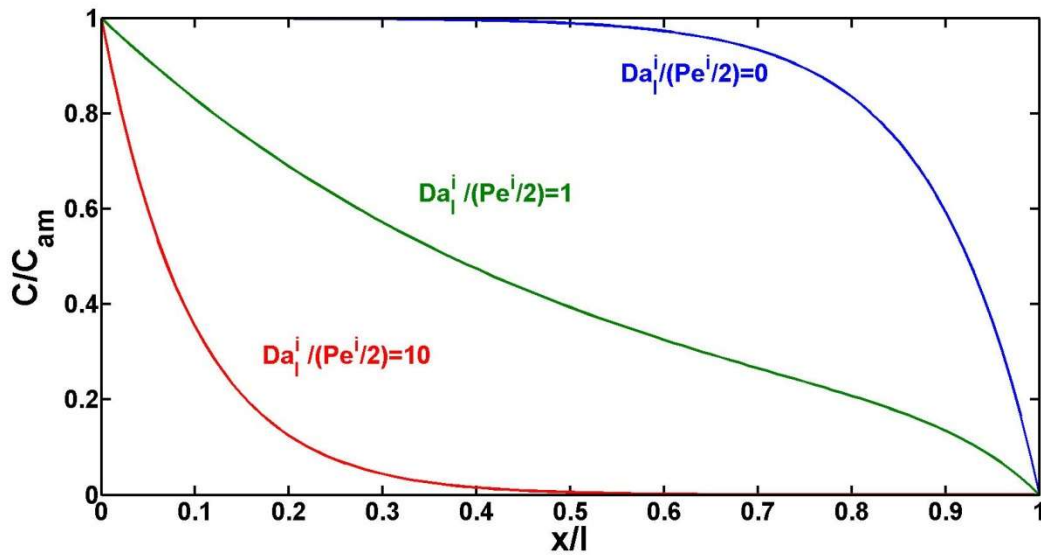


Figure 6-3 : le profil de concentration dans un lien en fonction de $Ntr^i = \frac{2Da_l^i}{Pe^i}$. $x^* = \frac{x}{l}$ est l'abscisse adimensionnée par rapport à la longueur du lien

Elle montre bien l'influence de la réaction associée à la vitesse de réaction R^{ii} à Péclet fixé : plus le nombre de Damköhler par rapport au Péclet est grand, plus la masse de soluté est consommée pendant son transport jusqu'à s'annuler dans les cas extrêmes.

IV Conclusion

Ce chapitre conclue la modélisation sur réseau de pores du transport. On a montré que la méthodologie élaborée au chapitre 3 et la technique de calcul utilisée au chapitre 5 permettent développer le modèle de transport réactif. L'expression et le comportement de celui-ci sont extrêmement proches du modèle de transport non réactif. Ensuite on a montré que ce modèle est valable tant que les 3 hypothèses suivantes sont vérifiées :

- (H1') : Les liens sont des cylindres généralisés, i.e de section constante
- (H2') : Il existe une relation entre la concentration moyenne dans le pore et celle sur ses interfaces pore-lien. En particulier c'est une relation d'égalité si les pores sont des mélangeurs parfaits (répartition uniforme)
- (HR) : Les seuls processus réactifs qui ont lieu dans les liens sont l'adsorption sur l'interface solide et la dégradation des espèces. Ces réactions sont supposées au plus du premier ordre. Toutes les autres réactions vérifient $Da_l \ll 1$.

Clairement ces hypothèses sont peu contraignantes, ce qui rend le domaine d'application du modèle extrêmement large, notamment dans le cas de réseaux de pores issus de matériaux géologiques dont l'architecture peut présenter une grande hétérogénéité.

Maintenant que l'étude complète de ce modèle est terminée, on peut considérer quelques applications numériques.

Chapitre 7 : Résolution numériques-Applications

Les chapitres de 3 à 6 ont permis de développer de nouveaux modèles de transport dans les réseaux de pores, plus généraux que ceux présents dans la littérature (chapitre 2), et d'en analyser les expressions en fonction des paramètres de transport. Leurs applications à des problèmes concrets de transport de soluté dans les milieux poreux nécessitent de développer une méthode numérique permettant de suivre l'évolution de sa concentration dans le réseau de pores. En effet, le modèle général de transport est un système d'équation de Volterra dont la méthode résolution numérique choisie conduit à un système discrétisé qu'il est nécessaire d'analyser. Cette étude est, d'une part mathématique où l'on s'assure que la solution du système discrétisé conserve bien la positivité de la concentration et qu'elle converge bien vers la solution du modèle. D'autre part, elle est numérique car l'application d'un tel modèle est pertinente si son temps de résolution est acceptable tout en restant précis et s'il présente de meilleurs résultats que les modèles issus de la littérature (chapitre 2). Par ailleurs, une autre application concerne la mise à l'échelle des paramètres de transport comme le tenseur de dispersion effectif dont la connaissance permet de simuler le transport du soluté à l'échelle macroscopique. On montre qu'avec ce modèle ce paramètre s'obtient à priori, c'est-à-dire sans calculer la courbe de restitution, ce qui est un gain de temps énorme surtout dans les cas où le transport se fait lentement comme c'est le cas en absence de convection.

Ce chapitre s'organise en cinq parties. La première partie traite de l'existence et de l'unicité de la solution de système. Puis la deuxième partie qui comprend l'essentiel de ce chapitre, concerne la méthode de résolution numérique et son analyse. Viennent ensuite les troisième et quatrième parties dans lesquelles on examine respectivement la comparaison du modèle général de transport et le modèle asymptotique sur des réseaux de pores en cascade et les aspects de mise à l'échelle, notamment avec la méthode de calcul du tenseur de dispersion. Enfin la cinquième et dernière partie traite de la résolution du transport réactif à l'aide du modèle développé dans le chapitre 6.

I Existence et unicité de la solution du système de transport

On rappelle que le modèle établie au chapitre 5, se présente comme un système d'équation de Volterra défini comme suit :

$$\begin{aligned}
 p \in \mathcal{P}, \quad \bar{C}_p(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K^1_{p'p} * \bar{C}_{p'})(t) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K^1_{pp'} * \bar{C}_{p'})(t) \\
 & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} K^2_{pp'} * \bar{C}_p(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \int_0^t \bar{C}_p(z) dz + C_p^{in}(t)
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

où

$$\begin{aligned}
C_p^{in}(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} K_{p'p}^{in}(t, x^*) dx^* \omega_{p'p} \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}x^*} K^{in}(t, 1-x^*) dx^* \omega_{pp'} + \bar{C}_p(0)
\end{aligned} \tag{7.2}$$

En considérant que $\mathcal{P} = \{1, \dots, N_{pore}\}$, ce système se réécrit sous la forme matricielle suivante :

$$\bar{C}(t) = C^{in}(t) + \int_0^t K(t-z)\bar{C}(z)dz \tag{7.3}$$

où $\bar{C} = (\bar{C}_1, \dots, \bar{C}_{N_{pore}})^t$ est le vecteur colonne des concentrations moyennes dans chaque pore et le noyau K est la matrice de dimension $N_{pore} \times N_{pore}$ pour laquelle les composantes $K_{pp'}$ pour $1 \leq p, p' \leq N_{pore}$ sont définie par

$$\begin{aligned}
si \ p \neq p', K_{pp'}(t) = & \begin{cases} \frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} K^1_{p'p}(t) & si \ p' > p \\ \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} K^1_{pp'}(t) & si \ p \geq p' \end{cases} \\
si \ p = p', K_{pp}(t) = & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2\tau_{pp'}} K^2_{p'p}(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right)
\end{aligned} \tag{7.4}$$

Les conditions d'existence et d'unicité ainsi que la régularité de la solution de cette équation dépendent des propriétés d'intégration et de régularité des fonctions K^{in} et K . Les composantes du noyau K sont des fonctions possédant une singularité en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ à l'origine (Annexe C), et sont indéfiniment dérivables pour $t > 0$. Le noyau K^{in} est continu et est indéfiniment dérivable pour $t > 0$. On est en présence d'un système d'équations de Volterra faiblement singulières. La solution d'un tel système est continue et indéfiniment dérivable pour $t > 0$. Ce système admet une unique solution (Kershaw, 1982).

II Méthode de résolution numérique du transport

Les techniques de discrétisation des équations de Volterra faiblement singulières sont l'objet d'une littérature abondante (e.g. Brunner et al., 1988 ; Baker 2000). Celles-ci entrent dans la catégorie des méthodes de collocations dont le principe est de décomposer la solution discrète du système (5.129) sur une base de fonction, dont le choix dépend de la régularité de la fonction et des propriétés de convergence de cette solution vers la solution continue.

II.1 Détermination du schéma d'approximation

Le problème (5.129) est défini sur l'intervalle $[0, T_f]$. On considère le sous-intervalle $[0, T_f[$ qui est subdivisé en N intervalles de la forme $[t_n, t_{n+1}[$ pour $n \in \{0, \dots, N-1\}$ où $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_{N-1} < t_N = T_f$. Ensuite pour une fonction continue f définie sur $[0, T_f]$ à valeur dans $\mathbb{R}^{N_{pore}}$, on

définit son approximation f^N de la manière suivante : pour chacune de ses composantes $p \in \{1, \dots, N_{pore}\}$

$$f_p^N(t) = \sum_{n=0}^{N-1} a_p^n 1_{[t_n, t_{n+1}[}(t), \quad t \in [0, T_f[\quad (7.5)$$

où a_p^n est un nombre pour $p \in \{1, \dots, N_{pore}\}$, $n \in \{0, \dots, N-1\}$ et $1_{[t_n, t_{n+1}[}(t)$ est l'indicatrice de l'intervalle $[t_n, t_{n+1}[$. Cette approximation signifie que les composantes de la fonction f sont approchées par des fonctions étagée. D'autre part, on sait que toute fonction continue est approchable par des fonctions de ce type. Ensuite la fonction f^N approche la fonction f aux points t_n pour $n \in \{0, \dots, N-1\}$, appelés aussi points de collocation. Par conséquent

$$f^N(t_n) = f(t_n) \quad n \in \{0, \dots, N-1\} \quad (7.6)$$

C'est-à-dire

$$a_p^n = f_p(t_n) \quad n \in \{0, \dots, N-1\}, p \in \{1, \dots, N_{pore}\} \quad (7.7)$$

Cette approximation est qualifiée d'Euler explicite. De la même manière on définit l'approximation d'Euler implicite pour laquelle on considère le sous-intervalle $]0, T_f]$ qui est subdivisé en N intervalles de la forme $]t_n, t_{n+1}]$ pour $n \in \{0, \dots, N-1\}$. Cette discrétisation conduit à définir les coefficients a_p^n de la manière suivante

$$a_p^n = f_p(t_{n+1}) \quad n \in \{0, \dots, N-1\}, p \in \{1, \dots, N_{pore}\} \quad (7.8)$$

Une dernière discrétisation consiste à définir l'approximation f^N sur chacun des intervalles $]t_n, t_{n+1}[$ pour $n \in \{0, \dots, N-1\}$ comme une combinaison convexe des discrétisations de type Euler explicite et implicite, et aux points de collocation t_n pour $n \in \{0, \dots, N-1\}$, $f^N(t_n) = f(t_n)$. Donc f^N est de la forme

$$f_p^N(t) = \sum_{n=0}^{N-1} a_p^n 1_{[t_n, t_{n+1}[}(t) + \sum_{n=0}^N f(t_n) 1_{[t_n, t_n]}(t), \quad t \in [0, T_f] \quad (7.9)$$

où les coefficients a_p^n sont définis par

$$a_p^n = (1 - \alpha_n) f_p(t_n) + \alpha_n f_p(t_{n+1}) \quad (7.10)$$

et les nombres α_n vérifient $0 \leq \alpha_n \leq 1$. Cette méthode appelé de Crank-Nicholson, généralise les deux précédentes dans la mesure où elle interpole la discrétisation entre l'explicite ($\alpha_n = 0$) et l'implicite ($\alpha_n = 1$) sur les sous-intervalles $]t_n, t_{n+1}[$.

II.2 Ecriture du schéma numérique

Dans la mesure où le schéma de type Crank-Nicholson couvre ceux de type Euler, le schéma numérique sera écrit pour lui, les deux s'en déduiront en prenant respectivement pour $n \geq 0$ $\alpha_n = 0$ et $\alpha_n = 1$. Le système (5.129) dépend de produits de convolution, il est souhaitable dans un premier temps d'établir la discrétisation d'un produit de convolution d'un noyau quelconque avec la discrétisation de type Crank-Nicholson d'une fonction à valeur réelle. Soient K un noyau de

convolution, $K^{(-1)}$ sa primitive s'annulant en 0, f une fonction étagée de type (7.5) et de coefficients (7.10) alors

$$\begin{aligned}
 (K * f)(t) &= \int_0^t K(t-s)f(s)ds \\
 &= \sum_{n=0}^{n_t-1} (1-\alpha_n)f(t_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + (1-\alpha_{n_t})f(t_{n_t}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds \\
 &\quad + \sum_{n=0}^{n_t-1} \alpha_n f(t_{n+1}) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \alpha_{n_t} f(t_{n_t+1}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

où n_t est l'indice de l'intervalle comportant la valeur t , c'est-à-dire tel que $t_{n_t} \leq t \leq t_{n_t+1}$. Ensuite en réarrangeant les termes des sommes, l'expression (7.11) devient

$$\begin{aligned}
 (K * f)(t) &= \sum_{n=1}^{n_t-1} \left((1-\alpha_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \alpha_{n-1} \int_{t_{n-1}}^{t_n} K(t-s)ds \right) f(t_n) \\
 &\quad + (1-\alpha_{n_t})f(t_{n_t}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds + \alpha_{n_t} f(t_{n_t+1}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds \\
 &\quad + (1-\alpha_0)f(t_0) \int_{t_0}^{t_1} K(t-s)ds + \alpha_{n_t-1} f(t_{n_t}) \int_{t_{n_t-1}}^{t_{n_t}} K(t-s)ds
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

Enfin à l'aide de la primitive K , notée ici $K^{(-1)}$, on a

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds = K^{(-1)}(t-t_n) - K^{(-1)}(t-t_{n+1}) \tag{7.13}$$

et

$$\int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds = K^{(-1)}(t-t_{n_t}) \tag{7.14}$$

car $K^{(-1)}(0) = 0$ par hypothèse. Ainsi en intégrant (7.13) et (7.14) dans (7.12), cette dernière expression peut se réécrire sous la forme d'une convolution discrète de la forme

$$(K * f)(t) = \sum_{n=0}^{n_t} \{K\}^{n_t-n}(t) f(t_n) + R_{n_t}(t) \tag{7.15}$$

où le reste R_{n_t} , dépendant du temps, s'écrit

$$R_{n_t}(t) = \alpha_{n_t} K^{(-1)}(t-t_{n_t}) f(t_{n_t+1}) \tag{7.16}$$

et les matrices $\{K\}^{n_t-n}(t)$ sont définies par

$$\{K\}^{n_t-n}(t) = \begin{cases} (1 - \alpha_0) \left(K^{(-1)}(t - t_0) - K^{(-1)}(t - t_1) \right) & \text{si } n = 0 \\ (1 - \alpha_{n_t}) K^{(-1)}(t - t_{n_t}) & \text{si } n = n_t \\ + \alpha_{n_t-1} \left(K^{(-1)}(t - t_{n_t-1}) - K^{(-1)}(t - t_{n_t}) \right) & \\ (1 - \alpha_n) \left(K^{(-1)}(t - t_n) - K^{(-1)}(t - t_{n+1}) \right) & \text{si } 1 \leq n \leq n_t - 1 \\ + \alpha_{n-1} \left(K^{(-1)}(t - t_{n-1}) - K^{(-1)}(t - t_n) \right) & \end{cases} \quad (7.17)$$

Finalement on applique les formules (7.15) et (7.17) aux convolutions intervenant dans le système (5.129), où la discrétisation de la concentration dans chaque pore $\in \mathcal{P}$, i.e $\overline{C}_p^N$,

$$\begin{aligned} \overline{C}_p^N(t) &= \sum_{n=0}^{N-1} \left((1 - \alpha_n) \overline{C}_p(t_n) + \alpha_n \overline{C}_p(t_{n+1}) \right) 1_{]t_n, t_{n+1}[}(t) \\ &+ \sum_{n=0}^N \overline{C}_p(t_n) 1_{[t_n]}(t) \end{aligned} \quad (7.18)$$

joue le rôle de f et les noyaux correspondants $K_{pp'}^1$ et $K_{pp'}^2$ joue le rôle de K . Donc la discrétisation de ce système aux points de collocation s'écrit

$$\begin{aligned} p \in \mathcal{P}, \quad \overline{C}_p(t_{n_t}) &= \sum_{n=0}^{n_t} \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \{K_{p'p}^1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) \overline{C}_{p'}(t_n) \\ &+ \sum_{n=0}^{n_t} \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \{K_{pp'}^1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) \overline{C}_{p'}(t_n) \\ &- \sum_{n=0}^{n_t} \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} \{K_{pp'}^2\}^{n_t-n}(t_{n_t}) \overline{C}_p(t_n) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \sum_{n=0}^{n_t} \{1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) \overline{C}_p(t_n) + C_p^{in}(t_{n_t}) \end{aligned} \quad (7.19)$$

où les coefficients $\{K_{p'p}^1\}^{n_t-n}(t_{n_t})$, $\{K_{pp'}^2\}^{n_t-n}(t_{n_t})$ et $\{1\}^{n_t-n}(t_{n_t})$ s'expriment à l'aide des formules (7.17) de la manière suivante (pour simplifier les notations on omet l'indexation par rapport aux pores) :

$$\{1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) = \begin{cases} (1 - \alpha_0)(t_1 - t_0) & \text{si } n = 0 \\ \alpha_{n_t-1}(t_{n_t} - t_{n_t-1}) & \text{si } n = n_t \\ (1 - \alpha_n)(t_{n+1} - t_n) + \alpha_{n-1}(t_n - t_{n-1}) & \text{si } 1 \leq n \leq n_t - 1 \end{cases} \quad (7.20)$$

Puis les noyaux discrets associés à K^1 et à K^2 sont respectivement

$$\{K^1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) = \begin{cases} (1 - \alpha_0) \left(K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_0) - K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_1) \right) & \text{si } n = 0 \\ \alpha_{n_t-1} \left(K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_{n_t-1}) \right) & \text{si } n = n_t \\ (1 - \alpha_n) \left(K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_n) - K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_{n+1}) \right) & \text{si } 1 \leq n \leq n_t - 1 \\ + \alpha_{n-1} \left(K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_{n-1}) - K^{1(-1)}(t_{n_t} - t_n) \right) & \end{cases} \quad (7.21)$$

Et

$$\{K^2\}^{n_t-n}(t_{n_t}) = \begin{cases} (1 - \alpha_0) \left(K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_0) - K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_1) \right) & \text{si } n = 0 \\ \alpha_{n_t-1} \left(K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_{n_t-1}) \right) & \text{si } n = n_t \\ (1 - \alpha_n) \left(K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_n) - K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_{n+1}) \right) & \text{si } 1 \leq n \leq n_t - 1 \\ + \alpha_{n-1} \left(K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_{n-1}) - K^{2(-1)}(t_{n_t} - t_n) \right) & \end{cases} \quad (7.22)$$

où les primitives des noyaux K^1 et K^2 sont par hypothèse nulles en 0, et leurs expressions sont données respectivement par $K^{1(-1)}$ et $K^{2(-1)}$ s'écrivant comme suit :

$$\begin{aligned} K^{1(-1)}(t) &= \frac{t}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4t^D}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \left(1 - e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}\right) \\ K^{2(-1)}(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)t}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4t^D}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \left(1 - e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}\right) \end{aligned} \quad (7.23)$$

À noter que sous cette forme, on s'aperçoit que ces fonctions sont positives. De plus en rappelant que les noyaux K^1 et K^2 sont positifs, ces fonctions sont croissantes. Finalement, l'expression discrète (7.19) se réécrit de manière condensée sous la forme d'une convolution discrète de la manière suivante :

$$\bar{C}(t_{n_t}) = \sum_{n=0}^{n_t} A^{n_t-n}(t_{n_t}) \bar{C}(t_n) + C^{in}(t_{n_t}) \quad (7.24)$$

où pour $0 \leq n \leq n_t$, les matrices A^{n_t-n} sont définies par :

$$A_{pp'}^{n_t-n}(t_{n_t}) = \begin{cases} \frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \{K_{p'p}^1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) & \text{si } p' > p \\ \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \{K_{pp'}^1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) & \text{si } p \geq p' \\ - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} \{K_{pp'}^2\}^{n_t-n}(t_{n_t}) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \{1\}^{n_t-n}(t_{n_t}) & \text{si } p = p' \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.25)$$

Ainsi la valeur de la concentration dans les pores à l'instant t_{n_t} vérifie le système linéaire suivant :

$$(I - A^0(t_{n_t})) \bar{C}(t_{n_t}) = \sum_{n=0}^{n_t-1} A^{n_t-n}(t_{n_t}) \bar{C}(t_n) + C^{in}(t_{n_t}) \quad (7.26)$$

où I correspond à la matrice identité. L'équation (7.26) constitue le schéma numérique de résolution de la concentration à chaque instant, à partir de la connaissance de la valeur de concentration aux instants antérieurs. À partir de là, il est nécessaire de s'assurer, d'une part, que la solution discrète existe à chaque pas de temps et, d'autre part, qu'elle converge bien, en fonction du nombre de points de collocation, vers la solution continue du système (7.1).

II.3 Existence et convergence de la solution discrète

Pour que le schéma numérique (7.26) soit acceptable, il faut que la solution de ce système existe à tous les points de collocation et que cette solution converge vers la solution continue du système (5.129). Avant de traiter ces deux questions, on réécrit ce système à la manière d'un schéma numérique : on définit pour $0 \leq n \leq N$,

- $\bar{C}^n = (\bar{C}_1^n, \dots, \bar{C}_{N_{pore}}^n)$ la concentration dans tous les pores du réseau à l'instant t_n ,
- pour $0 \leq k \leq n$, les matrices $A_n^{n-k} = A^{n-k}(t_n)$ (7.27)
- $C_n^{in} = C^{in}(t_n)$ est le vecteur lié à la concentration initiale dans les pores et leurs liens adjacents.

Avec ces grandeurs, le schéma de résolution numérique s'écrit, à chaque instant t_n pour $1 \leq n \leq N$, en fonction de la concentration aux instants précédents de la manière suivante :

$$(I - A_n^0) \bar{C}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k + C_n^{in} \quad (7.28)$$

Existence de la solution discrète

Pour chaque pas de temps t_n la solution discrète vérifie le système (7.28) qui est linéaire, matriciel, de matrice $(I - A_n^0)$ et de second membre $\sum_{k=0}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k + C_n^{in}$. Donc la solution discrète existe si la matrice du système, $(I - A_n^0)$ est inversible. Celle-ci s'écrit

$$(I - A_n^0)_{pp'} = \begin{cases} -\frac{1}{2t_{p'p}^v} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \{K_{p'p}^1\}^0(t_n) & \text{si } p' > p \\ -\frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \{K_{pp'}^1\}^0(t_n) & \text{si } p \geq p' \\ 1 + \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} \{K_{pp'}^2\}^0(t_n) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \{1\}^0(t_n) & \text{si } p = p' \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.29)$$

L'analyse de la structure de cette matrice renseigne sur l'inversibilité de celle-ci :

- **Propriété 1** : Tous les coefficients non diagonaux de cette matrice sont négatifs tandis que ceux se situant sur la diagonale sont positifs. En effet, on rappelle que puisque les noyaux K^1 et K^2 sont strictement positifs, leurs primitives respective $K^{1(-1)}$ et $K^{2(-1)}$ sont croissantes ; par conséquent pour $0 \leq k < l < n \leq N$,

$$\begin{aligned} K^{1(-1)}(t_n - t_k) - K^{1(-1)}(t_n - t_l) &> 0 \\ K^{2(-1)}(t_n - t_k) - K^{2(-1)}(t_n - t_l) &> 0 \end{aligned} \quad (7.30)$$

De plus par définition de t_p^{in} , t_p^{out} et $\{1\}^0(t_n)$, on a $t_p^{out} \leq t_p^{in}$ et $\{1\}^0(t_n) \geq 0$, donc

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \{1\}^0(t_n) \geq 0 \quad (7.31)$$

- **Propriété 2** : Cette matrice est à diagonale strictement dominante i.e pour tout $p \in \mathcal{P}$

$$|(I - A_n^0)_{pp}| > \sum_{\substack{p \sim p' \\ p \neq p'}} |(I - A_n^0)_{pp'}| \quad (7.32)$$

Cette propriété résulte de l'inégalité suivante sur les noyaux de convolution

$$|K^1| < K^2 \quad (7.33)$$

Ainsi pour $a, b, t \in [0, T_{final}]$, avec $a \leq t$ et $b \leq t$

$$\int_a^b |K^1(t-s)| ds < \int_a^b K^2(t-s) ds \quad (7.34)$$

D'où

$$K^{1(-1)}(t-a) - K^{1(-1)}(t-b) < K^{2(-1)}(t-a) - K^{2(-1)}(t-b) \quad (7.35)$$

et

$$\{K^1\}^0(t) < \{K^2\}^0(t) \quad (7.36)$$

La propriété 2 entraîne que cette matrice est inversible et avec la propriété 1 cette matrice est monotone c'est-à-dire que les coefficients de son inverse sont tous positifs ou nuls. Finalement la solution du système discret (7.28) existe à tous les pas de temps de l'intervalle de définition de celui-ci.

Convergence vers la solution continue

La convergence du schéma numérique consiste à s'assurer que la solution numérique calculée à partir de la résolution de (7.28) à chaque pas de temps converge vers la solution exacte du système (5.129). Cela revient à montrer que

$$\max_n \|\bar{C}(t_n) - \bar{C}^n\|_\infty \rightarrow_{\Delta t \rightarrow 0} 0 \quad (7.37)$$

Pour ce faire, on décompose cette différence entre la solution exacte et la solution numérique à l'instant t_n de la manière suivante

$$\bar{C}(t_n) - \bar{C}^n = (\bar{C}(t_n) - \bar{C}_\Delta^n(t_n)) + (\bar{C}_\Delta^n(t_n) - \bar{C}^n) \quad (7.38)$$

où la première différence constitue l'erreur de consistance $e_{cons}^n = e_{cons}(t_n)$ (avec $e_{cons}(t) = \bar{C}(t) - \bar{C}_\Delta^n(t)$) tandis que la seconde est l'erreur de stabilité $e_{stab}^n = \bar{C}_\Delta^n(t_n) - \bar{C}^n$. D'abord d'après (7.18) et (7.19), à l'instant t_n on a la relation (7.26) pour la fonction en escalier $\bar{C}_\Delta^n$. Ainsi, par différence, l'erreur de stabilité à l'instant t_n vérifie la relation

$$(I - A^0(t_n)) e_{stab}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A^{n-k}(t_n) e_{stab}^k \quad (7.39)$$

Ensuite pour des raisons de stabilité, on considère que le premier pas de temps se fait par un schéma de type Euler-implicite ce qui signifie que dans le schéma de Crank-Nicholson à l'instant t_1 on a $\alpha_0 = 1$. Ce choix impose que la matrice $A^n(t_n) = 0$ à chaque instant, et la relation (7.39) devient

$$\begin{aligned} (I - A^0(t_n)) e_{stab}^1 &= 0 \\ (I - A^0(t_n)) e_{stab}^n &= \sum_{k=1}^{n-1} A^{n-k}(t_n) e_{stab}^k \end{aligned} \quad (7.40)$$

Et puisque que la matrice $(I - A^0(t_n))$ est inversible (voir le paragraphe précédent) alors $e_{stab}^1 = 0$ et de proche en proche $e_{stab}^n = 0$ pour $n \geq 1$. Finalement, le schéma converge si l'erreur de consistance tend vers 0 lorsque Δt tend vers 0. Il est immédiat que cette erreur est nulle car, par définition de $\bar{C}_\Delta^n$, $\bar{C}_\Delta^n(t_n) = \bar{C}(t_n)$. Donc le schéma numérique converge vers la solution du système et pour déterminer cette vitesse de convergence il est nécessaire de trouver une majoration en fonction de Δt de la différence entre la solution exacte et celle approximée. Par différence de (5.129) par (7.26), on a après réarrangement des termes,

$$\begin{aligned}
e_{cons_p}(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K^1_{pp'} * e_{cons_{p'}})(t) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K^1_{pp'} * e_{cons_{p'}})(t) \\
& - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} K^2_{pp'} * e_{cons_p}(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) \int_0^t e_{cons_p}(z) dz
\end{aligned} \tag{7.41}$$

où pour chaque pore $p \in \mathcal{P}$, e_{cons}^p représente l'erreur de consistance en fonction du temps. Ainsi sur chaque intervalle $[t_n, t_{n+1}]$, par dérivabilité de la solution exacte sur tout l'intervalle de définition

$$\begin{aligned}
|e_{cons_p}(t)| & \leq (1 - \alpha_n) |\bar{C}_p(t) - \bar{C}_p(t_n)| + \alpha_n |\bar{C}_p(t) - \bar{C}_p(t_{n+1})| \\
& \leq \Delta t \max_{t \in [t_n, t_{n+1}]} |\bar{C}_p'(t)| \\
& \leq M_C \Delta t
\end{aligned} \tag{7.42}$$

où $M_C = \max_{\substack{0 \leq n \leq nt-1 \\ p \in \mathcal{P}}} M_{C_p}^n$ et $M_{C_p}^n = \max_{t \in [t_n, t_{n+1}]} |\bar{C}_p'(t)|$. Il s'ensuit que

$$\left| \int_{t_k}^{t_{k+1}} K(t_n - s) e_{cons}(s) ds \right| \leq M_C M_K \Delta t \tag{7.43}$$

où $M_K = \max_{\substack{0 \leq n \leq nt-1 \\ p, p' \in \mathcal{P}}} M_{K_{pp'}}^n$ et $M_{K_{pp'}}^n = \int_{t_n}^{t_{n+1}} K^2_{pp'}(t_n - s) ds$. De (7.43) on déduit que l'erreur de consistance est du premier ordre ; de plus l'écart maximal entre la solution exacte et la solution approché vaut $M_C M_K \Delta t$.

II.4 Analyse et optimisation du schéma numérique

Le schéma numérique (7.28) est un système linéaire dépendant de l'instant considéré, et son second membre $\sum_{k=0}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k + C_n^{in}$ est un vecteur dont la taille croît linéairement en fonction du nombre de pas de temps. Ces deux propriétés dérivent directement de la discrétisation des produits de convolution du système (5.129). Cette croissance entraîne d'emblée que, plus le nombre de pas de temps de temps est élevé, plus le temps de résolution de chacun d'entre eux est grand. Il est donc nécessaire d'élaborer une méthode afin de limiter cette croissance.

Analyse des noyaux et calcul des convolutions

Pour cela on choisit de tirer profit de la forme des noyaux de convolution qui sont des séries d'exponentielles décroissantes convergeant vers leur premier terme. On sait d'après le chapitre 5 ((5.174)) qu'il existe un temps τ^∞ dépendant de chaque lien et de l'erreur d'approximation, tel que pour tous les temps $t > \tau^\infty$

$$|K(t) - K(+\infty)| < \eta K(+\infty) \quad \text{avec } K(+\infty) > 0 \tag{7.44}$$

Par conséquent les noyaux respectent les encadrements

$$\begin{aligned}
K(+\infty) < K(t) & \leq (1 + \eta) K(+\infty) & \text{si} & & K(t) \geq K(+\infty) \\
(1 - \eta) K(+\infty) & \leq K(t) < K(+\infty) & \text{si} & & K(t) \leq K(+\infty)
\end{aligned} \tag{7.45}$$

Ainsi l'expression du produit de convolution (7.11) avec un tel noyau se transforme comme exposé dans (7.46): par (7.44), on distingue le cas $t - s < \tau^\infty$, i.e $t - \tau^\infty < s$, du cas $t - s \geq \tau^\infty$, i.e $t - \tau^\infty \geq s$, et en notant $t_\tau = t - \tau^\infty$ et $n_\tau(t)$ le grand entier tel que $t_{n_\tau(t)} \leq t_\tau < t_{n_\tau(t)+1}$.

$$\begin{aligned}
(K * f)(t) &= \int_0^{t_\tau} K(t-s)f(s)ds + \int_{t_{n_\tau(t)}}^{t_\tau} K(t-s)f(s)ds \\
&+ \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)f(s)ds + \int_{t_{n_\tau(t)+1}}^t K(t-s)f(s)ds \\
&= \sum_{n=0}^{n_\tau(t)-1} (1-\alpha_n)f(t_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \sum_{n=0}^{n_\tau(t)-1} \alpha_n f(t_{n+1}) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds \\
&+ (1-\alpha_{n_\tau(t)})f(t_{n_\tau(t)}) \int_{t_{n_\tau(t)}}^{t_\tau} K(t-s)ds + \alpha_{n_\tau(t)}f(t_{n_\tau(t)+1}) \int_{t_{n_\tau(t)}}^{t_\tau} K(t-s)ds \\
&+ (1-\alpha_{n_\tau(t)})f(t_{n_\tau(t)}) \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds + \alpha_{n_\tau(t)}f(t_{n_\tau(t)+1}) \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds \\
&+ \sum_{n=n_\tau(t)+1}^{n_t-1} (1-\alpha_n)f(t_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \sum_{n=n_\tau(t)+1}^{n_t-1} \alpha_n f(t_{n+1}) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds \\
&+ (1-\alpha_{n_t})f(t_{n_t}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds + \alpha_{n_t}f(t_{n_t+1}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds
\end{aligned} \tag{7.46}$$

Puis en intégrant la condition (7.45) dans (7.46), on obtient pour l'approximation des noyaux (7.47) en fonction de l'erreur η

$$\begin{aligned}
(K * f)(t) &\approx K(+\infty)(1 \pm \eta) \left(\sum_{n=0}^{n_\tau(t)-1} (1-\alpha_n)f(t_n)(t_{n+1}-t_n) + \sum_{n=0}^{n_\tau(t)-1} \alpha_n f(t_{n+1})(t_{n+1}-t_n) \right) \\
&+ K(+\infty)(1 \pm \eta)(t_\tau - t_{n_\tau(t)}) \left((1-\alpha_{n_\tau(t)})f(t_{n_\tau(t)}) + \alpha_{n_\tau(t)}f(t_{n_\tau(t)+1}) \right) \\
&+ (1-\alpha_{n_\tau(t)})f(t_{n_\tau(t)}) \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds + \alpha_{n_\tau(t)}f(t_{n_\tau(t)+1}) \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds \\
&+ \sum_{n=n_\tau(t)+1}^{n_t-1} (1-\alpha_n)f(t_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \sum_{n=n_\tau(t)+1}^{n_t-1} \alpha_n f(t_{n+1}) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds \\
&+ (1-\alpha_{n_t})f(t_{n_t}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds + \alpha_{n_t}f(t_{n_t+1}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds
\end{aligned} \tag{7.47}$$

Puis en réarrangeant les termes, l'expression analogue à celle du cas général ((7.12)) est déduite de (7.48). Elle montre que la discrétisation de la convolution à l'aide de la condition (7.45) approche

correctement (7.12) dès que $\eta \ll 1$, de plus l'erreur commise est de l'ordre de η . D'un point de vue pratique, il est intéressant de constater que la précision numérique d'une machine empêche cette dernière de distinguer deux nombres possédant une erreur relative de 10^{-16} (en double précision). Ainsi pour un choix de $\eta = 10^{-16}$ l'approximation (7.48) est numériquement une égalité. Finalement l'insertion du temps intermédiaire t_τ entraîne une modification des coefficients pour $t < t_{n_\tau}$ dont l'expression ne dépend plus de la valeur temporelle du noyau mais simplement de la longueur du pas de temps entre deux instants consécutifs et de la valeur finale du noyau.

$$\begin{aligned}
(K * f)(t) \approx & K(+\infty)(1 \pm \eta)(1 - \alpha_0)f(t_0)(t_1 - t_0) \\
& + K(+\infty)(1 \pm \eta) \sum_{n=1}^{n_\tau(t)-1} ((1 - \alpha_n)(t_{n+1} - t_n) + \alpha_{n-1}(t_n - t_{n-1}))f(t_n) \\
& + K(+\infty)(1 \pm \eta) \left(\alpha_{n_\tau(t)-1}(t_{n_\tau(t)} - t_{n_\tau(t)-1}) + (1 - \alpha_{n_\tau(t)})(t_\tau - t_{n_\tau(t)}) \right) f(t_{n_\tau(t)}) \\
& + \left((1 - \alpha_{n_\tau(t)}) \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds \right) f(t_{n_\tau(t)}) \\
& + \left(K(+\infty)(1 \pm \eta)(t_\tau - t_{n_\tau(t)}) + \int_{t_\tau}^{t_{n_\tau(t)+1}} K(t-s)ds \right) \alpha_{n_\tau(t)} f(t_{n_\tau(t)+1}) \\
& + \left((1 - \alpha_{n_\tau(t)+1}) \int_{t_{n_\tau(t)+1}}^{t_{n_\tau(t)+2}} K(t-s)ds \right) f(t_{n_\tau(t)+1}) \\
& + \sum_{n=n_\tau(t)+2}^{n_t-1} \left((1 - \alpha_n) \int_{t_n}^{t_{n+1}} K(t-s)ds + \alpha_{n-1} \int_{t_{n-1}}^{t_n} K(t-s)ds \right) f(t_n) \\
& + \left(\alpha_{n_t-1} \int_{t_{n_t-1}}^{t_{n_t}} K(t-s)ds + (1 - \alpha_{n_t}) \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds \right) f(t_{n_t}) \\
& + \left(\alpha_{n_t} \int_{t_{n_t}}^t K(t-s)ds \right) f(t_{n_t+1})
\end{aligned} \tag{7.48}$$

Comme pour (7.12), (7.48) s'écrit sous la forme d'une convolution discrète composée d'une somme associée aux variations du noyau et d'une autre rendant compte de son uniformité.

$$\begin{aligned}
(K * f)(t) = & K(+\infty)(1 \pm \eta) \sum_{n=0}^{n_\tau(t)-1} \{1\}^{n_t-n}(t_{n_t})f(t_n) \\
& + \sum_{n=n_\tau(t)}^{n_t} \{K\}^{n_t-n}(t_{n_t})f(t_n) + R_{n_t}(t)
\end{aligned} \tag{7.49}$$

où on rappelle que d'après (7.20),

$$\{1\}^{n_t-n}(t) = \begin{cases} (1 - \alpha_0)(t_1 - t_0) & \text{si } n = 0 \\ (1 - \alpha_n)(t_{n+1} - t_n) + \alpha_{n-1}(t_n - t_{n-1}) & \text{si } 1 \leq n \leq n_\tau(t) - 1 \end{cases} \tag{7.50}$$

Ensuite, en notant $K^{(-1)}$ la primitive de K telle que $K^{(-1)}(0) = 0$, on a d'après (7.48)

$$\{K\}^{n_t-n}(t) = \begin{cases} K(+\infty)(1 \pm \eta)\alpha_{n_\tau(t)-1}(t_{n_\tau(t)} - t_{n_\tau(t)-1}) \\ + K(+\infty)(1 \pm \eta)\alpha_{n_\tau(t)-1}(1 - \alpha_{n_\tau(t)})(t_\tau - t_{n_\tau(t)}) \\ + (1 - \alpha_{n_\tau(t)})(K^{(-1)}(t - t_\tau) - K^{(-1)}(t - t_{n_\tau(t)+1})) \end{cases} \quad \text{si } n = n_\tau(t) \\ \begin{cases} K(+\infty)(1 \pm \eta)(t_\tau - t_{n_\tau(t)})\alpha_{n_\tau(t)} \\ + (K^{(-1)}(t - t_\tau) - K^{(-1)}(t - t_{n_\tau(t)+1}))\alpha_{n_\tau(t)} \\ + (1 - \alpha_{n_\tau(t)+1})(K^{(-1)}(t - t_{n_\tau(t)+1}) - K^{(-1)}(t - t_{n_\tau(t)+2})) \end{cases} \quad \text{si } n = n_\tau(t) + 1$$
(7.51)

Puis d'après (7.17)

$$\{K\}^{n_t-n}(t) = \begin{cases} (1 - \alpha_{n_t})K^{(-1)}(t - t_{n_t}) & \text{si } n = n_t \\ + \alpha_{n_t-1}(K^{(-1)}(t - t_{n_t-1}) - K^{(-1)}(t - t_{n_t})) \end{cases} \quad \text{si } n = n_t \\ \begin{cases} (1 - \alpha_n)(K^{(-1)}(t - t_n) - K^{(-1)}(t - t_{n+1})) \\ + \alpha_{n-1}(K^{(-1)}(t - t_{n-1}) - K^{(-1)}(t - t_n)) \end{cases} \quad \text{si } n_\tau(t) + 2 \leq n \leq n_t - 1$$
(7.52)

Enfin le reste $\{R\}^{n_t}(t)$ est défini comme dans (7.16). Cette décomposition en une partie variable, appelée aussi transitoire, et une partie constante, appelée stationnaire, permet de borner en fonction de τ^∞ le nombre de termes apparaissant dans cette première et de calculer itérativement la seconde. En effet en notant $\Delta t_{n_\tau(t)} = t_{n_\tau(t)+1} - t_{n_\tau(t)}$ on observe que

$$\tau^\infty \leq t - t_{n_\tau(t)} < \tau^\infty + \Delta t_{n_\tau(t)} \quad (7.53)$$

Or τ^∞ est un nombre fini et $\Delta t_{n_\tau(t)}$ est borné, par conséquent $t - t_{n_\tau(t)}$, l'intervalle sur lequel le noyau est transitoire, est borné indépendamment du temps t donc il se décompose en un nombre fini de pas de temps, dont la valeur est définie par

$$\begin{aligned} m(t) &= n_t - n_\tau(t) & \text{si } t = t_{n_t} \\ m(t) &= n_t - n_\tau(t) + 1 & \text{si } t \neq t_{n_t} \end{aligned} \quad (7.54)$$

et est encadrée par

$$m^{\max}(t) \leq m(t) \leq m^{\min}(t) \quad (7.55)$$

où $m^{\max}$ et $m^{\min}$ sont les nombres de pas de temps pour parcourir l'intervalle $t - t_{n_\tau(t)}$ avec respectivement le pas de temps minimum $dt_{\min}$ et le pas de temps maximum $dt_{\max}$. Ainsi la convolution discrète (7.15) s'exprime en fonction de $m(t_{n_t})$ en remplaçant la valeur de $n_\tau(t)$ à l'aide de (7.54) pour donner (7.56). À noter que la deuxième somme de cette expression peut se réindexer entre 0 et $m(t_{n_t})$ en appliquant le changement de variable $k = m(t_{n_t}) - n_t + n$.

$$\begin{aligned}
(K * f)(t) = & K(+\infty)(1 \pm \eta) \sum_{n=0}^{n_t - m(t_{n_t}) - 1} \{1\}^{n_t - n}(t_{n_t}) f(t_n) \\
& + \sum_{n=n_t - m(t_{n_t})}^{n_t} \{K\}^{n_t - n}(t_{n_t}) f(t_n) + R_{n_t}(t)
\end{aligned} \tag{7.56}$$

Sous cette forme le calcul de la partie transitoire de la convolution nécessite de calculer $m(t_{n_t}) + 1$ termes et ce nombre d'après ce qui précède ne dépend que de la taille des pas de temps, tandis que la partie stationnaire se calcule à partir de celle de n'importe quel pas de temps antérieur. En effet pour $t' < t$, $n_t(t_{n_{t'}}) - 1 \neq n_{t'}$ donc $\{1\}^{n_t - n}(t_{n_t}) = \{1\}^{n_{t'} - n}(t_{n_{t'}})$ pour $n < n_t(t_{n_{t'}})$ ce qui implique (7.57),

$$\sum_{n=0}^{n_t(t_{n_t}) - 1} \{1\}^{n_t - n}(t_{n_t}) f(t_n) = \sum_{n=n_t(t_{n_{t'}})}^{n_t(t_{n_t}) - 1} \{1\}^{n_t - n}(t_{n_t}) f(t_n) + \sum_{n=0}^{n_t(t_{n_{t'}}) - 1} \{1\}^{n_{t'} - n}(t_{n_{t'}}) f(t_n) \tag{7.57}$$

En particulier si $n_{t'} = n_t - 1$ alors $n_t(t_{n_t}) = n_t(t_{n_{t'}}) + 1$ et en notant la partie stationnaire de cette somme comme suit

$$S_{num}(t_{n_t}) = \sum_{n=0}^{n_t(t_{n_t}) - 1} \{1\}^{n_t - n}(t_{n_t}) f(t_n) \tag{7.58}$$

(7.57) devient

$$S_{num}(t_{n_t}) = \{1\}^{n_t - (n_t(t_{n_t}) - 1)}(t_{n_t}) f(t_{n_t(t_{n_t}) - 1}) + S_{num}(t_{n_t - 1}) \tag{7.59}$$

Schéma numérique optimisé

La discrétisation des produits de convolution de (7.28) par (7.56), (7.58) et (7.59) permet d'écrire le schéma de résolution numérique à chaque instant t_n pour $0 \leq n \leq N$ de la manière suivante :

- Si $0 \leq n \leq m_r(t_n)$ le schéma numérique s'écrit comme (7.28) à savoir

$$(I - A_n^0) \bar{C}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k + C_n^{in} \tag{7.60}$$

- Si $n \geq m_r(t_n)$ le schéma numérique de résolution s'écrit de la manière suivante

$$(I - A_n^0) \bar{C}^n = b_n^{trans} + b_n^{\infty} + C_n^{in} \tag{7.61}$$

où

$$b_n^{trans} = \sum_{k=n - m_r(t_n)}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k \tag{7.62}$$

où b_n^{trans} est appelé la partie transitoire de la convolution discrète et b_n^{∞} la partie stationnaire de la convolution discrète. De plus $m_r(t_n) = \max_{p, p' \in \mathcal{P}} m_{p, p'}(t_n)$ où $m_{p, p'}$ est le nombre de pas de temps à partir duquel les noyaux de convolution associés aux pores p et p'

valent numériquement leur valeur finale. Ensuite d'après (7.59) la partie stationnaire de la convolution discrète se calcule de la manière suivante

$$\begin{cases} b_0^\infty = \{1\}^{n_t} A^\infty \bar{C}^0 \\ b_n^\infty = \{1\}^{n-(n-m_r(t_n)-1)}(t_n) A^\infty \bar{C}^{n-m_r(t_n)-1} + b_{n-1}^\infty \end{cases} \quad (7.63)$$

où

$$\{1\}^{n_t-n}(t) = \begin{cases} (1 - \alpha_0)(t_1 - t_0) & \text{si } n = 0 \\ (1 - \alpha_n)(t_{n+1} - t_n) + \alpha_{n-1}(t_n - t_{n-1}) & \text{si } 1 \leq n \leq n_t(t) - 1 \end{cases} \quad (7.64)$$

Et la matrice A^∞ est la matrice correspondant au transport stationnaire de premier ordre. Son expression se déduit de celle de M^∞ définie au chapitre 5 (5.187), par la relation $A^\infty = \frac{1}{T} M^\infty$ et qui permet d'écrire, en (7.65), cette matrice en fonction des temps caractéristiques de transport.

$$A_{pp'}^\infty = \begin{cases} \frac{1}{2t_{p'p}^v} \frac{e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} & \text{si } p' > p \text{ et } p' \neq p \\ \frac{1}{2t_{pp}^v} \frac{e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)} & \text{si } p \geq p' \text{ et } p' \neq p \\ - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{1}{2t_{pp'}^v} \frac{ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2}\right)} + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{t_p^{in}} - \frac{1}{t_p^{out}} \right) & \text{si } p' = p \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.65)$$

Finalement cette procédure permet d'obtenir un second membre dont le nombre de termes est majoré en fonction de la taille du pas de temps. On est donc assuré que le temps de calcul de la solution à chaque instant est majoré indépendamment du nombre de pas de temps nécessaire pour l'atteindre.

II.5 Conclusion

Dans cette partie on a exhibé un schéma numérique de résolution dont la solution converge vers la solution du système. Ensuite l'analyse des noyaux a permis de traiter le problème d'efficacité numérique que posaient les produits de convolution dont la discrétisation conduisait au calcul d'un nombre croissant de termes en fonction du nombre de pas de temps. Ainsi le temps de résolution de la solution par le schéma optimisé doit être bien plus faible que celle du schéma complet avec une erreur de l'ordre de η ((7.47) et (7.48)). Pour utiliser un tel schéma il est nécessaire de vérifier cette assertion en pratique, et c'est le premier objectif de la partie suivante concernant les tests numériques.

III Tests numériques

La modélisation du transport sur réseau de pores a abouti à plusieurs modèles dont l'étude a été effectuée dans le chapitre 5 et dans le chapitre 6 pour les aspects réactifs. Pour comprendre leurs spécificités en termes de transfert de masse au sein du réseau, il est nécessaire de les mettre en œuvre sur des réseaux simples qui permettent de limiter les effets dus à la topologie. Ainsi tous les

tests sont réalisés sur des réseaux de type cascade ; la Figure 7-1 (ou Figure 5-3) est une représentation d'un tel réseau. Ils présentent la particularité de supprimer les effets topologiques et ainsi de rendre les résultats obtenus plus facilement interprétables, en particulier dans les cas limites (Pe grand ou petit). En effet le transport de masse se fait suivant uniquement un chemin qui relie tous les pores entre eux. L'incompressibilité de l'eau impose que la vitesse est constante dans les liens.

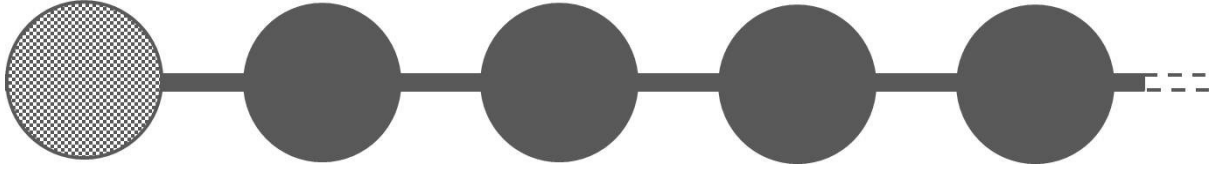


Figure 7-1 : Schéma des cinq premiers pores d'un réseau de pores en cascade où les cylindres et les sphères représentent respectivement les pores et les liens. Le pore rempli en damier est le premier pore.

Par conséquent, les conclusions résultant de la résolution du transport sur ce type de réseau concernent uniquement le schéma numérique et la morphologie du réseau. Ensuite, l'impact de la morphologie du réseau est étudié en considérant cette propriété homogène sur tous les éléments, c'est-à-dire que tous les pores possèdent les mêmes caractéristiques géométriques et il en est de même pour tous les liens. Les tests qui sont faits dans cette partie concernent, d'une part, la comparaison entre le schéma numérique complet et le schéma optimisé et, d'autre part, la comparaison des modèles de transport entre eux. À noter que la méthode présentée s'accorde avec n'importe quel réseau structuré ou non.

III.1 Comparaison schéma complet et schéma optimisé

L'efficacité de la procédure d'accélération nécessite d'être vérifiée suivant deux critères qui sont

- a) la pertinence de la méthode de détermination à priori du temps de relaxation τ_r^∞ du système et du nombre de pas de temps du régime transitoire $m_r(t_n)$
- b) l'évaluation du gain de temps induit par cette procédure et sa mise en perspective avec la précision numérique de la solution obtenue.

a) Temps de relaxation τ_r^∞ et du nombre de pas de temps transitoire $m_r(t_n)$

Le temps de relaxation du système étant le maximum des temps de relaxation des liens, il est donc suffisant de réduire sa comparaison entre sa valeur théorique et sa valeur numérique sur un seul lien. On rappelle que l'expression analytique du temps de relaxation τ^∞ , pour chaque lien est définie par

$$\tau^\infty \approx t^D f^\eta \left(\frac{Pe}{2} \right) \quad (7.66)$$

où η est l'erreur entre le noyau et sa valeur finale et f^η est la fonction

$$\forall x \in \mathbb{R}^+, f^\eta(x) = \frac{1}{(\pi^2 + x^2)} \times \ln \left(\frac{2\pi^2 sh(x)}{\eta x (\pi^2 + x^2) ch(x)} \right) \quad (7.67)$$

La Figure 7-2 (ou Figure 5-8) est la représentation du temps de relaxation, redimensionné par rapport au temps de dispersion, en fonction du nombre de Péclet c'est-à-dire la fonction f^η . Les calculs sont fait pour $\eta = 10^{-15}$ qui correspond à la précision numérique d'un machine en double précision. On

constate que les valeurs numériques se situent sur la courbe représentant l'expression analytique signifiant que (7.67) est une bonne expression du temps de relaxation en fonction du nombre de Péclet.

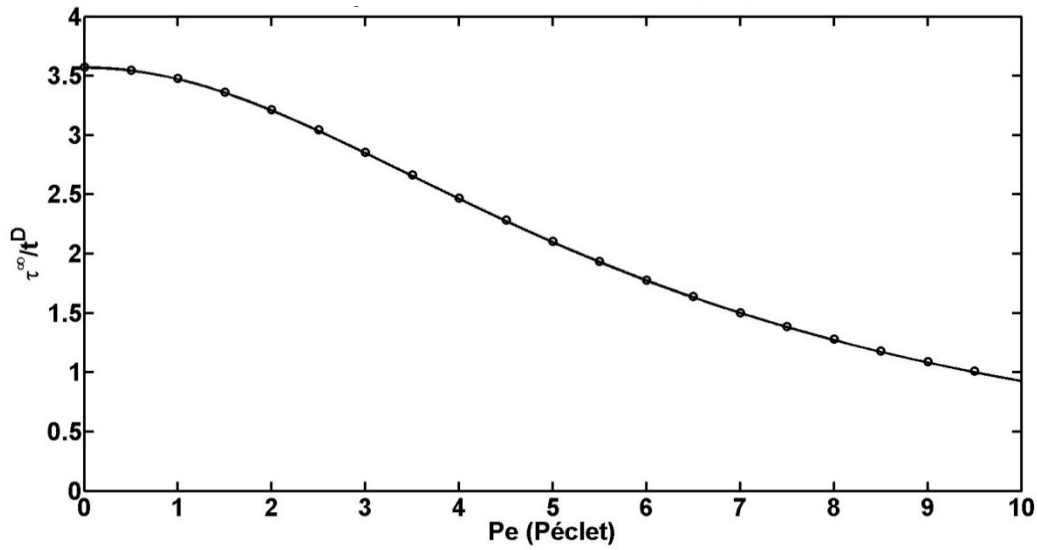


Figure 7-2 : représentation du temps de relaxation en fonction du nombre de Péclet. L'axe des ordonnées est redimensionné par rapport au temps de dispersion. La représentation analytique de cette fonction à l'aide de (7.67) est donnée en trait plein et les cercles sont les valeurs numériques de cette fonction pour certains Péclet obtenues en résolvant numériquement le problème (7.44).

Finalement à partir de cette expression le nombre de pas de temps transitoire est encadré par

$$\left\lfloor \frac{\tau^\infty}{dt_{max}} \right\rfloor + 1 \leq m(t_n) \leq \left\lfloor \frac{\tau^\infty}{dt_{min}} \right\rfloor + 1 \quad (7.68)$$

où dt_{max} est le pas de temps maximum et dt_{min} le pas de temps minimum.

b) Comparaison des schémas numériques optimisés avec le schéma complet

Ces tests numériques sont effectués pour la propagation d'un pulse de concentration à travers un réseau de pores homogènes comportant 10 pores placés en cascade. Tous les pores ont le même volume et les liens sont identiques (même section et même longueur), la vitesse du fluide dans le lien est arbitrairement prise à 1. Les caractéristiques du réseau sont décrites à travers les différents temps qui entrent dans le modèle de transport :

- Temps de vidange : $t^v = 10^{-3}s$
- Temps de dispersion : $t^D = 10^{-2}s$
- Temps de convection : $t^c = 1s$

On a donc un régime de transport dispersif car $Pe = 10^{-2}$ et le temps de relaxation est donné par $\tau^\infty = 10^{-2} \times f^\eta(5 \times 10^{-3}) = 3,57 \times 10^{-2}s$ où $\eta = 10^{-15}$. Enfin les simulations sont faites sur 10^4 pas de temps de $dt = 0.1s$, soit un temps de simulation de 10^3 secondes. Dans ce premier test on étudie l'impact sur le temps de résolution, du nombre de termes présent dans la somme transitoire du second membre du schéma numérique. Ce nombre est constant car le pas de temps l'est, c'est-à-dire que $m(t_n) = m$. La réalisation de ce test consiste à effectuer le même calcul pour différentes valeurs de m , et en particulier pour le schéma numérique complet on a $m = 10^4$. On sait que la

valeur optimale de ce nombre dépend du réseau à travers le temps de relaxation. Cependant le temps de résolution ne dépend que de la valeur de ce nombre et du nombre de pores. De plus d'après le paragraphe II.4, pour un réseau donné, le choix d'une valeur de m impactera la précision de la résolution numérique. Celle-ci est discutée dans un deuxième temps, cependant, par anticipation, on peut dire que théoriquement pour $m = \left\lfloor \frac{\tau^\infty}{dt} \right\rfloor + 1 = 1$ ((7.68)) la précision est de l'ordre de $\eta = 10^{-1}$ ((7.48) et (7.49)). Ainsi sur le réseau déterminé plus haut, les temps de résolution en fonction de la valeur de m sont valables pour tous les réseaux comportant 10 pores. Les résultats des simulations sont synthétisés dans le Tableau 1 où le gain de temps est défini par la formule

$$\text{Gain de temps} = \frac{\text{temps calcul schéma complet ou } m = 10^4}{\text{temps calcul schéma optimisé pour } m = *} \quad (7.69)$$

	Temps de calcul 10000 pas de temps	Gain de temps
Schéma complet ou $m = 10000$	13,5 heures	1
Schéma optimisé $m = 100$	17,5 minutes	46
Schéma optimisé $m = 50$	8,5 minutes	95
Schéma optimisé $m = 10$	2 minutes	405
Schéma optimisé $m = 1$	30 secondes	1620

Tableau 1 : récapitulatif des temps de calcul et du gain de temps du transport dans un réseau 1D homogène où $t^v = 10^{-3}s$, $t^D = 10^{-2}s$, $t^c = 1s$, $\tau^\infty = 3,57 \times 10^{-2}s$.

Le Tableau 1 révèle que le temps de calcul entre le schéma complet et le schéma optimisé chute drastiquement. Comme on pouvait s'y attendre, plus la valeur de m est petite, plus le gain de temps est important. En particulier le schéma optimisé est au minimum 46 fois plus rapide que le schéma complet lorsque m est 100 fois plus petite, et au maximum 1620 fois plus petit rapide lorsque m est 10^4 fois plus petit. On constate donc que l'optimisation du schéma est essentielle pour utiliser le modèle de transport (5.129) et ce type de résolution de manière opérationnel. À noter que, d'une part le choix de la valeur de m est indépendant du nombre de pores et, d'autre part, que la taille du système numérique croît linéairement avec le nombre de pores, par conséquent les résultats concernant le gain de temps sont transposables à des réseaux de plus grandes tailles.

Le but du second test est de montrer que pour une simulation donnée, on peut déterminer la plus petite valeur de m pour laquelle le schéma optimisé est équivalent, en termes de précision, au schéma complet. C'est le schéma optimisé optimal. La valeur de m , pour le réseau qui a été choisi est $m = \left\lfloor \frac{\tau^\infty}{dt} \right\rfloor + 1 = 1$. La Figure 7-3 montre l'évolution de l'erreur entre la solution issue du schéma complet et celle issue du schéma optimisé optimal dans le premier pore, le pore au centre du réseau et dans le dernier pore.

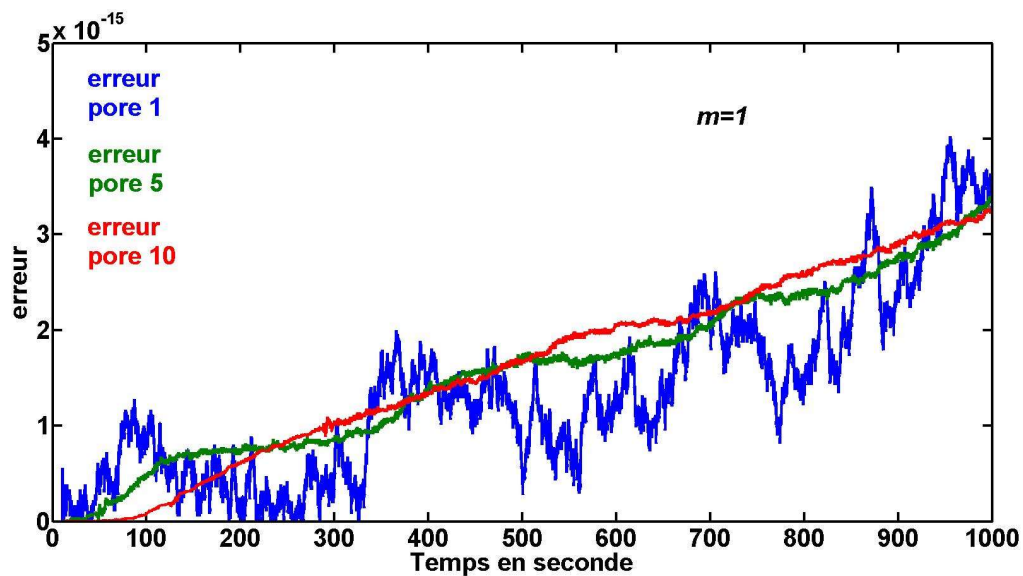


Figure 7-3 : évolution de l'erreur entre les solutions des deux schémas numériques dans les pores 1, 5 et 10 lors du transport d'un pulse de concentration dans un réseau 1D homogène où $t^v = 10^{-3}s$, $t^D = 10^{-2}s$, $t^c = 1s$, $\tau^\infty = 3,57 \times 10^{-2}s$.

Comme prévu théoriquement par (7.48) et (7.49), l'erreur est de l'ordre de $\eta = 10^{-15}$.

Conclusion

Ces deux tests permettent d'affirmer que le schéma numérique optimisé optimal est bien plus rapide que le schéma complet et que suivant sa précision, prédéterminée par la valeur de η , il en est un parfait substitut. Dans toute la suite on utilisera donc uniquement ce schéma pour des valeurs optimales de m correspondant à une erreur valant $\eta = 10^{-15}$, soit la précision numérique de la machine.

III.2 Conservation de la masse

La conservation de masse est la propriété principale qui détermine l'admissibilité d'un schéma numérique concernant le transport : lors d'un transport non réactif de masse, celle-ci se conserve. Par ailleurs on sait que, par construction, le modèle sur réseau de pores est conservatif. En effet on a supposé d'une part que les débits de masse entrant et sortant d'un pore à travers une interface pore-lien sont opposés et d'autre part qu'ils sont continus à ces interfaces. Par conséquent aucune masse n'est stockée au niveau de ces dernières. Ensuite cette propriété est valable tant que les fonctions d'évolution de la concentration dans les pores sont bornées. Elle s'applique donc aussi bien au modèle continu qu'au schéma numérique : par construction, la discrétisation du système de transport (5.129) consiste à moyenner la solution sur chaque intervalle de temps, ce qui en fait une fonction étagée et bornée (II.1 et II.2). On peut noter que ce schéma numérique est conservatif quel que soit la taille du pas de temps. Pour illustrer cette assertion on trace les courbes de restitution cumulées du transport d'un pulse de concentration sur un réseau cascade et on s'assure que toute la masse initialement présente est récupérée à la fin de la simulation dans le dernier pore qui sert d'exutoire.

Le réseau choisi est homogène, comporte 10 pores et ses temps caractéristiques du transport sont :

- Temps de vidange : $t^v = 1s$
- Temps de dispersion : $t^D = 10^{-2}s$

- Temps de convection : $t^c = 10^{-1} s$

On a donc un régime de transport dispersif car $Pe = 10^{-1}$ et le temps de relaxation est donné par $\tau^\infty = 10^{-1} \times f^\eta(5 \times 10^{-2}) = 3,57 \times 10^{-2} s$ où $\eta = 10^{-15}$. Enfin le temps de simulation est de 100 secondes. Les courbes de restitution cumulées pour $dt = 10^{-3} s$, $dt = 10^{-2} s$ et $dt = 10^{-1} s$ sont données dans la Figure 7-4.

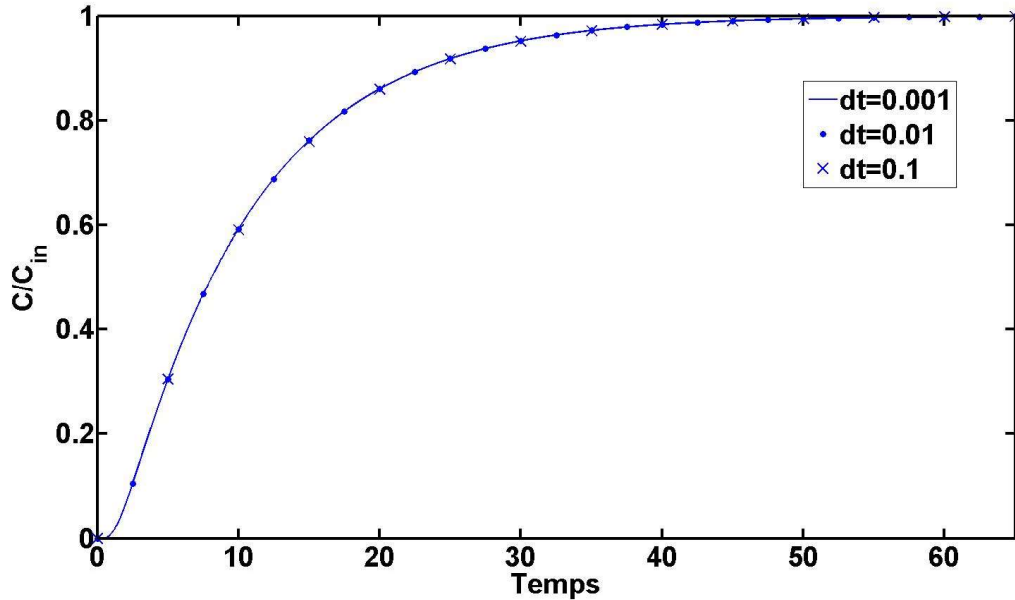


Figure 7-4 : Courbes de restitution cumulées pour $dt = 10^{-3} s$ (trait plein) , $dt = 10^{-2} s$ (points) et $dt = 10^{-1}$ (croix).

On constate que les courbes de restitution cumulées se superposent et montrent que le résultat obtenu en sortie du système est indépendant du pas de temps. En particulier il n'est pas nécessaire de choisir $dt \ll \tau^\infty$ et on peut directement chercher la solution relaxé en prenant $dt \gg \tau^\infty$. La conséquence est que le terme transitoire n'est plus nécessaire et donne $m = 1$. Ensuite en fin de simulation elles atteignent et se stabilisent à la valeur 1 signifiant que 100% de la masse initialement présente dans le réseau a été récupérée, ce qui confirme bien que la conservation de la masse est valable indépendamment de la valeur du pas de temps.

On remarque que cette illustration de la conservation de masse du schéma numérique reste vraie pour tous les sous-modèles discrets. En effet depuis le chapitre 5, on sait qu'en faisant tendre les paramètres sans dimension que sont Pe , ω et ε vers 0 ou $+\infty$, il est possible de déduire les sous-modèles convectif, dispersif et asymptotiques. En particulier cette remarque entraîne bien d'une part que les schémas asymptotiques sont valables uniquement lorsque $\varepsilon \sim 0$ et d'autre part qu'ils sont conservatifs. Pour comprendre, en première approche, leur impact sur transport de masse, on compare la courbe de restitution cumulée du modèle asymptotique du premier ordre avec celle du modèle complet. Ces deux courbes sont tracées dans la Figure 7-5.

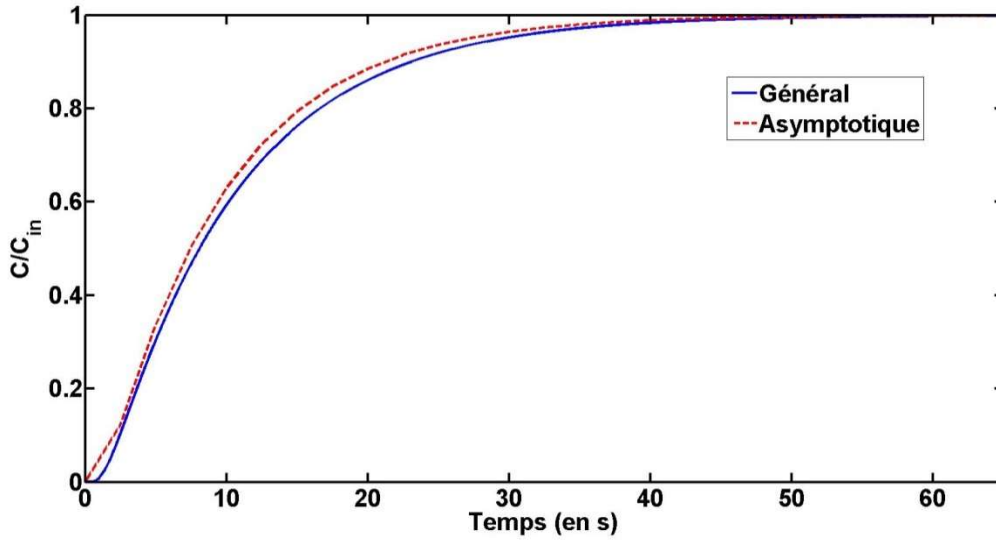


Figure 7-5 : Courbes de restitution cumulées issues du modèle général et du modèle asymptotique.

On observe que la courbe de restitution cumulée correspondant au modèle asymptotique est au-dessus de celle correspondant au modèle général. Ensuite l'écart entre ces courbes est faible en début de simulation ; le moment où 100% de la masse est sortie du réseau est approximativement le même pour les deux simulations ; enfin l'écart le plus important a lieu entre ces deux moments. Il apparaît que le schéma asymptotique accélère le transfert de masse entre le premier pore et le dernier pore, et que cette accélération est d'autant plus grande que la concentration dans les pores du réseau est forte. L'approfondissement de ce comportement est l'objet du paragraphe suivant concernant l'étude du domaine de validité des modèles asymptotiques.

III.3 Etude numérique des modèles asymptotiques

Le chapitre 5 a permis d'exhiber les modèles de transport en régime asymptotique. On sait qu'ils sont valables dès que le paramètre ε est proche de zéro. Contrairement au modèle général, les noyaux de convolutions les définissant sont indépendants du temps, par conséquent la discrétisation des convolutions ne contient pas de partie transitoire. Ainsi la résolution numérique peut se faire avec le schéma optimisé où $m = 1$, ce qui permet d'avoir un temps de résolution minimum (Tableau 1). Cet avantage doit être mis en perspective avec la précision de la solution numérique qui se dégrade lorsque la contrainte $\varepsilon \ll 1$ n'est plus vérifiée. Plus précisément, cette condition se détaille de la manière suivante : il existe ε^{max} tel que $1 \leq \varepsilon \leq \varepsilon^{max}$ et $\varepsilon^{max} \ll 1$, pour lequel les modèles asymptotiques sont valables pour $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon^{max}$ et inadéquat dès que $\varepsilon > \varepsilon^{max}$. Donc la détermination d'un ordre de grandeur pour ε^{max} permet d'avoir un critère de sélection des modèles asymptotiques. Ensuite on rappelle que le paramètre $\varepsilon = \frac{t^D}{T}$ se définit à partir d'un temps T caractérisant l'évolution macroscopique du système dont la valeur est laissée au choix du modélisateur en fonction de la connaissance qu'il a du système. Or cette évolution est pilotée intégralement par le changement de concentration au sein des pores. Par conséquent T est corrélé à un temps caractéristique de l'évolution de la concentration dans les pores qui est par défaut, dans le cas du transport non réactif, le plus petit temps de vidange des pores. Finalement les modèles asymptotiques sont valables si $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon^{max} \sim \frac{t^D}{t^v} \ll 1$. Ainsi d'après l'étude des noyaux de convolution en fonction de ce paramètre (chapitre 5 paragraphe V.3) les modèles asymptotiques sont équivalents à celui du premier ordre. Avec ces spécifications, l'objet des tests numériques de ce

paragraphe est de comprendre ce qui différencie le transfert de masse en régime asymptotique de celui en régime transitoire. En conséquence les tests numériques consistent à comparer sur plusieurs réseaux les solutions numériques obtenues à partir du modèle général et des modèles asymptotiques, pour en déduire leurs domaines d'équivalence et étudier leurs différences. Les tests numériques sont effectués sur trois réseaux homogènes de 10 pores pour lesquelles la résolution numérique de l'évolution de la concentration est faite à l'aide du modèle général et du modèle asymptotique du premier ordre, pour différents pas de temps. On rappelle que, d'après ce qui précède, les modèles asymptotiques sont équivalents à celui du premier ordre, la correction du second ordre étant négligeable ; ainsi le choix de travailler uniquement avec ce modèle asymptotique du premier ordre se justifie complètement. De plus le fait qu'il soit le modèle limite lorsque le paramètre ε tend vers 0 permet de mieux marquer les spécificités du transport de masse en régime asymptotique. Les paramètres morphologiques des réseaux sont donnés dans le Tableau 2 , leurs temps caractéristiques de transport sont donnés dans le Tableau 3 et les paramètres sans dimension de transport sont décrits dans le Tableau 4.

	Volume des pores (en m^3)	Longueur lien (en m)	Surface section (en m^2)
Réseau_1	10^{-14}	10^{-5}	10^{-10}
Réseau_2	10^{-15}	10^{-5}	10^{-10}
Réseau_3	10^{-15}	10^{-4}	10^{-10}

Tableau 2 : Caractéristiques morphologiques des réseaux

Régime Dispersif ($Pe = 0.1$)	Temps de vidange (en s)	Temps dispersion (en s)	Temps convection (en s)	Temps relaxation (en s)
Reseau_1	1	10^{-2}	10^{-1}	3.57×10^{-2}
Reseau_2	1	10^{-1}	1	3.57×10^{-1}
Reseau_3	1	1	10	3.57

Tableau 3 : temps caractéristiques de transports

	Pe	ω	ε
Réseau_1	0.1	10^{-1}	10^{-2}
Réseau_2	0.1	1	10^{-1}
Réseau_3	0.1	10	1

Tableau 4 : paramètres sans dimension des réseaux

Comme dans les tests numériques précédents, on transporte un pulse de concentration au sein du réseau. Pour chacun des trois réseaux on porte sur un graphe les courbes d'évolutions de la concentration dans les pores 2, 5 et 10 et sur un autre graphe les courbes de restitution cumulée (au pore 10). Les graphes sont donnés à chaque fois pour le modèle général et pour le modèle asymptotique.

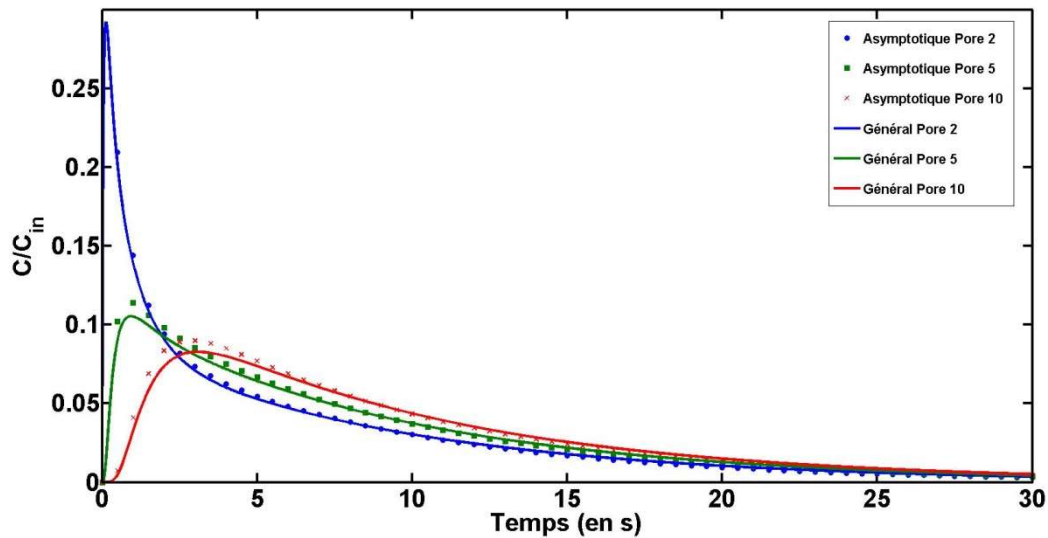


Figure 7-6 : courbes d'évolution de la concentration dans les pores 2, 5 et 10 issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_1

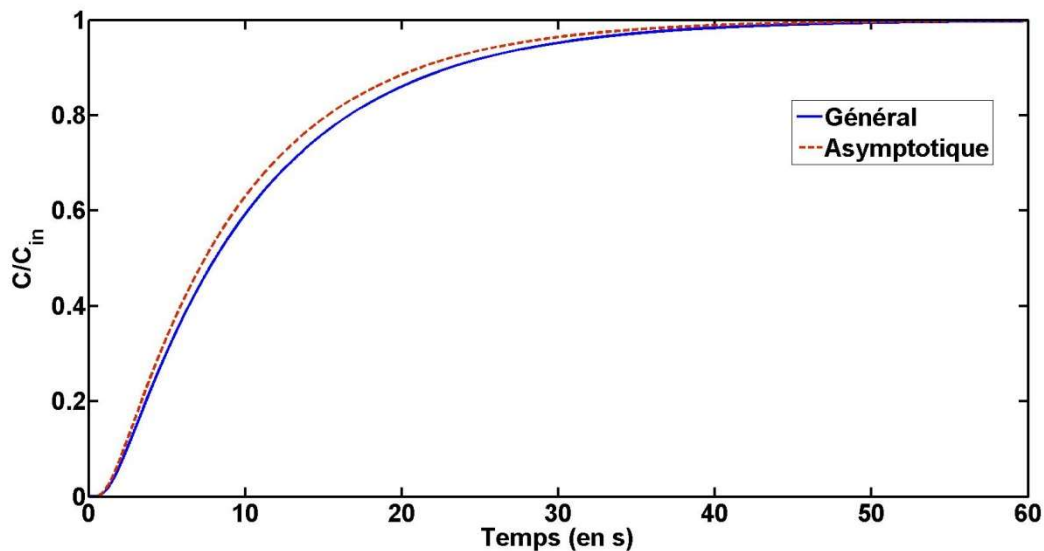


Figure 7-7 : courbes de restitution cumulée issues du modèle générale et du modèle asymptotique pour Réseau_1

Les Figure 7-6 et Figure 7-7 compilent les résultats de la simulation effectuée sur Réseau_1. Elles montrent que les courbes d'évolution de la concentration dans les pores et les courbes de restitution cumulée sont quasiment superposées. Ainsi le transport de masse dans ce réseau en régime asymptotique se fait de manière similaire à celui en régime transitoire. Finalement les paramètres du réseau entraînent que la concentration dans les pores varie suffisamment lentement pour considérer

que le régime asymptotique de transport dans les liens est toujours atteint. Comme attendu cette conclusion est en accord avec la valeur du paramètre $\varepsilon = 10^{-2} \ll 1$.

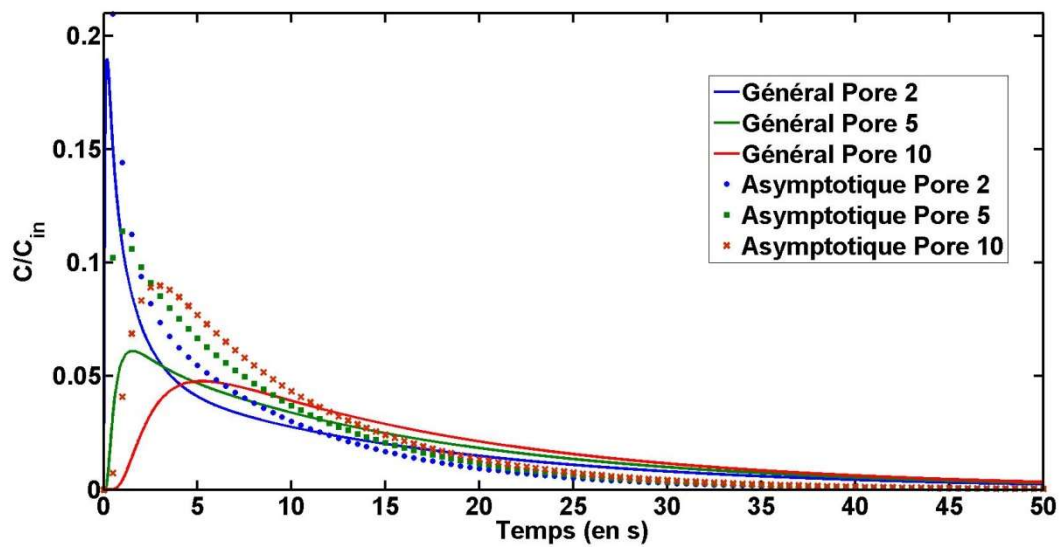


Figure 7-8 : courbes d'évolution de la concentration dans les pores 2, 5 et 10 issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_2

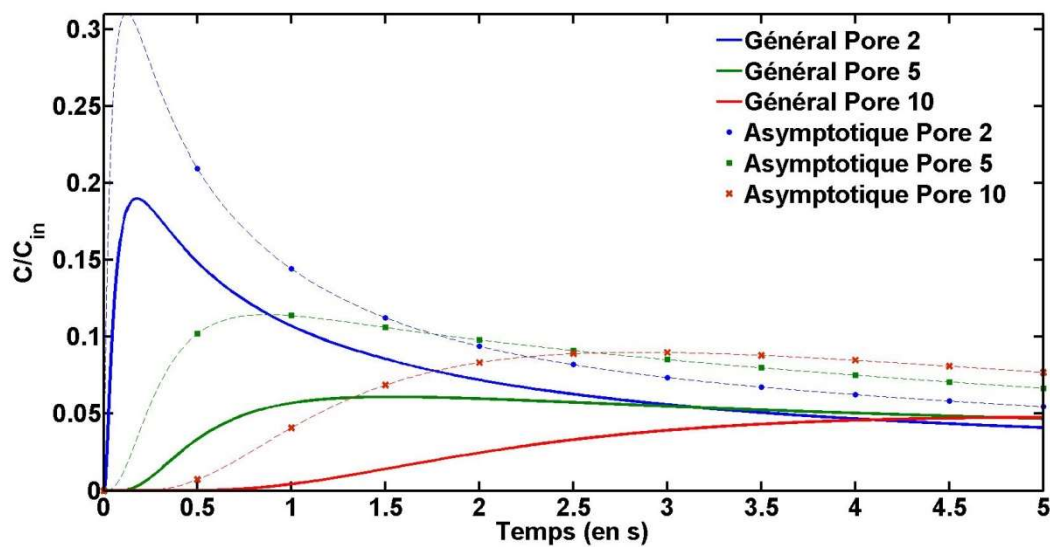


Figure 7-9 : zoom sur les premiers temps des courbes d'évolution de la concentration dans les pores 2, 5 et 10 issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_2

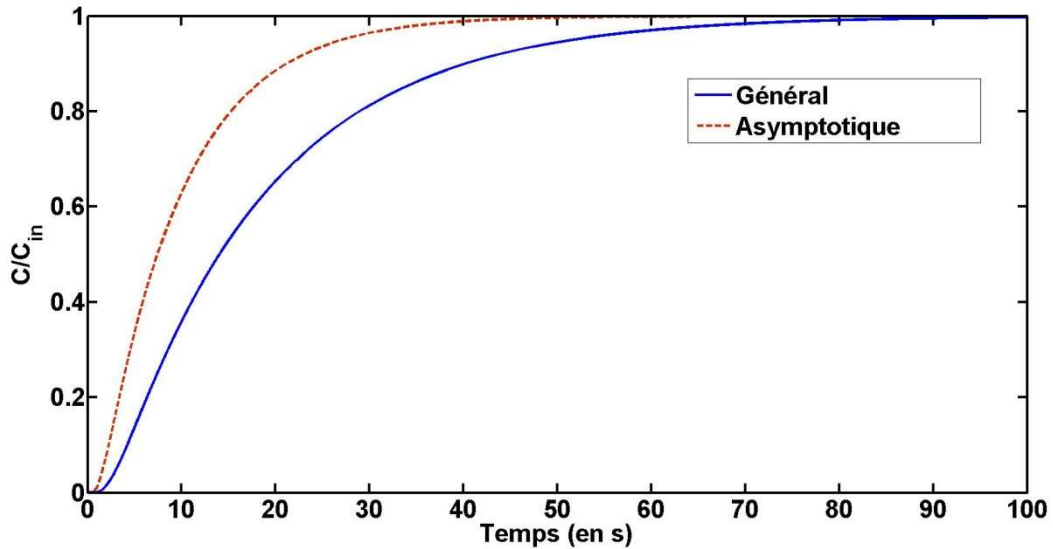


Figure 7-10 : courbes de restitution cumulées issues du modèle générale et du modèle asymptotique pour Réseau_2

La Figure 7-8 montre que les courbes d'évolution de la concentration, issues de la résolution du modèle asymptotique diffèrent de celles obtenues avec le modèle général. Les courbes d'évolution possèdent une phase de croissance correspondant au remplissage du pore et une phase de décroissance correspond à sa vidange. En régime asymptotique les phases de croissance et de décroissance sont plus rapides, donc les pores se remplissent et se vident beaucoup plus vite. Le maximum de concentration est obtenu plus tôt et est plus élevé. En effet en régime asymptotique le flux de masse à chaque instant se conserve le long du lien (voir chapitre 5), par conséquent la masse sortant d'un pore est égale à celle rentrant dans le pore suivant. Ainsi, s'il se vide plus vite, son suivant se remplit plus vite donc le maximum de concentration de ce dernier est atteint plus tôt. Enfin, par conservation de masse puisque le support de la courbe est plus petit alors le maximum est automatiquement plus élevé. En zoomant sur les premiers temps (Figure 7-9) on constate que la masse arrive plus vite dans chacun des pores en régime asymptotique, ceci est aussi une conséquence de la conservation du flux de masse le long des liens à chaque instant. Finalement le modèle asymptotique accélère le transport de masse au sein de ce réseau. Cette conclusion s'illustre bien par le graphe de la Figure 7-10 montrant les courbes de restitution cumulées : on constate que le réseau se vidange plus vite avec le modèle asymptotique. Enfin, en reprenant la valeur de $\varepsilon = 10^{-1} \ll 1$, on s'aperçoit que pour cette valeur le régime asymptotique de transport dans les liens n'est jamais atteint invalidant le modèle asymptotique.

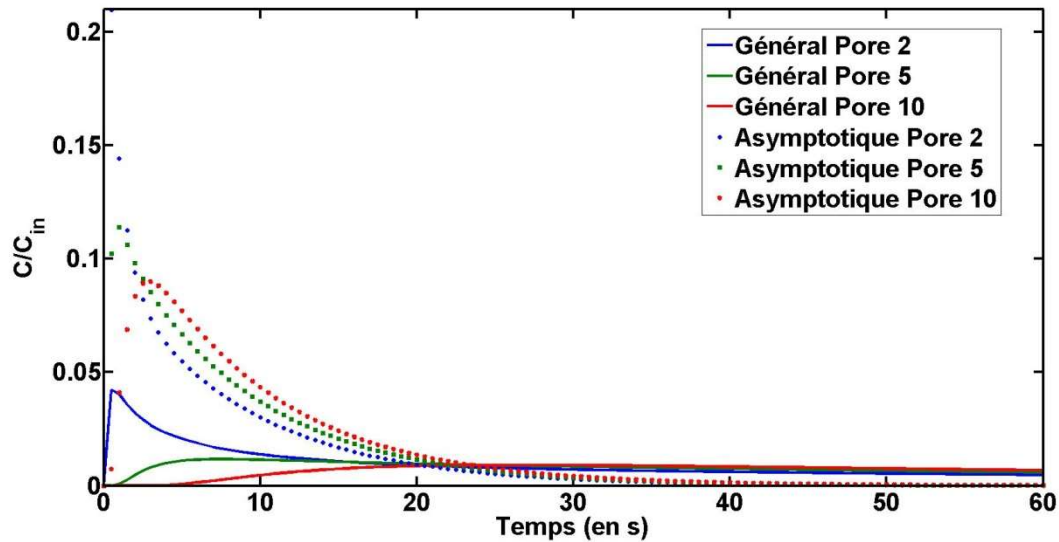


Figure 7-11 : courbes d'évolution de la concentration dans les pores 2, 5 et 10 issues du modèle général et le modèle asymptotique pour Réseau_3

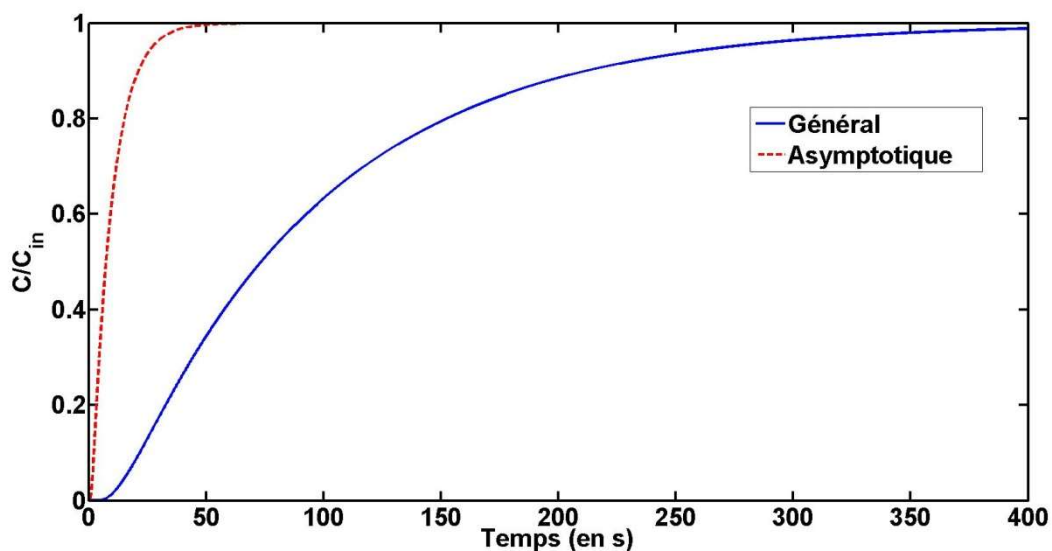


Figure 7-12 : courbes de restitutions cumulées issues du modèle général et du modèle asymptotique pour Réseau_3

Les Figure 7-11 et Figure 7-12 regroupent les résultats de la simulation effectuée sur Réseau_3. Les observations et les conclusions dans ce cas sont identiques à celles concernant les simulations sur Réseau_2 (Figure 7-8, Figure 7-9 et Figure 7-10). Dans ce cas les différences sont bien plus marquées. Cependant elles sont en conformité avec la valeur de $\varepsilon = 1$ qui n'est pas négligeable devant 1, donc on savait à priori que le modèle asymptotique était inadéquat dans ce cas.

La Figure 7-13 montre sur un même graphe les courbes de restitution cumulées, issues du modèle asymptotique, pour les trois réseaux. On observe que celles-ci se superposent. Pour comprendre les implications de cette observation, il est nécessaire d'exhiber les paramètres mis en jeu. En régime asymptotique, les temps caractéristiques sont les temps de vidange t^v , de dispersion t^D et de

convection t^c permettant de définir deux paramètres sans dimension que sont $Pe = \frac{t^D}{t^v}$ et $\varepsilon = \frac{t^D}{t^v}$ (ou $\omega = \frac{t^c}{t^v}$). Ici on travaille donc avec Pe et ε car, par définition des réseaux, le Péclet est identique pour les trois réseaux ; ils diffèrent par la valeur de ε allant de 10^{-2} à 1. Par conséquent, le fait que les courbes de restitutions se superposent, entraîne qu'en régime asymptotique le transfert de masse est principalement piloté par le régime de transport quantifié par Pe . Cette indépendance vis-à-vis de ε ou ω signifie que le temps caractéristique d'évolution de la concentration dans les pores est le temps de vidange ; car dans ce cas le modèle de transport asymptotique, adimensionné par rapport à t^v , s'écrit uniquement en fonction des nombres de Péclet. Ensuite le fait que dans notre cas les trois réseaux possèdent le même temps de vidange entraîne qu'ils sont équivalents vis-à-vis du modèle asymptotique.

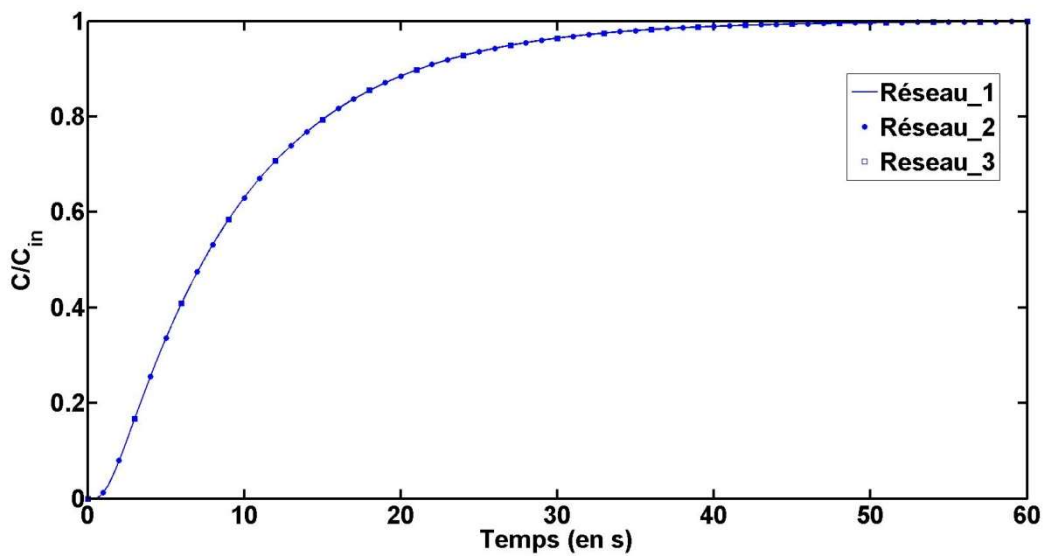


Figure 7-13 : courbes de restitution cumulées issues du modèle asymptotique pour Réseau_1, Réseau_2 et Réseau_3.

Ces tests numériques établissent d'une part que le temps caractéristique d'évolution de la concentration dans les pores est bien corrélé au temps de vidange, et d'autre part que le domaine d'équivalence entre le modèle général et les modèles asymptotique se situe pour $0 \leq \varepsilon \leq 10^{-2}$ soit $\varepsilon^{max} = 10^{-2}$. Lorsqu'ils sont mis en défaut soit $\varepsilon > 10^{-2}$, ces derniers accélèrent le processus de transport en limitant les effets capacitifs des liens qui sont responsables du ralentissement du transfert de masse dans ceux-ci.

III.4 Conclusion

Les tests numériques ont montré la pertinence du modèle de transport général pour résoudre le transport masse dans les réseaux pores. En effet on a développé un schéma numérique conservant la masse lors du transport. Si les expressions permettant la détermination de la concentration dans les pores sont assez lourdes, leur optimisation permet de faire chuter les temps de calculs tout en gardant une précision numérique choisie à priori. Ensuite on a montré que la validité du modèle dépendait des caractéristiques du réseau à travers la condition $\varepsilon \leq 10^{-2}$. Son utilisation dans des cas non appropriés conduit à une surestimation de la vitesse du transport de masse au sein du réseau. Le réseau utilisé dans ces tests est simple : les volumes des pores, les sections et longueurs des liens et la vitesse de transport U sont identiques. Cela permet de n'avoir qu'une seule valeur de chacun des

trois temps caractéristiques qui sont les temps de vidange des pores, des temps de dispersion et de convection dans les liens et ainsi de mieux pouvoir comparer les trois phénomènes qu'ils sous-tendent. Dans un réseau de pores quelconque il existera une multiplicité des valeurs, à chaque couple pore-lien sera associé une valeur de temps de vidange et à chaque lien une valeur de temps de convection et de dispersion. L'étude précédente sur un réseau quelconque semble difficile à mener mais on peut sans doute estimer que c'est pour chacun que la comparaison des trois temps qui doit être faite. La contrainte la plus forte donne le pas de temps, le nombre de termes à adopter pour le schéma optimisé et la condition de validité du modèle asymptotique.

IV Mise à l'échelle

L'intérêt majeur des réseaux pores réside dans leur aptitude à suivre l'écoulement sur un volume porale important et notamment de la taille du VER. Ainsi ils rendent possible le calcul des propriétés effectives d'un milieu poreux relativement à un processus. Dans le cas du transport réactif, ces propriétés macroscopiques sont la porosité, la vitesse d'écoulement de Darcy, la perméabilité, le coefficient de dispersion et les vitesses de réactions. La suite traite du calcul de ces grandeurs en utilisant l'approche développée dans les chapitres précédents

IV.1 Préparation de l'échantillon de milieu poreux

Certains de ces paramètres macroscopiques ne sont pas scalaires mais sont des vecteurs ou des tenseurs. Donc leur calcul nécessite certaines hypothèses sur la forme de l'échantillon et sur la méthode de résolution. Les propriétés macroscopiques vectorielles possèdent au maximum 3 composantes, une par direction. Leurs calculs dans une direction nécessite de considérer que les bords de l'échantillon sont orthogonaux à cette direction ; ainsi ces bords sont parallèles entre eux et ils définissent les faces d'entrée et de sortie du réseau dans cette direction. En particulier le calcul dans les trois directions de l'espace entraîne que l'échantillon tient dans un parallélépipède rectangle (Figure 7-14).

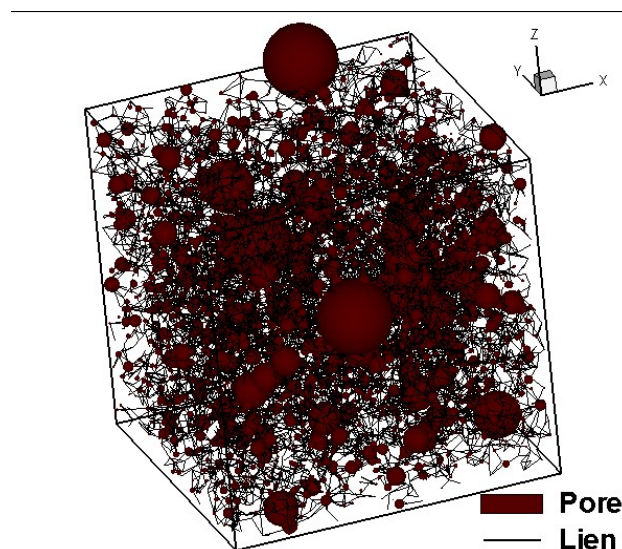


Figure 7-14 : schéma d'un réseau de pores, représentant un échantillon de milieu poreux

D'autre part les tenseurs considérés sont du deuxième ordre, donc ils s'identifient à des matrices de taille 3×3 . Pour réduire le nombre de calculs, on suppose que les tenseurs sont réduits à leur forme principale, c'est-à-dire que seuls les coefficients diagonaux sont non nuls. Pour obtenir une telle forme, le calcul du tenseur dans une direction nécessite de supposer que les liens (ou les pores) reliés

à l'extérieur du réseau (ou de l'échantillon) sont uniquement situés sur les faces d'entrée et de sortie associées à cette direction. On bouche artificiellement les liens reliés à l'extérieur dans les autres directions. À noter que les calculs de cette partie s'étendent sans problème à des tenseurs de forme quelconque.

IV.2 La porosité

La porosité ϕ d'un échantillon de milieu poreux modélisé par un réseau de pores se calcule à partir du volume des pores et des liens. On a

$$\phi = \frac{\sum_{p \in \mathcal{P}} V_p + \sum_{l \in \mathcal{L}} V_l}{V_{milieu}} \quad (7.70)$$

où on rappelle que V_p pour $p \in \mathcal{P}$ et V_l pour $l \in \mathcal{L}$ sont respectivement le volume du pore p et du lien l . V_{milieu} est le volume de l'échantillon.

IV.3 Vitesse d'écoulement macroscopique

Le modèle sur réseau de pores de l'écoulement incompressible a été établi au chapitre 4. Une fois sa résolution effectuée, on a accès aux valeurs des vitesses d'écoulement et des débits dans tous les liens du réseau. La vitesse d'écoulement macroscopique est un vecteur à trois composantes correspondant aux directions de l'espace. On en déduit le débit à travers les surfaces délimitant l'échantillon. Le débit moyen du fluide dans la direction $i \in \{1,2,3\}$ Q_i^v , traversant le milieu poreux, est donné par

$$Q_i^v = \sum_{l > out-i} q_l^v = \sum_{l > out-i} U_l S_l = \sum_{in-i > l} q_l^v = \sum_{in-i > l} U_l S_l \quad (7.71)$$

où la notation $l > out-i$ (resp. $in-i > l$) signifie que le lien l est relié à la face de sortie (resp. entrée) du réseau dans la direction i pour l'écoulement. Ensuite la vitesse moyenne en entrée (resp. sortie) du réseau dans la direction $i \in \{1,2,3\}$, U_i^{in} (resp. U_i^{out}) se calcule de la manière suivante

$$U_i^{in} = \frac{Q_i^v}{S_i^{in}} \text{ et } U_i^{out} = \frac{Q_i^v}{S_i^{out}} \quad (7.72)$$

où S_i^{in} et S_i^{out} sont respectivement les surfaces des faces d'entrée et de sortie du réseau dans la direction $i \in \{1,2,3\}$. Dans le cas où $S_i^{in} = S_i^{out}$ on note ces vitesses U_i , et le vecteur vitesse s'écrit $\vec{U} = (U_1, U_2, U_3)^T$

IV.4 Tenseur de perméabilité intrinsèque

Le tenseur de perméabilité intrinsèque est la capacité du milieu à laisser passer un fluide dans chacune des directions. On note

$$\bar{\bar{k}} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 \end{bmatrix} \quad (7.73)$$

Pour son calcul on suppose qu'à l'échelle macroscopique, l'écoulement est régit par la loi de Darcy. Ici elle s'exprime comme suit :

$$\vec{U} = -\frac{\bar{\bar{k}}}{\mu} \vec{\nabla} P \quad (7.74)$$

où $\vec{U}$ est la vitesse de Darcy, μ est la viscosité dynamique du fluide et P la pression totale dans le fluide. On suppose qu'à l'échelle macroscopique le gradient de pression est constant, donc pour $i \in \{1,2,3\}$

$$(\vec{\nabla}P)_i = \frac{P_i^{out} - P_i^{in}}{L_i} \quad (7.75)$$

où P_i^{out} et P_i^{in} sont les pressions respectives sur la face de sortie et d'entrée dans la direction i et L_i est la distance dans cette direction entre ces deux faces. Finalement

$$k_i = \mu \frac{U_i}{(\vec{\nabla}P)_i} = \mu \frac{U_i L_i}{P_i^{in} - P_i^{out}} \quad (7.76)$$

IV.5 Le tenseur de dispersion

Le tenseur de dispersion quantifie l'étalement de la concentration du soluté au sein du réseau. On le note $\bar{D}$ et son expression se décompose de la manière suivante

$$\bar{D} = \bar{D}_m + \bar{D}_L \quad (7.77)$$

où $\bar{D}_m$ correspond à la dispersion au sein du réseau dû uniquement à la diffusion moléculaire et $\bar{D}_L$ correspond à celle dû à l'hétérogénéité des vitesses d'écoulement au sein du réseau.

Ce tenseur se calcule à partir de la courbe de restitution dans la direction i , notée BCT_i , qui dans le cas des réseaux pores se définit de la manière suivantes : pour $t \geq 0$,

$$BCT_i(t) = \sum_{p > (out-i)} q_{p(out)}^v \bar{C}_p(t) \quad (7.78)$$

Où p tel que $p > (out)$ correspond aux pores de sortie du réseau, c'est-à-dire les pores tel que le débit $q_{p(out)}^v$ dans le lien qui les relie à une face extérieur soit positif. Une fois cette courbe calculée on peut déterminer le coefficient de dispersion en la comparant à la solution analytique du transport convectif-dispersif. Une possibilité est de rechercher les paramètres de la solution analytique permettant de minimiser une fonction de l'écart entre ces deux courbes. À noter que l'expression (7.78) suppose que le débit de masse sort du réseau est purement convectif, ce qui empêche d'utiliser cette formulation dans le cas où la vitesse de Darcy est nulle, i.e $\vec{U} = \vec{0}$. En vérité l'expression générale de la courbe de restitution est

$$BCT_i(t) = \sum_{p \sim (out-i)} \max(Q_p^{out-i}, 0) \quad (7.79)$$

où Q_p^{out-i} est le débit de masse à l'interface aval du lien se situant sur la face de sortie du réseau dans la direction i . D'après l'annexe D son expression nécessite de déterminer la valeur de la concentration dans le pore artificiel permettant de définir les conditions aux limites de transport. On rappelle que dans le cas d'un débit de sortie purement convectif, on considère que le lien de sortie est de longueur négligeable et que la concentration dans le pore artificiel est égale à celle dans le pore du réseau adjacent à ce pore ; ce qui revient à déplacer la surface de l'échantillon sur les sorties

des pores se vidant par cette surface. Dans ces conditions $Q_p^{out-i} = q_{p(out)}^v \bar{C}_p$ et on retrouve l'expression (7.78). Dans le cas général l'expression Q_p^{out-i} dans le domaine de Laplace est

$$\begin{aligned} \widehat{Q_p^{out-i}} = & \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_p(s) + \frac{q_{p'p}^v}{2} \left(1 - \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}} ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \right) \widehat{C_p^{(ext)}}(s) \\ & + \frac{\int_0^1 C_{(ext)p}^0(l_{p'p} x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}} x^*\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} l_{p'p} S_{p'p} \end{aligned} \quad (7.80)$$

Dans le domaine temporel, ce débit peut être négatif ou positif, par conséquent $\max(Q_p^{out-i}, 0)$ est le débit de masse sortant du réseau dans la direction i . Afin de s'assurer que le débit est toujours positif, c'est-à-dire qu'aucune masse de soluté n'entre dans le réseau par les liens sur la face de sortie, il est suffisant de supposer que le débit dispersif sortant soit positif, soit que $C_p \geq C_p^{(ext)}$. Ainsi dans le cas où la dispersion contrôle le transport de masse dans le lien de sortie, on choisi $C_p^{(ext)} = 0$. Et en supposant que les liens du bord sont initialement vidés de toute masse, on a

$$\widehat{Q_p^{out-i}} = \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_p(s) \quad (7.81)$$

Par conséquent dans le domaine temporel

$$Q_p^{out-i} = \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \left(\frac{dK_{p'p}^1}{dt} * \bar{C}_p \right)(t) \quad (7.82)$$

où

$$\frac{dK_{p'p}^1}{dt} = -\frac{4}{Pe \times t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n n^2 \pi^2 e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \quad (7.83)$$

Maintenant à partir des expressions (7.79) et (7.82) on calcule la courbe de restitution, puis une optimisation comme explicitée dans le cas convectif permet de calculer le coefficient de dispersion pour toutes les conditions aux limites. Cette méthode nécessite de déterminer l'intégralité de la courbe de restitution afin de calculer le coefficient de dispersion. Dans les cas où le transport est gouverné principalement par la dispersion, cette résolution peut s'avérer extrêmement longue. En réalité la dispersion est associée naturellement au moment d'ordre deux de la courbe de restitution (De Arcangelis et al.,1986 ; Koplik et Wilkinson,1988) car elle mesure l'étalement de celle-ci par rapport au transport moyen au sein du réseau. Le principe de calcul de la dispersion par cette méthode est analogue à celui de la méthode précédente :

- On détermine numériquement le moment du deuxième ordre de la courbe de restitution donnée par (7.79)

- Puis on ajuste le coefficient de dispersion effectif du réseau en fonction du moment d'ordre deux de la solution analytique du transport convectif-dispersif à l'échelle du réseau (macroscopique).

Par définition le moment d'ordre n de la concentration en un point d'un milieu poreux est donné par

$$m_n(c, X) = \frac{\int_0^{+\infty} t^n c(t, X) dt}{\int_0^{+\infty} c(t, X) dt} \quad (7.84)$$

où la variable $X = (x, y, z)$ correspond aux coordonnées spatiales et c est la concentration au sein du milieu poreux. À partir de cette formule, on déduit les moments du débit de masse Q traversant n'importe quelle nappe (ou section) de l'échantillon :

$$m_n(Q, \mathcal{N}) = \frac{\int_0^{+\infty} t^n \int_{\mathcal{N}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt}{\int_0^{+\infty} \int_{\mathcal{N}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt} \quad (7.85)$$

où $\mathcal{N}$ représente la nappe choisie, $\vec{J}$ est le flux de masse traversant la nappe et $\vec{n}$ est le vecteur normal extérieur à un volume dont $\mathcal{N}$ est le bord. En particulier la courbe de restitution, notée BCT , du réseau est définie par

$$BCT(t) = \int_{\mathcal{N}_{out}} J^+(t, \sigma) d\sigma \quad (7.86)$$

où $J^+ = \max(\vec{J} \cdot \vec{n}, 0) = \max(\bar{J}, 0)$ où $\bar{J}$ est la valeur algébrique du flux de masse à travers la nappe de sortie de l'échantillon $\mathcal{N}_{out}$ et $\vec{J} = \vec{u}c - D_m \nabla c$. Il s'ensuit donc que

$$m_n(BCT, \mathcal{N}_{out}) = \frac{\int_0^{+\infty} t^n \int_{\mathcal{N}_{out}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt}{\int_0^{+\infty} \int_{\mathcal{N}_{out}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt} \quad (7.87)$$

En particulier dans le cas où le bord sortie du réseau est une section sur lequel le flux est y uniquement convectif et orthogonale à cette section, la courbe de restitution s'exprime comme suit

$$BCT(t) = \int_{S_{out}} u^+(t, \sigma) c(t, \sigma) d\sigma \quad (7.88)$$

où $u^+ = \max(\vec{u} \cdot \vec{n}, 0) = \max(\bar{u}, 0)$ et $\bar{u}$ est la valeur algébrique de la vitesse qui est positive si la vitesse est orientée vers l'extérieur du réseau et négative sinon. (7.88) est la formulation continue de celle associée au réseau de pores dont l'expression est donnée par (7.78). Puis les moments de la courbe de restitution sont données par

$$m_n(BCT, S_{out}) = \frac{\int_0^{+\infty} t^n \int_{S_{out}} u^+(t, \sigma) c(t, \sigma) d\sigma dt}{\int_0^{+\infty} \int_{S_{out}} u^+(t, \sigma) c(t, \sigma) d\sigma dt} \quad (7.89)$$

Les moments condensent l'information portée par les courbes de restitution. Il n'est cependant pas nécessaire d'avoir l'expression de la concentration dans le domaine temporel et la formulation dans le domaine de Laplace amène à des développements bien plus simples. En effet

$$m_n(BCT, S_{out}) = \frac{1}{\int_0^{+\infty} \int_{N_{out}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt} (-1)^n \frac{\partial^n \widehat{BCT}}{\partial s^n} (s = 0) \quad (7.90)$$

Dans le cas d'un écoulement stationnaire, le calcul des moments de la courbe de restitution nécessite de connaître uniquement les moments de la concentration et de son gradient en sortie du réseau : on a

$$m_n(BCT, S_{out}) = \frac{\int_{S_{out}} (\vec{u} m_n(c, \sigma) - D_m \nabla m_n(c, \sigma)) \times \left(\int_0^{+\infty} c(t, \sigma) dt \right) d\sigma}{\int_0^{+\infty} \int_{N_{out}} \vec{J}(t, \sigma) \cdot \vec{n}(\sigma) d\sigma dt} \quad (7.91)$$

où

$$m_n(c, X) = \frac{1}{\int_0^{+\infty} c(t, X) dt} (-1)^n \frac{\partial^n \hat{c}(s, X)}{\partial s^n} (s = 0) \quad (7.92)$$

Ces formules (7.90), (7.91) et (7.92) permettent de calculer les moments à partir de la transformation de Laplace. L'expression (7.90) est très générale et son application nécessite de déterminer l'expression dans le domaine de Laplace de la courbe de restitution suivant l'échelle à laquelle le calcul s'effectue : (7.91) est son application à l'échelle microscopique. Pour le modèle de réseau de pores l'expression de $\widehat{BCT}$ est donnée dans le cas général par (7.79) avec (5.67) et (7.81). En rappelant que d'après (5.73), les noyaux de convolution s'expriment comme suit

$$\begin{aligned} \widehat{K^1}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} \\ \widehat{K^2}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s) ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} \\ \widehat{K^{in}}(s, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s) x^*\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} \end{aligned} \quad (7.93)$$

On a, après supposition que les liens de sortie ne contiennent pas de masse initialement, les débits de masse sortant du réseau qui s'expriment de la manière suivante :

$$\widehat{Q_p^{out-i}} = \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{d\widehat{K_{p'p}^1}}{dt}(s) \widehat{C_p}(s) + \frac{q_{p'p}^v}{2} \left(1 - \frac{d\widehat{K_{p'p}^2}}{dt}(s) \right) \widehat{C_p^{(ext)}}(s) \quad (7.94)$$

Par conséquent en dérivant cette expression par rapport à la variable de Laplace, les moments des débits de masse sortant du réseau s'exprime comme suit

$$\begin{aligned} m_n(Q_p^{out-i}) &= \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} m_{n-k} \left(\frac{dK_{p'p}^1}{dt} \right) m_k(\overline{C_p}) + \frac{q_{p'p}^v}{2} m_n(C_p^{(ext)}) \\ &\quad - \frac{q_{p'p}^v}{2} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} m_{n-k} \left(\frac{dK_{p'p}^2}{dt} \right) m_k(C_p^{(ext)}) \end{aligned} \quad (7.95)$$

Ainsi les moments de la courbe de restitution de masse dans la direction $i \in \{1,2,3\}$ sont d'après (7.95) et (7.79)

$$m_n(BCT_i) = \sum_{p \sim (out-i)} m_n(Q_p^{out-i}) \quad (7.96)$$

Ces expressions montrent que le calcul des moments de la courbe de restitution nécessite de déterminer ceux de la courbe d'évolution de la concentration dans les pores en sortie. Pour cela on reprend l'expression du modèle de transport dans le domaine de Laplace, développé pour des conditions aux limites quelconques (Annexe D), que l'on réécrit ici à l'aide de (5.73):

$$\begin{aligned} V_p s \widehat{C_p}(s) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{d\widehat{K_{p'p}^1}}{dt}(s) \widehat{C_{p'}}(s) \\ & + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{d\widehat{K_{pp'}^1}}{dt}(s) \widehat{C_{p'}}(s) \\ & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \frac{d\widehat{K_{pp'}^2}}{dt}(s) \widehat{C_p}(s) + \frac{d\widehat{M_p^{in}}}{dt}(s) \end{aligned} \quad (7.97)$$

où $\bar{\mathcal{P}} = \mathcal{P} \cup \mathcal{P}^{ext}$ où $\mathcal{P}$ est l'indice de tous les pores à l'intérieur du réseau et $\mathcal{P}^{ext}$ contient les indices des pores artificiels et

$$\begin{aligned} \frac{d\widehat{M_p^{in}}}{dt}(s) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} \frac{d\widehat{K_{p'p}^{in}}}{dt}(s, x^*) dx^* l_{p'p} S_{p'p} \\ & + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}x^*} \frac{d\widehat{K_{pp'}^{in}}}{dt}(s, 1-x^*) dx^* l_{pp'} S_{pp'} + V_p \bar{C_p}(0) \end{aligned} \quad (7.98)$$

La différentiation de ces expressions par rapport à la variable de Laplace permet de déduire les équations vérifiées par les moments des évolutions de la concentration dans tous les pores du réseau et en particulier dans ceux situés sur le bord de sortie. En effet celles-ci s'écrivent

$$\begin{aligned} V_p n \times m_{n-1}(\bar{C_p}) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} m_{n-k} \left(\frac{dK_{p'p}^1}{dt} \right) m_k(\bar{C_{p'}}) \\ & + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} m_{n-k} \left(\frac{dK_{pp'}^1}{dt} \right) m_k(\bar{C_{p'}}) \\ & - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} m_{n-k} \left(\frac{dK_{pp'}^2}{dt} \right) m_k(\bar{C_p}) + m_n \left(\frac{dM_p^{in}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (7.99)$$

Avec

$$\begin{aligned}
m_n \left(\frac{dM_p^{in}}{dt} \right) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p}x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2(1-x^*)}} m_n \left(\frac{dK_{p'p}^{in}}{dt}(t, x^*) \right) dx^* l_{p'p} S_{p'p} \\
& + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'}x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}x^*} m_n \left(\frac{dK_{pp'}^{in}}{dt}(t, 1-x^*) \right) dx^* l_{pp'} S_{pp'} \\
& + \delta_{0,n} V_p \bar{C}_p(0)
\end{aligned} \tag{7.100}$$

et $\delta_{0,n}$ vaut 1 si $n = 0$ et 0 sinon. On obtient pour chaque moment une équation dépendant de ceux d'ordres inférieurs. En particulier le calcul du moment du deuxième ordre nécessite de calculer ceux d'ordres 0 et 1. Par conséquent, on peut remonter à la dispersion effective au sein du réseau en résolvant uniquement 3 systèmes linéaires. Ces calculs sont indépendants du temps de simulation du transport, du pas de temps. Pour finir l'annexe E donne les expressions des dérivées du premier et du second ordre par rapport à la variable de Laplace des fonctions $\frac{\widehat{dK^1}}{dt}$, $\frac{\widehat{dK^2}}{dt}$ et $\frac{\widehat{dK^{in}}}{dt}$ permettant de calculer les moments intervenant dans le calcul de la dispersion effective.

IV.6 Vitesse de réaction effective

La détermination d'une vitesse de réaction effective consiste à suivre l'évolution de la masse des différents composants mis en jeu dans le transport réactif puis de comptabiliser en sortie du réseau la masse totale de chacun des composants.

V Résolution du transport réactif

On souhaite maintenant suivre l'évolution d'espèces chimiques réactives au sein d'un réseau de pores. Pour cela on reprend le modèle de transport réactif développé dans le chapitre 6 (système (6.45)). On suppose dans ce paragraphe que seuls les pores sont le siège de processus réactif, qu'il n'existe pas de processus d'absorption instantanée et enfin qu'il n'existe pas de soluté initialement présent dans les liens mais éventuellement dans les pores. Ces hypothèses conduisent à réécrire le modèle de transport réactif (6.45) pour chaque espèce aqueuse $i \in \{1, \dots, N_e\}$, comme suit

$$\begin{aligned}
V_p \bar{C}_p^i(t) = & \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} (K^{i1}_{p'p} * \bar{C}_{p'}^i)(t) + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} (K^{i1}_{pp'} * \bar{C}_{p'}^i)(t) \\
& - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \mathcal{P}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} (K^{i2}_{p'p} * \bar{C}_{p'}^i)(t) + \frac{(q_p^{in} - q_p^{out})}{2} \int_0^t \bar{C}_p^i(z) dz + M_p^{in,i}(t) \\
& + \int_0^t R_p^i(\bar{C}_p(z)) dz
\end{aligned} \tag{7.101}$$

où les noyaux K^{i1} et K^{i2} sont analogues aux noyaux K^1 et K^2 du modèle de transport dans lesquels le coefficient de dispersion dépend l'espèce considérée, R_p^i est la vitesse de réaction de l'espèce i et $M_p^{in i}$ est le terme de concentration initial se réduisant ici à

$$M_p^{in i}(t) = V_p \bar{C}_p^i(0) \quad (7.102)$$

La vitesse de réaction de l'espèce i s'exprime en fonction celle des réactions la mettant en jeu :

$$R_p^i(\bar{C}_p) = \sum_j v_{ij} r_j(\bar{C}_p) \quad (7.103)$$

où v_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction volumique j et $r_j(\bar{C}_p)$ la vitesse de réaction de celle-ci dans le pore p . Pour achever la modélisation du transport réactif, il est nécessaire d'exprimer ces vitesses de réaction en fonction de la concentration des espèces en présence.

V.1 Modélisation des vitesses de réactions

On suppose que le système chimique est écrit sous la forme faisant apparaître les espèces primaires et secondaires. On note respectivement N_p et N_s le nombre d'espèces primaires et secondaires ; et $N_e = N_p + N_s$ le nombre total d'espèces du système. Ainsi les réactions chimiques sont de la forme : pour $i \in \{1, \dots, N_s\}$

$$X_i = \sum_{j=1}^{N_p} v_{ij} Y_j \quad (7.104)$$

Où X_i désigne les espèces secondaires et Y_j les espèces primaires. Le nombre d'espèces secondaires est égal au nombre de réactions. On dresse alors le tableau de Morel résumant le système sous la forme d'une matrice où les lignes représentent la décomposition des espèces secondaires sur les espèces primaires :

$$\begin{array}{c} \text{Espèces secondaires} \left\{ \begin{array}{l} X_1 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \\ X_{N_s} \end{array} \right. \begin{array}{c} \text{Espèces primaires} \\ \overbrace{\begin{array}{ccccc} Y_1 & \dots & Y_j & \dots & Y_{N_p} \end{array}} \\ \begin{array}{ccccc} v_{11} & \dots & v_{1j} & \dots & v_{1N_p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ v_{i1} & \dots & v_{ij} & \dots & v_{iN_p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ v_{N_s 1} & \dots & v_{N_s j} & \dots & v_{N_s N_p} \end{array} \end{array} \quad (7.105)$$

Dans la suite on désigne par $x^i = [X_i]$ et $y^j = [Y_j]$ les concentrations des espèces secondaires et primaires. Avec ce formalisme la vitesse de réaction de la réaction d'indice $i \in \{1, \dots, N_s\}$ correspond à la vitesse de disparition de l'espèce secondaire X_i qui lui est associée. Ainsi elle s'écrit

$$r_i(x) = \frac{dx^i}{dt} = -k_i^+ x^i + k_i^- \prod_{j=1}^{N_p} (y^j)^{v_{ij}} \quad (7.106)$$

En particulier lorsque cette vitesse est nulle, l'état d'équilibre est atteint et il est caractérisé par les constantes d'équilibre K_i pour $i \in \{1, \dots, N_s\}$. Elles se définissent en fonction des espèces intervenant dans la réaction de la manière suivante

$$K_i = \frac{k_i^+}{k_i^-} = \frac{\prod_{j=1}^{N_p} (yeq^j)^{v_{ij}}}{xeq^i} \quad (7.107)$$

où xeq_i et yeq_j sont respectivement les concentrations d'équilibre des espèces secondaires et primaires. Ensuite les équations de ce système différentiel sont contraintes par, d'une part, la positivité de la concentration de toutes les espèces et, d'autre part, par la conservation de la matière lors de la réaction. Cela se traduit par l'assertion suivante : lorsqu'une mole de l'espèce secondaire X_i $i \in \{1, \dots, N_s\}$ est consommée alors il est produit v_{ij} moles de l'espèce primaire Y_j $j \in \{1, \dots, N_p\}$. La conservation de la matière lors de la réaction des espèces primaires Y_j $j \in \{1, \dots, N_p\}$ se traduit par la relation

$$cste = t^j = n^j + \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} n^i \quad (7.108)$$

Et puisque les réactions se font à volume constant, cette relation reste valable pour les concentrations :

$$T^j = y^j + \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} x^i \quad (7.109)$$

Où T^j est la concentration initiale de l'espèce primaire Y_j , $j \in \{1, \dots, N_p\}$. Donc en injectant (7.109) dans (7.106), on obtient le système d'équations régissant l'évolution de la concentration des espèces secondaires, i.e pour $i \in \{1, \dots, N_s\}$

$$\frac{dx^i}{dt} = -k_i^+ x^i + k_i^- \prod_{j=1}^{N_p} \left(T^j - \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} x^i \right)^{v_{ij}} \quad (7.110)$$

Les espèces primaires sont calculées *a posteriori* à l'aide de (7.109). Ce système s'écrit sous forme vectorielle de la manière suivante

$$\frac{dx}{dt} = F(x) \quad (7.111)$$

Où $x = (x_1, \dots, x_{N_s})^t$ est le vecteur colonne des concentrations tandis que la fonction F définie de $\mathbb{R}^{N_s}$ dans $\mathbb{R}^{N_s}$ s'exprime comme suit à travers ses composantes $i \in \{1, \dots, N_s\}$

$$F_i(x) = -k_i^+ x^i + k_i^- \prod_{j=1}^{N_p} \left(T^j - \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} x^i \right)^{v_{ij}} \quad (7.112)$$

V.2 Modèle de transport réactif

D'après la partie V.1, la vitesse de réaction de chaque espèce secondaire et dans chacun des pores du réseau s'exprime en fonction de ces dernières. Son expression pour l'espèce secondaire $i \in \{1, \dots, N_s\}$ dans un pore $p \in \mathcal{P}$ s'écrit :

$$R_p^i(\bar{C}_p) = r_i(\bar{C}_p) = -k_i^+ \bar{C}_p^i + k_i^- \prod_{j=1}^{N_p} \left(T_p^j - \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} \bar{C}_p^i \right)^{v_{ij}} \quad (7.113)$$

où $k_i^\pm$ sont les constantes cinétiques de la réaction associée à l'espèce i , T_p^j est la concentration totale de l'espèce primaire $j \in \{1, \dots, N_p\}$, et v_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la i ème réaction. On note $\bar{C}_p^j$ pour $j \in \{1, \dots, N_p\}$, la concentration de l'espèce primaire j dans le pore p . Le système réactif défini par (7.113) est contraint par la positivité de toutes les concentrations notamment, on doit observer

$$\bar{C}_p^j = T_p^j - \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} \bar{C}_p^i \geq 0 \quad (7.114)$$

Les relations (7.113) et (7.114) parachèvent, avec (7.101), le modèle de transport réactif.

V.3 Approche numérique

En observant le modèle de transport réactif (7.101), on constate qu'il contient un terme de transport identique à celui du modèle de transport. Par conséquent celui se discrétise exactement comme exposé dans le paragraphe II. Ainsi, d'après (7.28), le système discret s'écrit de la manière suivante à l'instant t_n :

$$(I - A_n^{i0}) \bar{C}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{i^{n-k}} \bar{C}^k + C_n^{iin} + \int_0^{t_n} R^i(\bar{C}(z)) dz \quad (7.115)$$

Où l'expression de $A_n^{i^{n-k}}$ est donnée par l'expression (7.25) adaptée au coefficient de dispersion de l'espèce secondaire considérée, et $C_n^{iin} = \bar{C}^i(0)$. En particulier l'utilisation du schéma optimisé pour le calcul des convolutions discrètes reste valable.

La non-linéarité de la vitesse de réaction r_i , nécessite d'utiliser une méthode d'intégration numérique pour traiter le terme réactif de (7.115). On observe que ce dernier peut se faire de manière itérative. En effet, la décomposition suivante

$$\int_0^{t_n} R^i(\bar{C}(z)) dz = \int_0^{t_{n-1}} R^i(\bar{C}(z)) dz + \int_{t_{n-1}}^{t_n} R^i(\bar{C}(z)) dz \quad (7.116)$$

permet de s'apercevoir qu'à l'instant t_n , la valeur de l'intégrale $\int_0^{t_{n-1}} R^i(\bar{C}(z)) dz$ est connue car son évaluation est effectuée au pas de temps précédent. Par conséquent le calcul ne porte que sur la seconde intégrale $\int_{t_{n-1}}^{t_n} R^i(\bar{C}(z)) dz$ dont la discrétisation dépendra de la méthode de quadrature utilisée. Ainsi le schéma numérique de résolution s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{cases} (I - A_n^{i0}) \bar{C}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{i^{n-k}} \bar{C}^k + C_n^{iin} + R^{i|n}(\bar{C}) \\ R^{i|n}(\bar{C}) = R^{i|n-1}(\bar{C}) + \Delta R^{i|n}(\bar{C}) \end{cases} \quad (7.117)$$

où $R^{i|n}(\bar{C})$ est la discrétisation de l'intégrale $\int_0^{t_n} R^i(\bar{C}(z))dz$ et $\Delta R^{i|n}(\bar{C})$ est celle de l'intégrale $\int_{t_{n-1}}^{t_n} R^i(\bar{C}(z))dz$. Le schéma numérique (7.115) permet de calculer la concentration des espèces secondaire à chaque instant, puis la relation (7.114) permet de remonter aux valeurs des concentrations des espèces secondaires. Cependant il reste à définir les opérateurs de discrétisation $R^{i|n}$ et $\Delta R^{i|n}$. Pour cela, pour simplifier la résolution, il est possible d'appliquer une méthode de décomposition d'opérateur. Le premier opérateur, appelé opérateur de transport, conduit à résoudre le système discret suivant :

$$(I - A_n^{i0}) \bar{C}^i = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{i, n-k} \bar{C}^{i^k} + C_n^{iin} + R^{i|n-1}(\bar{C}) \quad (7.118)$$

où $\bar{C}^i$ est l'inconnue. Le membre de droite (7.118) dépend uniquement des concentrations aux pas de temps antérieurs, par conséquent sa valeur est connue *a priori*.

Le second opérateur, appelé opérateur de réaction, conduit à résoudre le système suivant :

$$\bar{C}^i = \Delta R^{i|n}(\bar{C}) + \bar{C}^i \quad (7.119)$$

où $\Delta R^{i|n}(\bar{C})$ est la discrétisation de l'intégrale $\int_{t_{n-1}}^{t_n} R^i(\bar{C}(z))dz$. Dans ce cas cette discrétisation peut se faire par une méthode de Runge-Kutta explicite d'ordre 4. Par conséquent $\Delta R^{i|n}(\bar{C})$ s'exprime comme suit

$$\left\{ \begin{array}{l} k1 = R^i(\bar{C}^n) \\ k2 = R^i(\bar{C}^n + \frac{\Delta t_n}{2} k1) \\ k3 = R^i(\bar{C}^n + \frac{\Delta t_n}{2} k2) \\ k4 = R^i(\bar{C}^n + \Delta t_n k3) \\ \Delta R^{i|n}(\bar{C}) = \frac{\Delta t_n}{6} (k1 + 2k2 + 2k3 + k4) \end{array} \right. \quad (7.120)$$

Chapitre 8 : Conclusion

I Conclusion générale

L'objectif général de ce travail est d'améliorer le suivi du champ de concentration d'un soluté lors de son transport réactif dans les milieux poreux totalement saturés en eau. En raison de la dépendance de ce processus aux hétérogénéités géométriques et chimiques du milieu, qui sont localisées à l'échelle porale, on a souhaité utiliser un modèle à l'échelle mésoscopique qui permet de faire le lien entre l'échelle du pore et l'échelle de Darcy. Pour cela on a décidé de représenter le milieu poreux par un modèle de réseau de pores qui présente l'avantage de simplifier la géométrie de l'espace porale tout en conservant ses principales caractéristiques. Notamment, il permet de tenir compte explicitement de la topologie du milieu mais de réduire localement sa morphologie à des formes géométriques simples comme des sphères ou des cubes pour les pores et des cylindres ou des prismes pour les liens. La méthode de résolution est intimement liée à la description du milieu poreux par un réseau de pores connectés deux à deux par des liens. Cette description est devenue utile (et peut-être nécessaire) avec la possibilité d'avoir accès à la matrice poreuse de matériaux grâce à la microtomographie X. Associée à des méthodes de segmentation puis d'analyse d'image, elle permet de reconstruire un volume important du milieu puis d'en déduire un modèle de réseau. Dans ce travail, en accord avec les méthodes d'analyse d'image, les liens comme les pores possèdent un volume et ces derniers sont reliés par des liens rectilignes de sections constantes. Cette simplification assure un traitement semi-analytique de l'écoulement et du transport réactif dans la mesure où sur chacun de ces éléments (pores et liens) l'écoulement et le transport sont résolus analytiquement. En particulier les grandeurs régissant ces processus (pression, concentration) sont supposées constantes dans les pores du réseau. Par conséquent, le nombre d'inconnues est réduit au nombre de pores. Ainsi on observe une diminution significative du temps de résolution des champs de pression et de concentration dans le milieu, ce qui permet le calcul des paramètres macroscopiques de transport réactif par une résolution numérique multi-échelles; dès lors la prédiction de l'évolution du champ de concentration à l'échelle de Darcy s'en trouve améliorée.

I.1 Méthode de modélisation

Le système est supposé complètement saturé par un fluide incompressible. Vu la résolution des images acquises par tomographie (quelque dizaines de micromètres), l'écoulement est dans un régime hydrodynamique et suffisamment lent pour que les effets inertiels soient négligés. Cela conduit à considérer des écoulements de type Poiseuille dans les liens, ce qui est une approche très classique pour les modèles de réseau de pores. Une moyenne sur la section rend le problème d'écoulement unidimensionnel caractérisé par une vitesse dans chaque lien.

En ce qui concerne le transport d'un ou plusieurs solutés, les hypothèses centrales sur lesquelles repose la modélisation sur réseau de pores sont, premièrement, que la présence de solutés n'influence pas l'écoulement, deuxièmement que les pores sont des mélangeurs parfaits c'est-à-dire que la concentration y est constante à chaque instant, et enfin que le transport de masse au sein des liens peut, à l'aide de la dispersion de Taylor-Aris, être modélisé par une équation de convection-dispersion unidimensionnelle à coefficients constants. La résolution de cette équation dans chaque lien est effectuée en considérant les conditions aux limites données par les concentrations dans les pores adjacents. Cette résolution est plus aisée dans le domaine de Laplace car elle permet d'écrire

l'évolution de la concentration en tout point du lien comme une expression algébrique dépendant linéairement de l'évolution de la concentration dans les pores adjacents. Par continuité, le débit de masse aux interfaces des pores en est déduit. Puis celui-ci est injecté dans les équations de bilans de masse dans chaque pore, afin d'obtenir, in fine, l'évolution de la concentration dans les pores après transformée de Laplace inverse.

Les hypothèses qui précèdent la résolution de l'équation de convection-dispersion ne sont pas nouvelles, cependant les méthodes utilisées étaient jusqu'alors comportementales en ce sens qu'elles supposaient à priori une solution d'évolution. Elles sont à l'origine de la plupart des modèles de transport, dit MCM (Mixed Cells Method), qui existent dans la littérature (chapitre 2). Ici, on ne fait aucune hypothèse sur la façon dont agissent les termes de convection et de diffusion. On recherche la solution de l'équation de convection-dispersion dans chaque lien et c'est grâce à elle que l'évolution de la concentration dans les pores est obtenue. Ainsi, ce travail complète et généralise les modèles MCM. L'analyse sur des réseaux simples de ces solutions ont montré leur importance et leur nécessité.

1.2 Les résultats analytiques

La grande nouveauté de ce travail est l'élaboration d'un modèle conservatif de transport se déduisant mathématiquement du transport microscopique dont la formulation généralisée est valable sans restriction (aux hypothèses près). Ce modèle MCM détermine intégralement le champ de concentration dans les pores et dans les liens à partir seules des concentrations moyennes dans les pores. En particulier le profil de concentration dans les liens est donné par la solution analytique de l'équation de convection-dispersion dans chacun d'entre eux. Cette solution a été développée dans ce travail. Dans chaque lien, elle se présente dans le domaine temporel sous la forme d'une somme de produit de convolution dépendant de l'évolution de la concentration dans les pores adjacents dont le noyau (de convolution) dépend du temps et de la position au sein du lien : la forme de la solution dans le lien l est la suivante

$$C_l(t, x) = \int_0^t K_g^l(t - z, l - x) C_{am}(z) dz + \int_0^t K_g^l(t - z, x) C_{av}(z) dz + C_l^{in}(t) \quad (8.1)$$

où l est l'indice du lien, K_g^l est le noyau de convolution, C_{am} et C_{av} sont respectivement les fonctions d'évolution de la concentration dans les pores en amont et en aval du lien, et C_l^{in} est une fonction dépendant de la masse initialement présente dans le lien. L'expression complète de (8.1) est donnée en (5.126). Une telle solution de la concentration dans les liens conduit à une formulation du bilan de masse au niveau de chaque pore qui s'exprime comme une équation intégrale de Volterra. Elle fait apparaître des noyaux de convolution qui relient la dépendance du champ de concentration dans les pores à l'instant présent à son évolution passée. Dans chacun des pores $p \in \mathcal{P}$, elle s'écrit alors

$$\overline{C}_p(t) = C_p^{in}(t) + \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^t K_{pp'}(t - z) \overline{C}_{p'}(z) dz \quad (8.2)$$

où $\overline{C}_p$ est la concentration moyenne dans le pore p à l'instant t , C_p^{in} est un terme lié à la concentration initiale dans le pore p et ses liens adjacents, et les noyaux de convolutions $K_{pp'}$ sont les composantes de la matrice carré K qui se présentent comme des séries d'exponentielles

décroissantes dont le premier terme est constant. Ainsi, pour $p, p' \in \mathcal{P}$, elles s'écrivent sous la forme suivante

$$K_{pp'}(t) = K_{pp'}^0 + \sum_{n=1}^{\infty} K_{pp'}^n e^{-\frac{t}{\tau_{pp'}^n}} \quad (8.3)$$

où le temps caractéristique $\tau_{pp'}^n$ s'écrit $\tau_{pp'}^n = \frac{1}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe_{pp'}}{2}\right)^2} t_{pp'}^D > 0$ pour $n \in \mathbb{N}$ et Pe est le

nombre de Péclet. Dans cette série, le premier terme caractérise le régime stationnaire de transport dans le lien entre les pores p et p' . Son unique considération pour tous les noyaux de convolution, constitue le modèle de transport asymptotique de premier ordre. Les expressions détaillées de (8.2) et (8.3) sont respectivement données en (5.129) et (5.131); et l'analyse complète de celles-ci est exposé dans le paragraphe V du chapitre 5. Ces noyaux, K et K_g^l , tiennent compte d'un effet mémoire, dû à l'évolution passée de la concentration, en encodant le déroulement du transport dans les liens. En effet la solution à l'instant t n'a uniquement besoin que de la connaissance de la concentration aux instants antérieurs dans les seuls pores. La concentration dans les liens peut-être retrouvée à *posteriori* à l'aide de la solution analytique (5.126). À partir de cette formulation on a pu identifier les temps caractéristiques du transport dans les réseaux de pores. Ceux-ci sont, sans trop de surprise, le temps de vidange, le temps de convection et le temps de dispersion. Leurs valeurs dépendent de chacun des liens du réseau. Ils sont reliés aux paramètres sans dimension que sont le nombre de Péclet (rapport du temps de dispersion sur le temps de convection), quantifiant le régime de transport, et le facteur de forme ω (rapport du temps de convection sur le temps de vidange), rapport du volume du lien sur le volume du pore adjacent qui traduit la géométrie du réseau de pores.

Par ailleurs cette formulation a permis de mettre en évidence un débit de masse effectif entre deux pores adjacents dont l'existence autorise à considérer les liens comme de simples interfaces entre les pores sur lesquelles ces débits effectifs sont définis. Ces derniers se décomposent en un débit convectif, se déplaçant à une vitesse effective qui est la moitié de la vitesse débitante dans le lien, et un débit dispersif dont le coefficient de dispersion dépend du temps et du nombre de Péclet. Cette observation a été à l'origine de l'analogie faite avec la dispersion de Taylor-Aris. En effet l'existence d'un tel débit effectif est le résultat d'une moyennisation de type Taylor-Aris dans le sens longitudinal.

Les valeurs limites des paramètres sans dimension ainsi que celles du temps de dispersion conduisent à des modèles de transport de type MCM dans des régimes particuliers. En régime dispersif, c'est-à-dire Pe tendant vers 0, cette formulation permet de suivre le transport en phase transitoire. Cela est d'autant plus important que dans ce cas le régime asymptotique est susceptible d'être atteint très tardivement. Jusqu'ici, ce modèle n'existait pas dans la littérature car seul le régime asymptotique était considéré. En régime convectif, c'est-à-dire Pe tendant vers $+\infty$, on a obtenu un modèle tenant compte du temps de séjour du soluté dans les liens. Ce modèle, qui se présente sous la forme d'un système différentiel d'équations avec retard, a été développé très récemment par Martins et al. (2009) pour tenir compte du transport dans les liens. À noter qu'on retrouve ici une vitesse de transport égale à la vitesse débitante, comme on pouvait s'y attendre.

La durée de la phase transitoire du transport dans les liens est contrôlée essentiellement par les temps de dispersion définis dans chacun des liens (voir l'argument de l'exponentiel dans le noyau K (8.3)). Plus ce temps est faible plus le régime asymptotique de transport est atteint exponentiellement rapidement. Dans le cas limite où t^D ($t^D = \frac{l^2}{D}$ est le temps de dispersion) tendant vers 0, on obtient un nouveau modèle de transport, appelé modèle asymptotique, qui présente la particularité d'être quasi-statique. Par conséquent, il s'exprime comme un système différentiel d'équations linéaires. Il suppose que l'évolution future du champ de concentration ne dépend que de sa valeur au temps présent ; il prédit donc un transport sans mémoire. Son expression fait intervenir un terme de premier ordre correspondant au régime stationnaire de transport dans les liens et un terme de second ordre, correspondant à la contribution de l'intégralité de la phase transitoire qui à la limite ($t^D \rightarrow 0$) se ramène à un Dirac. Ce second terme s'annule lorsque le temps de dispersion est négligeable devant le temps caractéristique d'évolution macroscopique de la concentration dans les pores. Ce modèle asymptotique est valable pour tous les régimes de transport, c'est-à-dire que le nombre de Péclet peut-être quelconque. Comme pour la formulation généralisée, on peut lui associer un débit de masse effectif qui se propage à la moitié de la vitesse débitante, et un coefficient de dispersion effectif dépendant du Péclet qui est dans ce cas indépendant du temps. Bien que le profil de concentration dans le lien soit non-linéaire, ce débit est constant le long du lien.

Le modèle asymptotique de premier ordre est particulièrement intéressant car il permet d'établir des points de comparaison avec ceux présents dans la littérature. Pour de faibles nombres de Péclet, la partie dispersive de son débit possède la même expression que celles des modèles issus de la littérature, caractérisée par un profil de concentration linéaire dans les liens ; tandis que la partie convective correspond à un débit centré qui n'est pas la plus courante. Pour de grands nombres de Péclet, son débit devient purement convectif et prend la forme d'un débit « upwind » caractéristique de ce transport. Ces cas particuliers sont les seules modèles en régime asymptotique qui sont cohérents avec le modèle général de transport. En particulier le modèle usuel consistant à considérer un débit convectif « upwind » additionné à un débit dispersif linéarisé n'est pas valable ; il ne constitue qu'une approximation du modèle développé dans ce travail, considérant un débit convectif centré.

Enfin ce modèle de premier ordre permet de faire le lien entre les modèles eulériens et les modèles lagrangiens. En effet une discrétisation de type Euler explicite du système d'équations différentielles modélisant ce transport, permet de définir une matrice de propagation qui présente la caractéristique d'être bi-stochastique. Par conséquent ses coefficients sont les probabilités de transition d'une marche aléatoire définie sur le réseau de pores. Le modèle de transport développé dans ce travail montre que l'hypothèse du régime asymptotique est extrêmement forte, et que sa validité dépend, à travers le temps de dispersion, des caractéristiques morphologiques du réseau et du soluté transporté. Les conditions d'application de cette hypothèse était une des interrogations que soulevait la modélisation sur réseau de pores ; cette formulation généralisée a permis de lever cette indétermination.

En analysant les étapes de modélisation du chapitre 5, on constate que les hypothèses qui ont été faites peuvent être affaiblies. En effet on a pu étendre (8.2) d'une part à des liens de sections quelconques et d'autre part aux processus réactifs qui peuvent être quelconques dans les pores et linéarisés dans les liens. On en a déduit une nouvelle solution analytique dans les liens tenant

compte des aspects réactifs et un nouveau modèle de transport réactif. Ce nouveau modèle est gouverné dans chaque lien par les trois temps du transport, et par le temps de réaction de l'espèce considérée. À noter que dans le cas de processus d'adsorption à l'équilibre, les temps de vidange et de dispersion apparents sont modifiés par les coefficients de ces réactions. Plus précisément les réactions tendent à augmenter ces temps. Par conséquent ils impactent le transport, d'une part, en augmentant le temps de résidence du soluté dans les pores et, d'autre part, en rallongeant la phase transitoire du transport. Ensuite ces quatre temps caractéristiques permettent, comme dans le cas du transport inerte, de définir les paramètres sans dimension que sont le Péclet et le facteur de forme ω , et un troisième qui est le nombre de Damköhler, évaluant l'apport de masse de soluté par rapport à la vitesse de réaction. Finalement, pour chaque soluté, la formulation du bilan de masse au niveau de chaque pore $p \in \mathcal{P}$, est de la forme

$$\bar{C}_p(t) = C_p^{in}(t) + \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^t K_{pp'}(t-z) \bar{C}_{p'}(z) dz + \int_0^t R(\bar{C}_p(z)) dz \quad (8.4)$$

où $R(\bar{C}_p)$ représente la vitesse de réaction du soluté dans le pore p . Formellement ce modèle se décompose en un terme purement réactif $\int_0^t R(\bar{C}_p(z)) dz$ et d'un terme de transport $C_p^{in}(t) + \sum_{\substack{p \sim p' \\ p' \in \mathcal{P}}} \int_0^t K_{pp'}(t-z) \bar{C}_{p'}(z) dz$ analogue au terme de transport de (8.2). Dans ce dernier terme, le rôle du Péclet dans le noyau de convolution est joué par un nombre de Péclet apparent dépendant du nombre de Damköhler. Comme attendu, on a vérifié que cette dépendance s'estompe, d'une part, lorsque le régime est très convectif ou lorsque la vitesse de réaction est faible. En effet dans ces deux cas les espèces n'ont pas le temps de réagir lors de leur transit dans le lien. Cette analogie entre le transport inerte et le transport réactif permet d'appliquer la majeure partie des conclusions sur le transport au transport réactif. Le point de divergence concerne principalement le régime asymptotique pour lequel la matrice de propagation n'est plus bi-stochastique dans le cas du transport réactif. Ceci est cohérent avec la prise en compte de phénomènes réactifs qui entraînent une perte ou une création de masse.

1.3 Approche et résultats numériques

Cette nouvelle formulation a nécessité de développer, dans le chapitre 6, une discrétisation permettant de traiter numériquement les produits de convolutions. Pour cela on a considéré que les fonctions d'évolution de la concentration dans les pores sont constantes entre deux instants consécutifs. Ainsi le schéma de résolution numérique du transport est donné par

$$(I - A_n^0) \bar{C}^n = \sum_{k=0}^{n-1} A_n^{n-k} \bar{C}^k + C_n^{in} \quad (8.5)$$

où $\bar{C}^k$ est le vecteur des concentrations moyennes dans les pores à l'instant $k \in \mathbb{N}$, I est la matrice identité, A_n^k $0 \leq k < n$ sont des matrices issues de la discrétisation du noyau de convolution K , et C_n^{in} est l'évaluation du vecteur C^{in} à l'instant $n \in \mathbb{N}$. On a montré que ce système admettait une solution et qu'elle était positive dès que le second membre l'était. Ce schéma numérique est chronophage, principalement à cause du second membre dont le nombre de termes croît linéairement avec le nombre de pas de temps. Par conséquent, un tel schéma n'est pas apte pour la résolution du transport, en un temps raisonnable, sur de long temps de simulation. Pour remédier à cela, on a tiré parti de la nature des composantes du noyau K qui d'après (8.3) décroissent

exponentiellement vite vers leur premier terme. Ainsi pour chaque composante du noyau, on a pu décomposer le produit de convolution, en fonction d'un temps de relaxation τ^∞ , en deux parties :

$$\int_0^t K_{pp'}(t-z)\bar{C}(z)dz = \int_0^{t-\tau^\infty} K_{pp'}(t-z)\bar{C}(z)dz \quad (1)$$

$$+ \int_{t-\tau^\infty}^t K_{pp'}(t-z)\bar{C}(z)dz \quad (2)$$

(8.6)

Une contribution dite « ancienne » pour laquelle le noyau a eu le temps d'atteindre sa valeur asymptotique (terme (1) de l'équation (8.6)) et la contribution du passé récent pour laquelle ce n'est pas le cas (terme (2)). Ainsi le noyau de la contribution (1) se ramène à un son terme constant $K_{pp'}^0$, ((8.3)). Par conséquent on a obtenu

$$\int_0^{t-\tau^\infty} K_{pp'}(t-z)\bar{C}(z)dz \approx K_{pp'}^0 \int_0^{t-\tau^\infty} \bar{C}(z)dz \quad (8.7)$$

et la discrétisation de cette intégrale se présente, à chaque instant, comme une somme dont le calcul numérique peut se faire itérativement. La discrétisation du terme (2) se fait en subdivisant l'intervalle $[t-\tau^\infty, t]$, de longueur τ^∞ , en n_{τ^∞} pas de temps. Finalement on a été capable de déduire un schéma numérique optimisant le temps de résolution. Celui-ci est de la forme suivante

$$\begin{cases} (I - A_n^0)\bar{C}^n = \sum_{k=n-n_{\tau^\infty}}^{n-1} A_n^{n-k}\bar{C}^k + b_n^\infty + C_n^{in} \\ b_n^\infty = b_{n-1}^\infty + a^0\bar{C}^{n-n_{\tau^\infty}-1} \end{cases} \quad (8.8)$$

où n_{τ^∞} est l'entier tel que $t_{n-n_{\tau^\infty}} \leq t - \tau^\infty < t_{n-n_{\tau^\infty}+1}$. Le second membre du schéma (8.8) comporte un nombre fixe de termes qui dépend de la valeur de τ^∞ et de la taille des pas de temps. On a montré que ce schéma était, en fonction de la valeur de n_{τ^∞} , jusqu'à 1600 fois plus rapide tout en conservant une précision de l'ordre de l'erreur numérique de la machine, soit 10^{-16} (en double précision). On peut donc simuler le transport sur des temps longs.

Ce schéma a permis d'effectuer des tests numériques pour vérifier la pertinence du modèle de transport. Ceux-ci ont été effectués, d'une part, sur des réseaux de pores cascades pour éliminer l'influence de la topologie du réseau sur le transport de soluté et, d'autre part, avec des pores ainsi que des liens identiques pour limiter l'impact de la morphologie. De plus, tous ces tests concernent la propagation d'un pulse de concentration à travers le réseau. Le premier test a permis de vérifier que la masse de soluté se conserve lors du transport, en particulier elle se retrouve en totalité dans le pore à l'exutoire. Le second test a montré que le modèle en régime asymptotique n'est valable que lorsque le temps de dispersion est négligeable devant le temps de vidange des pores. Dans le cas contraire, il entraîne une accélération du transfert de masse au sein du réseau. Ce phénomène est dû aux liens, qui en régime asymptotique perdent leur effet capacitif.

1.4 Bilan

La résolution analytique de l'équation de convection-dispersion, l'analyse de ses solutions et le travail numérique ont permis de construire un cadre efficace pour suivre l'évolution d'un champ de concentration dans un réseau de pores. Le modèle a été testé sur un réseau de pores en cascade

mais il s'étend sans problème à des réseaux 3D quelconques possédant des liens de section quelconque (auquel cas il faut revoir l'expression de la dispersion donnée par Taylor-Aris).

Notre approche généralise les modèles MCM de la littérature et précise leur domaine d'application. En particulier ils ne sont plus valables dans les cas où un temps de dispersion grand par rapport au temps macroscopique d'évolution de la concentration dans les pores.

II Perspectives

Dans ce travail de thèse, la modélisation et la résolution numérique du transport sur les réseaux de pores ont été explorés. Pour aboutir aux résultats obtenus dans ce manuscrit, nous avons fait des choix qui méritent d'être discutés afin de donner des pistes d'amélioration. Ce paragraphe est l'occasion de les examiner.

L'hypothèse considérant les pores comme des mélangeurs parfaits n'est pas réaliste car elle correspond à une diffusion instantanée dans ces derniers. Même si la diffusion est prépondérante dans les pores (la vitesse chute, alors que la diffusion reste la même), cette hypothèse est sans doute un peu forte. Pour y remédier on pourrait tenter d'intégrer une solution analytique du transport dans les pores comme l'ont proposé Algive et al. (2010,2012) et Varloteaux et al. (2013) ou de résoudre numériquement un sous-système de transport dans les pores, tenant compte de l'écoulement (Mehmani, 2014). Cependant notre hypothèse a permis d'assurer la continuité du champ de concentration dans le réseau de pores, et en particulier aux interfaces pore-lien. Mais cette continuité entraîne nécessairement la discontinuité du débit de masse à ces interfaces. En effet si la concentration est uniforme dans le pore alors le flux de masse y est nul, tout comme *a fortiori*, le débit de masse. Par conséquent, pour obtenir un modèle conservatif, on a supposé la continuité du débit de masse issu des liens à travers les interfaces pore-lien. La prise en compte d'un champ de concentration non uniforme dans les pores pourrait être la solution pour éliminer l'hypothèse de continuité du débit de masse tout en obtenant un modèle conservatif.

L'intégration de processus réactifs dans les liens se fait au prix d'une simplification drastique des vitesses de réactions qui, d'une part, suppose la linéarité de ces dernières et, d'autre part, nécessite de considérer une seule espèce dissoute. Une première amélioration serait d'incorporer des réactions linéaires ou linéarisées pour tenir compte de processus réactifs entre espèces aqueuses. Un tel système, écrit sous forme matricielle, conduirait à considérer une matrice de réaction non diagonale, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Pour cela l'utilisation de méthode d'algèbre linéaire de diagonalisation permettrait de se ramener un système de transport réactif formellement identique à celui traité dans le chapitre 6.

Enfin la résolution numérique peut aussi être perfectionnée. Dans la mesure où la solution du système de transport est continue en temps, il serait adéquat que la solution numérique le soit. Or dans le chapitre 7, on a supposé une solution constante par morceau pour se rapprocher des discrétisations de type Euler. On pourrait, pour plus de cohérence, considérer une solution numérique linéaire par morceau.

De manière plus générale, le modèle qui a été développé peut s'adapter au transport de soluté dans des réseaux quelconques ; par exemple dans des réseaux de conduites, de fractures, etc...

Bibliographie

- Acharya, R. C., Van der Zee, S. E. A. T. M., & Leijnse, A. (2005). Transport modeling of nonlinearly adsorbing solutes in physically heterogeneous pore networks. *Water Resources Research*, 41(2), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2004WR003500>
- Acharya, R. C., Van der Zee, S. E. A. T. M., & Leijnse, A. (2007). Approaches for modeling longitudinal dispersion in pore-networks. *Advances in Water Resources*, 30(2), 261–272. <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.11.015>
- Acharya, R. C., van Dijke, M. I. J., Sorbie, K. S., Van der Zee, S. E. A. T. M., & Leijnse, A. (2007). Quantification of longitudinal dispersion by upscaling Brownian motion of tracer displacement in a 3D pore-scale network model. *Advances in Water Resources*, 30(2), 199–213. <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.04.017>
- Adler, P. M. (1992). *Porous Media: Geometry and Transports*. Butterworth-Heinemann.
- Adler, P. M., Jacquin, C. G., & Quiblier, J. A. (1990). Flow in simulated porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 16(4), 691–712. [http://doi.org/10.1016/0301-9322\(90\)90025-E](http://doi.org/10.1016/0301-9322(90)90025-E)
- Al-Gharbi, M. S., & Blunt, M. J. (2005). Dynamic network modeling of two-phase drainage in porous media. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 71(1), 1–16. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.016308>
- Algive, L., Bekri, S., Nader, F. H., Lerat, O., & Vizika, O. (2012). Impact of Diagenetic Alterations on the Petrophysical and Multiphase Flow Properties of Carbonate Rocks Using a Reactive Pore Network Modeling Approach. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, 67(1), 147–160. <http://doi.org/10.2516/ogst/2011171>
- Algive, L., Bekri, S., & Vizika, O. (2010). Pore-Network Modeling Dedicated to the Determination of the Petrophysical-Property Changes in the Presence of Reactive Fluid. *SPE Journal*, 15(3), 618–633. <http://doi.org/10.2118/124305-PA>
- Al-Kharusi, A. S., & Blunt, M. J. (2007). Network extraction from sandstone and carbonate pore space images. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56(4), 219–231. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.09.003>
- Al-Raoush, R. I., & Willson, C. S. (2005). Extraction of physically realistic pore network properties from three-dimensional synchrotron X-ray microtomography images of unconsolidated porous media systems. *Journal of Hydrology*, 300(1–4), 44–64. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.05.005>
- Alvarado, V., Davis, H. T., & Scriven, L. E. (1997). Effects of pore-level reaction on dispersion in porous media. *Chemical Engineering Science*, 52(17), 2865–2881. [http://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00100-0](http://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00100-0)
- André, L., Pauwels, H., Dictor, M. C., Parmentier, M., & Azaroual, M. (2011). Experiments and numerical modelling of microbially-catalysed denitrification reactions. *Chemical Geology*, 287(3–4), 171–181. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.06.008>
- Aris, R. (1956). On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 235(1200), 67–77. <http://doi.org/10.1098/rspa.1956.0065>

- Babiker, I. S., Mohamed, M. A. A., Terao, H., Kato, K., & Ohta, K. (2004). Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system. *Environment International*, 29(8), 1009–1017. [http://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00095-3](http://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00095-3)
- Baker, C. T. H. (2000). Perspective on the numerical treatment of Volterra equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 125(1–2), 217–249. [http://doi.org/10.1016/S0377-0427\(00\)00470-2](http://doi.org/10.1016/S0377-0427(00)00470-2)
- Balhoff, M. (2005a). *Modeling the Flow of Non-Newtonian Fluids in Packed Beds At the Pore Scale*.
- Balhoff, M. (2005b). Modeling the flow of non-Newtonian fluids in packed beds at the pore scale. DISS, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College In partial fulfillment of the Requirements for the degree of Doctor of Philosophy In The Gordon A. and Mary Cain Department of Chemical Engineering by Matthew Balhoff BS, Lo.
- Balhoff, M. T., & Wheeler, M. F. (2009). A Predictive Pore-Scale Model for Non-Darcy Flow in Porous Media. *SPE Journal*, 14(4), 579–587. <http://doi.org/10.2118/110838-PA>
- Békri, S., Thovert, J. F., & Adler, P. M. (1995). Dissolution of porous media. *Chemical Engineering Science*, 50(17), 2765–2791. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00121-K](http://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00121-K)
- Békri, S., & Vizika, O. (2006). Pore-Network Modeling of Rock Transport Properties : Application To a Carbonate. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, (1993), 1–12.
- Benson, V. S., VanLeeuwen, J. A., Stryhn, H., & Somers, G. H. (2007). Temporal analysis of groundwater nitrate concentrations from wells in Prince Edward Island, Canada: Application of a linear mixed effects model. *Hydrogeology Journal*, 15(5), 1009–1019. <http://doi.org/10.1007/s10040-006-0153-x>
- Berkowitz, B., & Ewing, R. P. (1998). Percolation theory and network modeling applications in soil physics. *Surveys in Geophysics*, 19(1), 23–72. <http://doi.org/10.1023/A:1006590500229>
- Berkowitz, B., & Scher, H. (1995). On Characterization of Anomalous Dispersion in Porous and Fractured Media. *Water Resources Research*, 31(6), 1461–1466. <http://doi.org/10.1029/95WR00483>
- Berkowitz, B., & Scher, H. (1998). Theory of anomalous chemical transport in random fracture networks. *Physical Review E*, 57(5), 5858–5869. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.5858>
- Bhatnagar, P. L., Gross, E. P., & Krook, M. (1954). A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems. *Physical Review*, 94(3), 511–525. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.94.511>
- Bijeljic, B., & Blunt, M. J. (2006). A Physically-Based Description of Dispersion in Porous Media. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 24-27 September, San Antonio, Texas, USA, SPE 102869. <http://doi.org/10.2118/102869-MS>
- Bijeljic, B., & Blunt, M. J. (2007). Pore-scale modeling of transverse dispersion in porous media. *Water Resources Research*, 43(12), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2006WR005700>
- Bijeljic, B., Muggeridge, A. H., & Blunt, M. J. (2004). Pore-scale modeling of longitudinal dispersion. *Water Resources Research*, 40(11), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2004WR003567>
- Blunt, M. (2001). Flow in porous media—pore-network models and multiphase flow. *Current Opinion*

- in Colloid & Interface Science*, 6(3), 197–207. [http://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00084-X](http://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00084-X)
- Bruderer, C., & Bernabé, Y. (2001). Network modeling of dispersion: Transition from Taylor dispersion in homogeneous networks to mechanical dispersion in very heterogeneous ones. *Water Resources Research*, 37(4), 897–908. <http://doi.org/10.1029/2000WR900362>
- Cameron, D. R., Kowalenko, C. G., & Campbell, C. A. (1979). Factors Affecting Nitrate Nitrogen and Chloride Leaching Variability in a Field Plot1. *Soil Science Society of America Journal*, 43(3), 455. <http://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300030007x>
- Celia, M. A., Reeves, P. C., & Ferrand, L. A. (1995). Recent advances in pore scale models for multiphase flow in porous media. *Reviews of Geophysics*, 33, 1049. <http://doi.org/10.1029/95RG00248>
- Chatzis, I., & Dullien, F. (1977). Modelling Pore Structure By 2-D And 3-D Networks With Application To Sandstones. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. <http://doi.org/10.2118/77-01-09>
- Daccord, G., Lietard, O., & Lenormand, R. (1993). Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid-II. Convection vs reaction, behavior diagram. *Chemical Engineering Science*, 48(1), 179–186. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80294-Z](http://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80294-Z)
- de Arcangelis, L., Koplik, J., Redner, S., & Wilkinson, D. (1986). Hydrodynamic Dispersion in Network Models of Porous Media. *Physical Review Letters*, 57(8), 996–999. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.996>
- Demengel, G. (2002). *Transformation de Laplace : Théorie et illustrations par les exemples*. Ellipses Marketing.
- Dentz, M., Le Borgne, T., Englert, A., & Bijeljic, B. (2011). Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media: A brief review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 120–121, 1–17. <http://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.002>
- Dong, H., & Blunt, M. J. (2009a). Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(3), 1–11. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.036307>
- Dong, H., & Blunt, M. J. (2009b). Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. *Physical Review E*, 80(3), 36307. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.036307>
- Edwards, D. A., Shapiro, M., Brenner, H., & Shapira, M. (1991). Dispersion of inert solutes in spatially periodic, two-dimensional model porous media. *Transport in Porous Media*, 6(4). <http://doi.org/10.1007/BF00136346>
- Espinoza, C., & Valocchi, A. J. (1997). Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 33(11), 2429–2445. <http://doi.org/10.1029/97WR02169>
- Fatt, I. (n.d.). *The Network Model of Porous Media*. GEN, Society of Petroleum Engineers.
- Ferréol, B., & Rothman, D. H. (1995). Lattice-Boltzmann simulations of flow through Fontainebleau sandstone. *Transport in Porous Media*, 20(1–2), 3–20. <http://doi.org/10.1007/BF00616923>
- Feyen, J., Jacques, D., Timmerman, A., & Vanderborght, J. (1998). Modelling Water Flow and Solute Transport in Heterogeneous Soils : A Review of Recent Approaches. *Journal of Agricultural*

- Engineering Research*, 70(3), 231–256. <http://doi.org/10.1006/jaer.1998.0272>
- Fischer, U., & Celia, M. A. (1999). Prediction of relative and absolute permeabilities for gas and water from soil water retention curves using a pore-scale network model. *Water Resources Research*, 35(4), 1089–1100. <http://doi.org/10.1029/1998WR900048>
- Gelhar, L. W., Welty, C., & Rehfeldt, K. R. (1992). A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. *Water Resources Research*, 28(7), 1955–1974. <http://doi.org/10.1029/92WR00607>
- Gingold, R. A., & Monaghan, J. J. (1977). Smoothed particle hydrodynamics: theory and application to non-spherical stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 181(3), 375–389. <http://doi.org/10.1093/mnras/181.3.375>
- Hazlett, R. D. (1995). Simulation of capillary-dominated displacements in microtomographic images of reservoir rocks. *Transport in Porous Media*, 20(1–2), 21–35. <http://doi.org/10.1007/BF00616924>
- Hoefner, M. L., & Fogler, H. S. (1988). Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. *AIChE Journal*, 34(1), 45–54. <http://doi.org/10.1002/aic.690340107>
- Iassonov, P., Gebrenegus, T., & Tuller, M. (2009). Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. *Water Resources Research*, 45(9). <http://doi.org/10.1029/2009WR008087>
- Jha, R. K., Bryant, S., & Lake, L. W. (2011). Effect of Diffusion on Dispersion. *SPE Journal*, 16(1), 65–77. <http://doi.org/10.2118/115961-PA>
- Kang, Q., Tsimpanogiannis, I. N., Zhang, D., & Lichtner, P. C. (2005). Numerical modeling of pore-scale phenomena during CO₂ sequestration in oceanic sediments. *Fuel Processing Technology*, 86(14–15), 1647–1665. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.02.001>
- Kang, Q., Zhang, D., & Chen, S. (2003). Simulation of dissolution and precipitation in porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B10), 1–10. <http://doi.org/10.1029/2003JB002504>
- Kang, Q., Zhang, D., Chen, S., & He, X. (2002). Lattice Boltzmann simulation of chemical dissolution in porous media. *Physical Review E*, 65(3), 36318. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.036318>
- Kershaw, D. (1982). Some results for Volterra integral equations of the second kind. In C. T. Baker & G. H. Miller (Eds.), *Treatment of Integral Equation by Numeric Methods* (p. 273–282.). London: Academic Press.
- Kim, D., Peters, C. A., & Lindquist, W. B. (2011). Upscaling geochemical reaction rates accompanying acidic CO₂-saturated brine flow in sandstone aquifers. *Water Resources Research*, 47(1), 1–16. <http://doi.org/10.1029/2010WR009472>
- Koplik, J., & Lasseter, T. J. (1985). Two-Phase Flow in Random Network Models of Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(1), 89–100. <http://doi.org/10.2118/11014-PA>
- Koplik, J., Redner, S., & Wilkinson, D. (1988). Transport and dispersion in random networks with percolation disorder. *Physical Review A*. <http://doi.org/10.1103/PhysRevA.37.2619>
- Li, L., Peters, C. A., & Celia, M. A. (2006). Upscaling geochemical reaction rates using pore-scale network modeling. *Advances in Water Resources*, 29(9), 1351–1370. <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.10.011>

- Lichtner, P. C. (1996). MODELING REACTIVE FLOW AND TRANSPORT IN NATURAL SYSTEMS
Proceeding of the Rome Seminar on Environmental Geochemistry. *Biodegradation*.
- Lindquist, W. B., Lee, S.-M., Coker, D. a., Jones, K. W., & Spanne, P. (1996). Medial axis analysis of void structure in three-dimensional tomographic images of porous media. *Journal of Geophysical Research*, 101(B4), 8297. <http://doi.org/10.1029/95JB03039>
- Lindquist, W. B., Venkatarangan, A., Dunsmuir, J., & Wong, T. (2000). Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B9), 21509–21527. <http://doi.org/10.1029/2000JB900208>
- Lindquist, W. B., Venkatarangan, a, & Brook, S. (1999). Investigating 3D Geometry of Porous Media from High Resolution Images Investigating 3D Geometry of Porous Media from High Resolution Images. *Phys. Chem. Earth (A)*, 25, 593–599.
- Lopez, X., Valvatne, P. H., & Blunt, M. J. (2003). Predictive network modeling of single-phase non-Newtonian flow in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1), 256–265. [http://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00310-2](http://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00310-2)
- Lucy, L. B. (1977). A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *The Astronomical Journal*, 82, 1013. <http://doi.org/10.1086/112164>
- Martins, A. A., Laranjeira, P. E., Braga, C. H., Mata, T. M., & Henrique, C. (2009). *Modeling of Transport Phenomena in Porous Media Using Network Models. Progress in Porous Media Research*.
- Mehmani, Y. (2014). *Modeling Single-Phase Flow and Solute Transport across Scales*. University of Texas at Austin.
- Newman, M. E. J. (2003). The structure and function of complex networks. *SIAM Review* 45. pp.167-256.
- Nogues, J. P., Fitts, J. P., Celia, M. A., & Peters, C. A. (2013). Permeability evolution due to dissolution and precipitation of carbonates using reactive transport modeling in pore networks. *Water Resources Research*, 49(9), 6006–6021. <http://doi.org/10.1002/wrcr.20486>
- Øren, P. E., & Bakke, S. (2003). Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 39(3–4), 177–199. [http://doi.org/10.1016/S0920-4105\(03\)00062-7](http://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00062-7)
- Piri, M., & Blunt, M. J. (2005). Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two- And three-phase flow in porous media. I. Model description. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 71(2), 1–30. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.026301>
- Porath, G. (1988). Brunner, H.; Houwen, P. van der, The Numerical Solution of Volterra Equations. Amsterdam etc., North-Holland 1986. XVI, 588 pp., US \$ 55.50/Dfl. 150.–. ISBN 0-444-70073-0 (CWI Monographs 3). *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*, 68(10), 482–482. <http://doi.org/10.1002/zamm.19880681003>
- Porter, M. L., & Wildenschild, D. (2010). Image analysis algorithms for estimating porous media multiphase flow variables from computed microtomography data: A validation study. *Computational Geosciences*, 14(1), 15–30. <http://doi.org/10.1007/s10596-009-9130-5>

- Prat, M. (1993). Percolation model of drying under isothermal conditions in porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 19(4), 691–704. [http://doi.org/10.1016/0301-9322\(93\)90096-D](http://doi.org/10.1016/0301-9322(93)90096-D)
- Prat, M. (2002). Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal*, 86(1–2), 153–164. [http://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00283-2](http://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00283-2)
- Rajaram, H., & Gelhar, L. W. (1995). Plume-Scale Dependent Dispersion in Aquifers with a Wide Range of Scales of Heterogeneity. *Water Resources Research*, 31(10), 2469–2482. <http://doi.org/10.1029/95WR01723>
- Ramirez, J. M., Thomann, E. A., Waymire, E. C., Haggerty, R., & Wood, B. (2006). A Generalized Taylor–Aris Formula and Skew Diffusion. *Multiscale Model. Simul.*, 5(3), 786–801. <http://doi.org/10.1137/050642770>
- Raoof, A., Nick, H. M., Hassanizadeh, S. M., & Spiers, C. J. (2013). PoreFlow: A complex pore-network model for simulation of reactive transport in variably saturated porous media. *Computers and Geosciences*, 61, 160–174. <http://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.08.005>
- Rhodes, M. E., & Blunt, M. J. (2006). An exact particle tracking algorithm for advective-dispersive transport in networks with complete mixing at nodes. *Water Resources Research*, 42(4). <http://doi.org/10.1029/2005WR004504>
- Sahimi, M., Gavalas, G. R., & Tsotsis, T. T. (1990). Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media. *Chemical Engineering Science*, 45(6), 1443–1502. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80001-U](http://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80001-U)
- Sahimi, M., Hughes, B. D., Scriven, L. E., & Ted Davis, H. (1986). Dispersion in flow through porous media-I. One-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 41(8), 2103–2122. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87128-7](http://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87128-7)
- Sallès, J., Thovert, J. F., & Adler, P. M. (1993). Deposition in porous media and clogging. *Chemical Engineering Science*, 48(16), 2839–2858. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80031-K](http://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80031-K)
- Shan, X., & Chen, H. (1993). Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47(3), 1815–1819. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.1815>
- Shepherd, M. A. (1996). Factors affecting nitrate leaching from sewage sludges applied to a sandy soil in arable agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 58(2–3), 171–185. [http://doi.org/10.1016/0167-8809\(96\)01018-3](http://doi.org/10.1016/0167-8809(96)01018-3)
- Sheppard, a. P., Sok, R. M., & Averdunk, H. (2005). Improved Pore Network Extraction Methods. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, 1–11. <http://doi.org/SCA2005-20>
- Silin, D. B., Jin, G. D., & Patzek, T. W. (2004). Robust determination of the pore-space morphology in sedimentary rocks. *Journal of Petroleum Geology*, 56(5), 69–70. <http://doi.org/10.2523/84296-MS>
- Sok, R. M., Knackstedt, M. a, Sheppard, a P., Pinczewski, W. V, Lindquist, W. B., Venkataranga, A., & Paterson, L. (2002). Direct and stochastic generation of network models from tomographic images: Effect of topology on two phase flow properties. *Transport in Porous Media*, 345–372.
- Sorbie, K. S., & Clifford, P. J. (1991). The inclusion of molecular diffusion effects in the network modelling of hydrodynamic dispersion in porous media. *Chemical Engineering Science*, 46(10), 2525–2542. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80046-2](http://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80046-2)

- Spanne, P., Thovert, J. F., Jacquin, C. J., Lindquist, W. B., Jones, K. W., & Adler, P. M. (1994). Synchrotron Computed Microtomography of Porous Media: Topology and Transports. *Physical Review Letters*, 73(14), 2001–2004. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.2001>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. Sposito, G. 2008. *The Chemistry of Soils*. 2nd Ed. Oxford University Press, New York. 330 p. (Vol. 53). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Stehfest, H. (1970). Algorithm 368: Numerical inversion of Laplace transforms [D5]. *Communications of the ACM*, 13(1), 47–49. <http://doi.org/10.1145/361953.361969>
- Tartakovsky, A. M., Meakin, P., Scheibe, T. D., & Eichler West, R. M. (2007). Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics*, 222(2), 654–672. <http://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.08.013>
- Taylor, G. (1953). Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. <http://doi.org/10.1098/rspa.1953.0139>
- Thauvin, F., & Mohanty, K. K. (1998). No Title. *Transport in Porous Media*, 31(1), 19–37. <http://doi.org/10.1023/A:1006558926606>
- Thompson, K. E., Willson, C. S., & Zhang, W. (2006). Quantitative computer reconstruction of particulate materials from microtomography images. *Powder Technology*, 163(3), 169–182. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.12.016>
- THOVERT, J. F., SALLES, J., & ADLER, P. M. (1993). Computerized characterization of the geometry of real porous media: their discretization, analysis and interpretation. *Journal of Microscopy*, 170(1), 65–79. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1993.tb03324.x>
- Van Milligen, B. P., & Bons, P. D. (2014). Simplified numerical model for clarifying scaling behavior in the intermediate dispersion regime in homogeneous porous media. *Computer Physics Communications*, 185(12), 3291–3301. <http://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.09.006>
- Varloteaux, C., Békri, S., & Adler, P. M. (2013). Pore network modelling to determine the transport properties in presence of a reactive fluid: From pore to reservoir scale. *Advances in Water Resources*, 53, 87–100. <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.10.004>
- Vikhansky, A., & Wang, W. (2011). Taylor dispersion in finite-length capillaries. *Chemical Engineering Science*, 66(4), 642–649. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.019>
- Vogel, H. J. (2000). A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. *European Journal of Soil Science*, 51(1), 99–105. <http://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2000.00275.x>
- Wang, W., Kravchenko, A. N., Smucker, A. J. M., & Rivers, M. L. (2011). Comparison of image segmentation methods in simulated 2D and 3D microtomographic images of soil aggregates. *Geoderma*, 162(3–4), 231–241. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.01.006>
- Wonho Oh, & Lindquist, B. (1999). Image thresholding by indicator kriging. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 21(7), 590–602. <http://doi.org/10.1109/34.777370>
- Youssef, S., Rosenberg, E., Gland, N., Bekri, S., & Vizika, O. (2007). Quantitative 3D Characterisation of the Pore Space of Real Rocks : Improved M -Ct Resolution and Pore Extraction Methodology. *International Symposium of the Society of Core Analysts*. <http://doi.org/citeulike-article-id:5788514>

Zhu, Y., Fox, P. J., & Morris, J. P. (1999). A pore-scale numerical model for flow through porous media. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 23(9), 881–904.
[http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9853\(19990810\)23:9<881::AID-NAG996>3.0.CO;2-K](http://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9853(19990810)23:9<881::AID-NAG996>3.0.CO;2-K)

Annexe A : Transport convectif

Dans le cas purement convectif, le transport dans les liens se traduit par un retard pur. Ainsi la solution de l'évolution temporelle de la concentration dans un réseau de pores en cascade est obtenue facilement. Cette annexe propose cette solution. On choisit d'indexer respectivement, de gauche à droite, les pores à partir de 1 et les liens à partir de 0 (Figure A-1) :

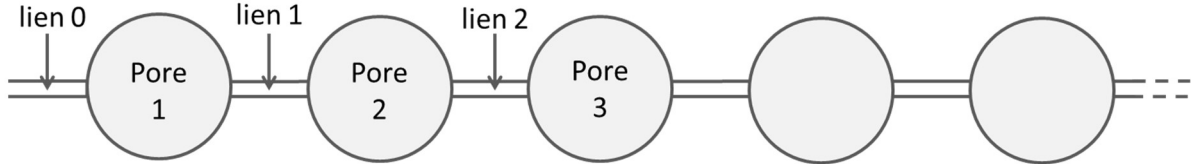


Figure A-1 : Représentation d'un réseau cascade avec l'indexation des pores et des liens

Dans un tel réseau, le transport de masse est modélisé par le système d'équations suivantes :

$$\begin{cases} V_1 \frac{d\bar{C}_1}{dt}(t) = U_0 S_0 C_{ext}(t) - U_1 S_1 \bar{C}_1(t) \\ V_n \frac{d\bar{C}_n}{dt}(t) = U_{n-1} S_{n-1} \bar{C}_{n-1}(t - \tau_{n-1}) - U_n S_n \bar{C}_n(t) \quad n > 1 \end{cases} \quad (A.1)$$

où $\bar{C}_n$, V_n , représentent respectivement la concentration moyenne, le volume du pore d'indice n et $U_n S_n$ et τ_n la vitesse d'écoulement, la section et le temps de séjour dans le lien d'indice n . C_{ext} est la concentration entrant dans le réseau par le premier pore, provenant de l'extérieur. On remarque que $\tau_0 = 0$ car la concentration C_{ext} ne séjourne pas dans le lien d'indice 0. Ce système se réécrit en fonction des temps de remplissage et de vidange des pores, à travers les fréquences de remplissage f^r et de vidange f^v :

$$\begin{cases} \frac{d\bar{C}_1}{dt}(t) = f_1^r C_{ext}(t) - f_1^v \bar{C}_1(t) \\ \frac{d\bar{C}_n}{dt}(t) = f_n^r \bar{C}_{n-1}(t - \tau_{n-1}) - f_n^v \bar{C}_n(t) \quad n > 1 \end{cases} \quad (A.2)$$

où $f_n^r = \frac{U_{n-1} S_{n-1}}{V_n}$ et $f_n^v = \frac{U_n S_n}{V_n}$ sont les fréquences de remplissage et de vidange du pore d'indice n .

La résolution analytique des concentrations $\bar{C}_n$ est effectuée à l'aide de la transformation de Laplace dont les aspects théoriques sont présentés dans l'annexe B. on rappelle simplement les notations utilisées : on note $\widehat{\bar{C}}_n$ la transformation de Laplace de $\bar{C}_n$ et s la variable de Laplace

I Résolution analytique de la concentration dans les pores

I.1 Expression des concentrations dans le domaine de Laplace

Dans le domaine de Laplace, le système (A.2) se transforme de la manière suivante :

$$\begin{cases} s\widehat{C}_1(s) = f_1^r \widehat{C}_{ext}(s) - f_1^v \widehat{C}_1(s) + \overline{C}_1(0) \\ s\widehat{C}_n(s) = f_n^r e^{-\tau_{n-1}s} \widehat{C}_{n-1}(s) - f_n^v \widehat{C}_n(s) + \overline{C}_n(0) \end{cases} \quad n > 1 \quad (\text{A.3})$$

Puis en isolant $\widehat{C}_n$

$$\begin{cases} \widehat{C}_1(s) = \frac{f_1^r}{(s + f_1^v)} \widehat{C}_{ext}(s) + \frac{\overline{C}_1(0)}{(s + f_1^v)} \\ \widehat{C}_n(s) = \frac{f_n^r e^{-\tau_{n-1}s}}{(s + f_n^v)} \widehat{C}_{n-1}(s) + \frac{\overline{C}_n(0)}{(s + f_n^v)} \end{cases} \quad n > 1 \quad (\text{A.4})$$

Le calcul de $\widehat{C}_n$ se fait par une récurrence décroissante. Tout d'abord, pour simplifier les notations, on note $a_n(s) = \frac{f_n^r e^{-\tau_{n-1}s}}{(s + f_n^v)}$ et $b_n(s) = \frac{\overline{C}_n(0)}{(s + f_n^v)}$. Puis par récurrence, on a

$$\begin{aligned} \widehat{C}_n &= a_n \widehat{C}_{n-1} + b_n \\ &= a_n a_{n-1} \widehat{C}_{n-2} + a_n b_{n-1} + b_n \\ &= a_n a_{n-1} a_{n-2} \widehat{C}_{n-3} + a_n a_{n-1} b_{n-2} + a_n b_{n-1} + b_n \\ &= a_n a_{n-1} a_{n-2} a_{n-3} \widehat{C}_{n-4} + a_n a_{n-1} a_{n-2} b_{n-3} + a_n a_{n-1} b_{n-2} + a_n b_{n-1} + b_n \\ &= \prod_{j=0}^{4-1} a_{n-j} \widehat{C}_{n-4} + \sum_{k=1}^{4-1} b_{n-k} \prod_{j=0}^{k-1} a_{n-j} + b_n \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Cette dernière écriture permet de déduire l'expression de $\widehat{C}_n$ en fonction de $\widehat{C}_{n-i}$ pour tous les indices $i \in \{0, \dots, n-1\}$:

$$\widehat{C}_n = \prod_{j=0}^{i-1} a_{n-j} \widehat{C}_{n-i} + \sum_{k=1}^{i-1} b_{n-k} \prod_{j=0}^{k-1} a_{n-j} + b_n \quad (\text{A.6})$$

Et en particulier pour $i = n-1$

$$\begin{aligned} \widehat{C}_n &= \prod_{j=0}^{n-2} a_{n-j} \widehat{C}_1 + \sum_{k=1}^{n-2} b_{n-k} \prod_{j=0}^{k-1} a_{n-j} + b_n \\ &= \prod_{j=0}^{n-1} a_{n-j} \widehat{C}_{ext} + \sum_{k=1}^{n-1} b_{n-k} \prod_{j=0}^{k-1} a_{n-j} + b_n \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

L'expression finale de $\widehat{C}_n$ s'obtient en remplaçant dans (A.7), a_n et b_n par leur valeur :

$$\widehat{C}_n = \prod_{j=0}^{n-1} \frac{f_{n-j}^r}{(s + f_{n-j}^v)} e^{-s \sum_{j=1}^{n-1} \tau_j} \widehat{C}_{ext} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{e^{-s \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1}}}{\prod_{j=0}^k (s + f_{n-j}^v)} \prod_{j=0}^{k-1} f_{n-j}^r \overline{C}_{n-k}(0) + \frac{\overline{C}_n(0)}{(s + f_n^v)} \quad (\text{A.8})$$

1.2 Expression des concentrations dans le domaine temporel

La solution analytique dans le domaine temporel des concentrations $\overline{C}_n$ est obtenue en calculant la transformation de Laplace inverse de l'expression (A.8) par la méthode des résidus. La linéarité de

l'expression de $\widehat{C}_n$ permet d'effectuer ce calcul terme par terme. Les termes à inverser, sont de la forme suivante

$$\widehat{T}_k^n(s) = \frac{e^{-s \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1}}}{\prod_{j=0}^k (s + f_{n-j}^v)} \quad (\text{A.9})$$

Les pôles de (A.9) sont les $k+1$ coefficients $-f_{n-j}^v$ pour $j \in \{0, \dots, k\}$. Les f_i^v sont des paramètres du réseau connus, on connaît donc l'ordre des pôles que l'on note m_j . Finalement l'expression de T_k^n dans le domaine temporel est donnée en appliquant la formule suivante : pour $t > 0$,

$$T_k^n(t) = \sum_{j=0}^k \text{Res}(\widehat{T}_k^n(s)e^{st}, -f_{n-j}^v) \quad (\text{A.10})$$

où

$$\text{Res}(\widehat{T}_k^n(s)e^{st}, -f_{n-j}^v) = \frac{1}{(m_j - 1)!} \lim_{s \rightarrow -f_{n-j}^v} \frac{\partial^{m_j-1}}{\partial s^{m_j-1}} ((s + f_{n-j}^v)^{m_j} \widehat{T}_k^n(s)e^{st}) \quad (\text{A.11})$$

On pourrait continuer le calcul dans ce cas très général où l'ordre des pôles est quelconque mais on souhaite se concentrer sur deux cas particuliers. Le premier cas suppose un réseau homogène, donc tous les f_n^v et f_n^r pour $n > 1$ sont égaux, i.e $f_n^v = f_n^r = f$ pour $n > 1$, et les termes $\widehat{T}_k^n$ possèdent un unique pôle d'ordre $k + 1$. Le second cas suppose un réseau totalement hétérogène, donc tous les f_n^v pour $n > 1$ sont différents, i.e $f_n^v \neq f_k^v$ pour $n \neq k$, et les termes $\widehat{T}_k^n$ possèdent $k + 1$ pôles du premier ordre.

Réseau de pores homogène

Pour ce type de réseau, les termes $\widehat{T}_k^n$ se réduisent à

$$\widehat{T}_k^n(s) = \frac{e^{-sk\tau}}{(s + f^v)^{k+1}} \quad (\text{A.12})$$

Par conséquent le calcul du résidu (A.11) est le suivant

$$\begin{aligned} \text{Res}(\widehat{T}_k^n(s)e^{st}, -f) &= \frac{1}{k!} \lim_{s \rightarrow -f^v} \frac{\partial^k}{\partial s^k} (e^{-s(t-k\tau)}) \\ &= \frac{1}{k!} H(t - k\tau) (t - k\tau)^k e^{-f(t-k\tau)} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

puis l'expression dans le domaine temporel de $\overline{C}_n$ est la suivante :

$$\begin{aligned} \overline{C}_n(t) &= \frac{f^n(t - (n-1)\tau)^n}{n!} (H(\cdot - (n-1)\tau) e^{-f(\cdot - (n-1)\tau)} * C_{ext})(t) \\ &+ \sum_{k=0}^{n-1} H(t - k\tau) \overline{C}_{n-k}(0) f^k \frac{(t - k\tau)^k}{k!} e^{-f(t-k\tau)} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Réseau de pores totalement hétérogène

Dans ce cas, les pôles sont tous du premier ordre, donc le calcul des résidus (A.11) se simplifie de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\text{Res}(\widehat{T}_k^n(s)e^{st}, -f_{n-j}^v) &= \lim_{s \rightarrow -f_{n-j}^v} \frac{e^{s(t - \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1})}}{\prod_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^k (s + f_{n-l}^v)} \\
&= \frac{e^{-f_{n-j}^v(t - \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1})}}{\prod_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^k (f_{n-l}^v - f_{n-j}^v)}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Par conséquent l'expression de T_k^n dans le domaine temporel est la suivante :

$$T_k^n(t) = \sum_{j=0}^k H(t - \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1}) \frac{e^{-f_{n-j}^v(t - \sum_{j=0}^{k-1} \tau_{n-j-1})}}{\prod_{\substack{l=0 \\ l \neq j}}^k (f_{n-l}^v - f_{n-j}^v)} \tag{A.16}$$

Puis celle de la concentration $\overline{C}_n$ est

$$\overline{C}_n = \prod_{j=0}^{n-1} f_{n-j}^r (T_{n-1}^n * C_{ext})(t) + \sum_{k=1}^{n-1} T_k^n(t) \prod_{j=0}^{k-1} f_{n-j}^r \overline{C}_{n-k}(0) + H(t) \overline{C}_n(0) e^{-f_n^v t} \tag{A.17}$$

II Analyse de la solution pour un réseau de pores homogène

Comme dans le paragraphe III.1 du chapitre 5, on s'intéresse à la propagation d'un pulse de concentration au sein d'un réseau homogène. Dans ces conditions, la solution analytique de l'évolution de la concentration dans les pores s'écrit : pour $n \geq 1$

$$\overline{C}_n(t) = H(t - (n-1)\tau) \overline{C}_1(0) f^n \frac{(t - (n-1)\tau)^n}{n!} e^{-f(t - (n-1)\tau)} \tag{A.18}$$

Analyse des maxima de la concentration dans les pores

Le maximum C_n^{max} de la concentration dans le pore $n \geq 1$, est obtenu aux temps t_n^{max} tels que

$$\frac{d\overline{C}_n}{dt}(t) = 0 \tag{A.19}$$

Soit

$$t_n^{max} = \frac{1}{f} n + (n-1)\tau \tag{A.20}$$

Ainsi la concentration maximale dans le pore n est donnée par

$$C_n^{max} = \overline{C}_n(t_n^{max}) = \overline{C}_1(0) \frac{(n)^n}{n!} e^{-n} \tag{A.21}$$

On remarque que cette valeur est indépendante des paramètres du réseau, f et τ . Ensuite pour n suffisamment grand, on peut appliquer la formule de Stirling, c'est-à-dire

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{A.22}$$

Par conséquent la concentration maximale d'un pore, en fonction de son éloignement du premier pore, varie comme suit

$$C_n^{max} \sim \frac{\overline{C}_1(0)}{\sqrt{2\pi n}} \quad (\text{A.23})$$

L'expression (A.23) permet de suivre l'évolution, en fonction du temps, du maximum de concentration dans un réseau. En effet en un pas de temps uniforme valant $\Delta t = \frac{1}{f} + \tau$, les instants de cette discrétisation temporels sont exactement les instants t_n^{max} pour $n \geq 1$. Par conséquent l'évolution de la concentration maximale dans le réseau C_{max} est donnée à l'aide de (A.23) et (A.20): en effet $n = \frac{t+\tau}{\frac{1}{f}+\tau}$

$$C_{max}(t) = C_n^{max}(t) \sim \frac{\overline{C}_1(0) \sqrt{\frac{1}{f} + \tau}}{\sqrt{2\pi(t + \tau)}} \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (\text{A.24})$$

Analyse de la courbe de restitution en fonction du nombre de pores

On cherche à évaluer le temps de séjour moyen et la dispersion dans le réseau. Ces deux paramètres caractérisent le comportement macroscopique du transport de masse dans le réseau. Leur détermination se fait à l'aide des moments. Le moment du premier ordre détermine le temps de séjour moyen, permettant d'évaluer une vitesse moyenne d'écoulement, tandis que le moment du second ordre est associé à la dispersion de la masse dans le réseau. Par définition le moment d'ordre k de la courbe de restitution au pore n , m_k^n , s'exprime comme suit

$$m_k^n = \frac{\int_0^{+\infty} t^k \overline{C}_n(t) dt}{\int_0^{+\infty} \overline{C}_n(t) dt} \quad (\text{A.25})$$

Ils se définissent aussi, à partir de l'expression de la concentration dans le domaine de Laplace, par

$$m_k^n = \frac{1}{m_0^n} (-1)^k \frac{\partial^k \widehat{C}_n}{\partial s^k} \Big|_{s=0} \quad (\text{A.26})$$

C'est cette dernière définition qui sera utilisée. On rappelle l'expression de $\widehat{C}_n$ dans le cas du transport d'un pulse de concentration

$$\widehat{C}_n(s) = \frac{e^{-s(n-1)\tau}}{(s+f)^n} f^{n-1} \overline{C}_1(0) \quad (\text{A.27})$$

Ainsi le moment du premier ordre est

$$\begin{aligned} m_1^n &= \frac{1}{m_0^n} (-1)^1 \frac{\partial^1 \widehat{C}_n}{\partial s^1} \\ &= \frac{(n-1)\tau f + n}{f} = t_n^{max} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

et le moment du second ordre est donné par

$$\begin{aligned}
 m_2^n &= \frac{1}{m_0^n} (-1)^2 \frac{\partial^2 \widehat{C}_n}{\partial s^2} \\
 &= f \left[\frac{(n-1)^2 \tau^2}{f} + \frac{2(n-1)n\tau}{f^2} + \frac{n(n+1)}{f^3} \right] \\
 &= \frac{1}{f^2} [(n-1)^2 \tau^2 f^2 + 2(n-1)n\tau f + n(n+1)]
 \end{aligned} \tag{A.29}$$

Le moment d'ordre deux permet de calculer l'écart quadratique σ_n^2 qui est directement relié à la dispersion. On a

$$\begin{aligned}
 \sigma_n^2 &= m_2^n - (m_1^n)^2 \\
 &= \frac{1}{f^2} n
 \end{aligned} \tag{A.30}$$

Donc pour une discrétisation uniforme du temps, de pas de temps $\Delta t = \frac{1}{f} + \tau$, on a

$$\sigma_n^2 = \frac{t + \tau}{f + f^2 \tau} \tag{A.31}$$

Donc pour de grandes valeurs de t , on peut définir le coefficient de dispersion D_t par

$$2D_t t = \sigma_n^2 \sim \frac{t}{f + f^2 \tau} \tag{A.32}$$

Soit $D_t = \frac{1}{2} \frac{1}{f + f^2 \tau}$. Enfin on remarque que

$$C_n^{max} \times \sigma_n \sim \frac{\overline{C_1}(0)}{f\sqrt{2\pi}} = cst \tag{A.33}$$

Comme attendu ce produit est constant. En effet la conservation de la masse impose que plus la courbe d'évolution de la concentration dans le pore s'aplati plus celle-ci s'élargie. On voit ainsi l'effet dispersif du réseau de pores même en absence de tout phénomène diffusif, et sans réseau de pores compliqué. Seuls les temps de vidange sont responsables de cette dispersion, par conséquent la considération de pores, possédant un volume, entraîne son apparition.

Annexe B : Transformation de Laplace et calculs dans le domaine complexe

I Transformation de Laplace

I.1 Généralités

Définition 1 : Une fonction causale f est une application de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{C}$ telle que :

$$\forall t \in]-\infty, 0[, \quad f(t) = 0 \quad (\text{B.1})$$

Dans le cas où f est définie sur $\mathbb{R}^+$, on peut la considérer comme causale en la prolongeant par 0 sur $\mathbb{R}^-$.

Définition 2 : on note $I(f, s)$, la quantité

$$I(f, s) = \int_0^{+\infty} f(u) e^{-su} du \quad (\text{B.2})$$

On appelle abscisse de convergence absolue de Laplace de f , le nombre $\zeta_a(f) \in \mathbb{R} \cup \{+\infty, -\infty\}$ tel que

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad x < \zeta_a(f) \Rightarrow I(|f|, x) = +\infty, \quad x > \zeta_a(f) \Rightarrow I(|f|, x) < +\infty \quad (\text{B.3})$$

Lemme 1: si x_0 est un réel tel que $I(|f|, x_0)$ soit convergente, alors

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad x > x_0 \Rightarrow I(|f|, x) < +\infty, \quad (\text{B.4})$$

Définition 3 : On appelle abscisse de convergence de Laplace de f , le nombre $\zeta_c(f) \in \mathbb{R} \cup \{+\infty, -\infty\}$ tel que

$$x < \zeta_c(f) \Rightarrow I(f, x) \text{ est divergente}, \quad x > \zeta_c(f) \Rightarrow I(f, x) \text{ est convergente} \quad (\text{B.5})$$

Lemme 2: si x_0 est un réel tel que $I(f, x_0)$ soit convergente, alors

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad x > x_0 \Rightarrow I(f, x) \text{ est convergente} \quad (\text{B.6})$$

Définition 4 : Soit f une fonction causale telle $\zeta_c(f) < +\infty$. Soit la fonction $\hat{f}$, définie dans le demi-plan ouvert $\Pi_{\zeta_c(f)} = \{s \in \mathbb{C}, \operatorname{Re}(s) > \zeta_c(f)\}$ (noté plus simplement $\Pi_c(f)$) au moyen de la formule suivante :

$$\hat{f}(s) = \int_0^{+\infty} f(u) e^{-su} du \quad \text{pour } s \in \mathbb{C} \quad (\text{B.7})$$

Cette fonction est appelée transformation de Laplace de f . L'application qui associe à f sa transformée $\hat{f}$ est appelée « transformation de Laplace ».

Propriétés de la transformation de Laplace : f désigne une fonction causale

- La transformation de Laplace est linéaire.
- on note f_a la translatée de f d'indice $a \in \mathbb{R}$. Cette fonction est définie par $f_a(t) = f(t - a)$. Alors la transformation de Laplace de f_a se définit à partir de celle de f de la manière suivante :

$$\hat{f}_a(s) = e^{-as} \hat{f}(s) \quad \text{pour } s \in \mathbb{C} \quad (\text{B.8})$$

- si f est dérivable alors

$$\frac{d\hat{f}}{ds}(s) = s\hat{f}(s) - f(0^+) \quad \text{pour } s \in \mathbb{C} \quad (\text{B.9})$$

- la transformation de Laplace du produit de convolution de deux fonctions f et g , est le produit de leur transformée de Laplace, i.e

$$\widehat{f * g} = \hat{f} \times \hat{g} \quad (\text{B.10})$$

Où $*$ désigne le produit de convolution

Proposition 1 (valeur finale): Soit f une fonction causale intégrable. Si la limite de f en $+\infty$ existe et est finie, alors

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s\hat{f}(s) \quad (\text{B.11})$$

I.2 Transformation de Laplace inverse

Théorème 1 (transformation de Laplace inverse): Soit F une fonction analytique dans le demi-plan ouvert $\Pi_a = \{s \in \mathbb{C}, \operatorname{Re}(s) > a\}$ telle que :

- (i) Pour tout $b > a$, $\lim_{|s| \rightarrow +\infty} F(s) = 0$, ceci uniformément dans le demi-plan fermé $\overline{\Pi_b}$.
- (ii) Pour tout $b > a$, l'intégrale de F sur la droite Δ_b parallèle à l'axe des imaginaires et d'abscisse b est absolument convergente.

Posons alors :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Delta_b} F(s) e^{st} ds \quad (\text{B.12})$$

Cette fonction a les propriétés suivantes :

- 1) La fonction f est bien définie par cette formule, en particulier elle ne dépend pas de l'abscisse b de Δ_b

- 2) La fonction f est causale, continue sur $\mathbb{R}$.
- 3) L'abscisse de convergence absolue de f est inférieure ou égale à a .
- 4) Quel que soit $b > a$, la transformée de Laplace de f , $\hat{f}$, coïncide, dans le demi-plan Π_b , avec la fonction F .

L'application qui à $\hat{f}$ associe la fonction f est notée L^{-1} et est appelée transformation de Laplace inverse. Cette application est linéaire par définition.

Proposition 2 : Soit F une fonction holomorphe dans Π_a vérifiant les hypothèses suivantes :

- 1) Pour tout $b > a$, on a : $\lim_{|y| \rightarrow +\infty} \frac{F(b+iy)}{b+iy} = 0$ uniformément par rapport à l'abscisse b .
- 2) La limite, lorsque $B \rightarrow +\infty$ de $\int_{b-iB}^{b+iB} \frac{F(s)}{s} e^{st} ds$ existe quel que soit t dans $\mathbb{R}$.
- 3) Cette limite étant désignée par $g(t)$, cette fonction est dérivable et la restriction de sa dérivée à $[0, +\infty[$ admet une transformée de Laplace G .

Alors, $F = G$, autrement dit, F est bien une transformée de Laplace

Calcul de la transformation de Laplace inverse par les résidus

La méthode de calcul de l'intégrale (B.12) n'est pas unique. Un moyen pour évaluer cette intégrale est d'appliquer la méthode des résidus.

Théorème 2 (Théorème des résidus) : Soit Ω un ouvert de $\mathbb{C}$, et soit F une fonction holomorphe dans $\Omega \setminus S$, où S est un sous-ensemble de Ω sans point d'accumulation dans Ω . Soit également $K \subset \Omega$ un compact à bord régulier, et supposons que ∂K ne contienne aucun point de S . Alors S n'a qu'un nombre fini de points dans K , et on a

$$\int_{\partial K} F ds = 2i\pi \sum_{a \in S \cap K} \text{Res}(F, a) \quad (\text{B.13})$$

Calcul des résidus : Soit a un pôle de la fonction F , de multiplicité m_a , alors

$$\text{Res}(F, a) = \frac{1}{(m_a - 1)!} \lim_{s \rightarrow a} \frac{\partial^{(m_a-1)}}{\partial s^{(m_a-1)}} ((s - a)^{m_a} F(s)) \quad (\text{B.14})$$

Lemme de Jordan : Soit F une fonction holomorphe dans un domaine $D \subset \mathbb{C}$. Si $|sF(s)|$ tend vers 0 quand $|s|$ tend vers l'infini alors l'intégrale prise le long de la portion du cercle $C(0, r)$ incluse dans le domaine tend vers 0 quand le rayon r tend vers l'infini :

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \oint_{C(0, r) \cap D} F(s) ds = 0 \quad (\text{B.15})$$

Application à (B.12) : On choisit un lacet γ défini par la Figure B-1.

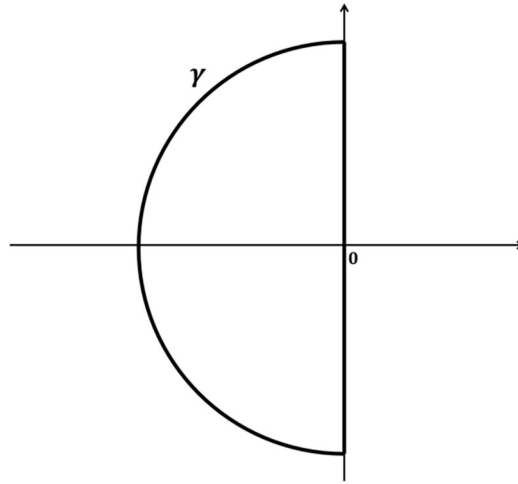


Figure B-1 : représentation du chemin γ

$$\begin{aligned}
 f(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\Delta_b} F(s) e^{st} ds \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \hat{f}(s) e^{st} ds \quad \text{pour } t > 0 \\
 &= \sum_{Z=\text{pôle de } \hat{f}} \text{Res}(\hat{f}(s) e^{st}, Z)
 \end{aligned} \tag{B.16}$$

où l'intégration entre les bornes $\gamma \pm i\infty$ désigne la droite Δ_0 .

II Calculs dans le domaine complexe et applications

Dans cette partie, on reprend les notations du chapitre 5. Par conséquent s désigne la variable complexe ; l , U , et D désignent respectivement la longueur d'un lien, la vitesse dans ce lien et le coefficient de dispersion.

II.1 Calcul de deux séries particulières

Le premier calcul

L'expression $\frac{\pi}{\sin(\pi s)}$ peut se réécrire sous la forme d'une série :

$$\frac{\pi}{\sin(\pi s)} = \frac{1}{s} - 2s \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 - s^2} \tag{B.17}$$

Or $sh(s) = -i \sin(\pi s)$, donc

$$\frac{1}{sh(s)} = \frac{1}{s} \left(1 + 2s^2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{\pi^2 n^2 + s^2} \right) \tag{B.18}$$

Il s'ensuit la relation suivante :

$$\frac{1}{sh(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s))} = \frac{2}{Pe\tilde{\Delta}(s)} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n(s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \quad (B.19)$$

Où $\tilde{\Delta}(s) = \sqrt{1 + \frac{4D}{U^2}s}$ et $Z_n = -\frac{D}{l^2}n^2\pi^2 - \frac{U^2}{4D}$ pour $n \in \mathbb{N}$. En particulier, l'évaluation de la relation (B.19) en $s = 0$ conduit à la décomposition suivante :

$$\frac{1}{sh(\frac{Pe}{2})} = \frac{2}{Pe} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n Z_0}{Z_n} \right) \quad (B.20)$$

Le second calcul

Le second calcul de série nécessite de dériver la relation (B.19) par rapport à la variable de Laplace s . Tout d'abord, on a

$$(\tilde{\Delta})'(s) = \frac{4D}{U^2} \frac{1}{2\tilde{\Delta}(s)} = \frac{2D}{U^2} \frac{1}{\tilde{\Delta}(s)} \quad (B.21)$$

Donc

$$\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta} \right)'(s) = \frac{l}{U} \frac{1}{\tilde{\Delta}(s)} = \frac{t^c}{\tilde{\Delta}(s)} \quad (B.22)$$

où $t^c = \frac{l}{U}$. Puis

$$\left(\frac{1}{\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}} \right)'(s) = -\frac{t^c}{\left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \tilde{\Delta}(s)^3} \quad (B.23)$$

Finalement la dérivation de la relation (B.19) conduit à l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} -\frac{t^c ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)}{\tilde{\Delta}(s) \left(sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right) \right)^2} &= -\frac{t^c}{\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \tilde{\Delta}(s)^3} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n(s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \\ &\quad + \frac{4}{Pe\tilde{\Delta}(s)} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n(Z_0 - Z_n)}{(s - Z_n)^2} \end{aligned} \quad (B.24)$$

En particulier l'évaluation de (B.24) en $s = 0$, puis en y injectant la relation (B.20), on obtient :

$$-\frac{t^c ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{\left(sh\left(\frac{Pe}{2}\right) \right)^2} = -\frac{t^c}{\frac{Pe}{2} sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n(Z_0 - Z_n)}{Z_n^2} \quad (B.25)$$

Il s'ensuit l'égalité suivante :

$$\frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} = \frac{2}{Pe^2 \times sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} - \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{Pe \left(sh\left(\frac{Pe}{2}\right)\right)^2} \quad (B.26)$$

II.2 Décomposition en éléments simples d'une fonction méromorphe

Les calculs de la partie II.1 découlent de la décomposition en éléments simples de $\frac{\pi}{\sin(\pi s)}$. Dans cette partie on souhaite généraliser ce processus pour l'appliquer aux noyaux définis dans le chapitre 5.

Les fonctions méromorphes sont la généralisation des fractions rationnelles dans la mesure où elles s'écrivent sous forme irréductible comme suit

$$f(s) = \frac{N(s)}{D(s)} \quad (B.27)$$

où N et D sont deux fonctions holomorphes sans zéro commun. Les pôles de la fonction f sont les zéros de la fonction D . Soit Z^D l'ensemble des zéros de D et pour $z \in Z^D$ on note $m(z)$ sa multiplicité. D'autre part on pose

$$g(s) = f(s) - \sum_{z \in Z^D} \frac{a_z}{(s-z)^{m(z)}} \quad (B.28)$$

Avec

$$a_z = \lim_{s \rightarrow z} (s-z)^{m(z)} f(s) = \frac{N(z)}{h(z)} \quad (B.29)$$

où $h(s) = \frac{D(s)}{(s-z)^{m(z)}}$ avec $h(z) \neq 0$. Pour calculer la valeur de h en z on procède de la manière suivante : la fonction D se réécrit en fonction de h comme suit

$$D(s) = (s-z)^{m(z)} h(s) \quad (B.30)$$

donc en dérivant $m(z)$ fois cette relation, à l'aide de la formule de dérivation de Leibniz, on a

$$D^{(m(z))}(s) = \sum_{k=0}^{m(z)} \binom{m(z)}{k} \frac{m(z)!}{(m(z)-k)!} (s-z)^{m(z)-k} h^{(m(z)-k)}(s) \quad (B.31)$$

Donc en évaluant cette relation en $s = z$ donne

$$D^{(m(z))}(z) = h(z) \quad (B.32)$$

La fonction g n'a aucun pôle sur $\mathbb{C}$, donc celle-ci est holomorphe sur tout le plan complexe. D'autre part si $\lim_{|s| \rightarrow +\infty} f(s) = 0$ alors $\lim_{|s| \rightarrow +\infty} g(s) = 0$. Il s'ensuit que g est une fonction holomorphe et bornée sur tout le plan complexe donc g est constante. Ensuite cette constante est nulle car $\lim_{|s| \rightarrow +\infty} g(s) = 0$, donc $g \equiv 0$. Ainsi on obtient la décomposition en éléments simples de la fonction f :

$$f(s) = \sum_{z \in \mathbb{Z}^D} \frac{a_z}{(s - z)^{m(z)}} \quad (\text{B.33})$$

où

$$a_z = \frac{N(z)}{h(z)} = \frac{N(z)}{D^{(m(z))}(z)} \quad (\text{B.34})$$

II.3 Application de la décomposition en éléments simples

Décomposition en éléments simples de $\frac{ch(z)}{sh(z)}$:

Les pôles de cette fonction sont les zéros de la fonction sh qui sont : $z_n = in\pi$ pour $n \in \mathbb{Z}$. Ces pôles sont du premier ordre car $sh'(z_n) = ch(z_n) = (-1)^n \neq 0$ donc $a_{z_n} = \frac{ch(z_n)}{ch'(z_n)} = 1$. Finalement

$$\frac{ch(s)}{sh(s)} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{s - in\pi} = \frac{1}{s} + 2s \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{s^2 + n^2\pi^2} \quad (\text{B.35})$$

En particulier en remplaçant s par $\tilde{\Delta}(s)$, on a

$$\frac{ch(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s))}{sh(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s))} = \frac{2}{Pe \tilde{\Delta}(s)} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(s - Z_0)}{s - Z_n} \right) \quad (\text{B.36})$$

Puis en évaluant cette relation en $s = 0$,

$$\frac{ch(\frac{Pe}{2})}{sh(\frac{Pe}{2})} = \frac{2}{Pe} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{Z_0}{Z_n} \right) \quad (\text{B.37})$$

D'autre part la dérivation de la relation (B.36) permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$\frac{t^c}{\tilde{\Delta}(s) \left(sh \left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s) \right) \right)^2} = - \frac{t^c}{\left(\frac{Pe}{2} \right)^2 \tilde{\Delta}(s)^3} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(s - Z_0)}{s - Z_n} \right) + \frac{4}{Pe \tilde{\Delta}(s)} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(Z_0 - Z_n)}{(s - Z_n)^2} \quad (\text{B.38})$$

Puis en l'évaluant en $s = 0$, on obtient

$$- \frac{t^c}{\left(sh \left(\frac{Pe}{2} \right) \right)^2} = - \frac{t^c}{\frac{Pe}{2}} \frac{ch(\frac{Pe}{2})}{sh(\frac{Pe}{2})} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(Z_0 - Z_n)}{(Z_n)^2} \quad (\text{B.39})$$

Puis

$$\frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} = \frac{2}{Pe^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} - \frac{1}{Pe \left(sh\left(\frac{Pe}{2}\right)\right)^2} \quad (\text{B.40})$$

*Décomposition en éléments simples de $\frac{sh(x^*s)}{sh(s)}$:*

Si $x^* = 0$ alors cette fonction est nulle et si $x^* = 1$ alors cette fonction vaut 1. Donc le développement suivant est valable si $x^* \in]0,1[$. Les pôles de cette fonction sont : $z_n = in\pi$ pour $n \in \mathbb{Z}$. Ces pôles sont du premier ordre car $sh'(z_n) = ch(z_n) = (-1)^n \neq 0$ donc $a_{z_n} = \frac{sh(x^*z_n)}{ch(z_n)} = (-1)^n i \sin(n\pi x^*)$. Ainsi

$$\frac{sh(x^*s)}{sh(s)} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{(-1)^n i \sin(n\pi x^*)}{s - in\pi} = -2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n\pi (-1)^n \sin(n\pi x^*)}{s^2 + n^2 \pi^2} \quad (\text{B.41})$$

Donc en remplaçant s par $\tilde{\Delta}(s)$, on obtient la relation suivante

$$\frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} = -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n\pi (-1)^n \sin(n\pi x^*)}{s - Z_n} \quad (\text{B.42})$$

En particulier en évaluant (B.42) en $s = 0$, on a

$$\frac{sh\left(x^* \frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} = -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n\pi (-1)^n \sin(n\pi x^*)}{-Z_n} = -2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n\pi (-1)^n \sin(n\pi x^*)}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} \quad (\text{B.43})$$

Décomposition en éléments simples de $\frac{1}{ch(z)}$:

Les pôles de cette fonction sont les zéros de la fonction ch qui sont : $z_n = i\frac{\pi}{2} + in\pi$ pour $n \in \mathbb{Z}$. Ces pôles sont du premier ordre car $ch'(z_n) = sh(z_n) = i(-1)^n \neq 0$ donc $a_{z_n} = \frac{1}{sh(z_n)} = -i(-1)^n$. Ainsi

$$\frac{1}{ch(s)} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{(-1)^n}{s - \left(i\frac{\pi}{2} + in\pi\right)} = 2\pi \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \left(n + \frac{1}{2}\right)}{s^2 + \pi^2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \quad (\text{B.44})$$

Donc en remplaçant s par $\tilde{\Delta}(s)$, on a

$$\frac{1}{ch\left(\frac{Pe}{2} \tilde{\Delta}(s)\right)} = \frac{2\pi}{t^D} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n \left(n + \frac{1}{2}\right)}{s - Z_n} \quad (\text{B.45})$$

où ici

$$Z_n = -\frac{D}{l^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{U^2}{4D} = -\frac{1}{t^D} \left(\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \quad (\text{B.46})$$

sont les zéros de la fonction $ch(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s))$. L'expression (B.45) permet de déduire la transformation de Laplace inverse de $\widehat{K^D}(s, x) = \frac{ch(\frac{Pe x}{2l})}{ch(\frac{Pe x}{2l}\tilde{\Delta})}$ pour $x \in]0, l]$. En effet puisque tous les pôles de (B.45) sont simples alors

$$x \in]0, l], \quad Res(\widehat{K^D}(s, x)e^{st}, Z_n^x) = ch\left(\frac{Pe x}{2l}\right) \frac{2\pi}{t^D} (-1)^n \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{Z_n^x t} \quad n \geq 1 \quad (B.47)$$

où

$$x \in]0, l], \quad Z_n^x = -\frac{1}{t^D} \left(\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{Pe x}{2l}\right)^2 \right) \quad n \geq 1 \quad (B.48)$$

Par conséquent pour $x \in]0, l]$ et $t > 0$

$$\begin{aligned} K^D(t, x) &= \sum_{n=1}^{+\infty} Res(\widehat{K^D}(s, x)e^{st}, Z_n^x) \\ &= ch\left(\frac{Pe x}{2l}\right) \frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} \pi (-1)^n \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{Z_n^x t} \end{aligned} \quad (B.49)$$

II.4 Application de la décomposition en éléments simples pour déterminer la limites des parties transitoires des noyaux K^1 et K^2

La partie transitoire des noyaux, en fonction des paramètres sans dimension, s'écrit (voir chapitre 5)

$$\begin{aligned} K^{tr1}(t^*) &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} \\ K^{tr2}(t^*) &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t^*}{\varepsilon}} \end{aligned} \quad (B.50)$$

Où $\varepsilon = \frac{t^D}{T}$ où T est un temps caractéristique lié à l'évolution de la concentration dans les pores.

Avant de commencer, on rappelle que ces noyaux sont multipliés par respectivement $\alpha = \omega \frac{Pe}{2} e^{\pm \frac{Pe}{2}}$

et $\beta = \omega \frac{Pe}{2} = \frac{1}{2} \frac{t^c}{t^v} \frac{t^D}{t^c}$.

Convergence lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$

Tout d'abord, on a

$$I_n = \int_0^{+\infty} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) s^*} ds^* = \frac{1}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)} \quad (B.51)$$

Donc

$$\begin{aligned}
K^{tr1}(t^*) &\rightarrow_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \delta(t^*) \\
K^{tr2}(t^*) &\rightarrow_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right)^2} \delta(t^*)
\end{aligned} \tag{B.52}$$

Les séries de (B.52) sont calculées en (B.26) et (B.40).

Annexe C : Calculs sur les noyaux de convolution

Les noyaux de convolution, définis au chapitre 5, sont :

$$\begin{aligned}
 K^1(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
 K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{4}{Pe} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{n^2 \pi^2}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\
 K^l(t, x) &= -\frac{2}{t^D} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) (n\pi) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

Ils se présentent comme des sommes d'exponentielles décroissantes. On souhaite modifier leur écriture afin de faire apparaître explicitement la singularité à l'origine. Pour cela, on leur applique la formule sommatoire de Poisson. Cette formule se définit comme suit : pour une fonction f intégrable dont la transformation de Fourier est définie par

$$\check{f}(\zeta) = \int_{\mathbb{R}} f(z) e^{-2i\pi\zeta z} dz \tag{C.2}$$

et appartenant à l'espace de Schwartz, alors la série $\sum_{n \in \mathbb{N}} f(\cdot + n)$ converge sur tous les intervalles fermés et bornés de $\mathbb{R}$ et on a,

$$\forall x \in \mathbb{R}, \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(x + n) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \check{f}(n) e^{2i\pi n x} \tag{C.3}$$

En particulier le noyau de la chaleur se réécrit de la manière suivante :

$$\forall x \in \mathbb{R}, \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-n^2 \pi^2 t} e^{2i\pi n x} = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{(x+n)^2}{t}} \quad \text{pour } t > 0 \tag{C.4}$$

L'application de cette égalité aux noyaux de convolution nécessite de transformer leur expression. Pour cela on utilise les égalités suivantes :

$$\begin{aligned}
 (-1)^n &= e^{2i\pi n \frac{1}{2}} \\
 \sin\left(n\pi \frac{x}{l}\right) &= \frac{e^{in\pi \frac{x}{l}} - e^{-in\pi \frac{x}{l}}}{2i}
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

Ainsi les noyaux peuvent se réécrire comme suit

$$\begin{aligned}
K^1(t) &= \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{2}{Pe} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi n \frac{1}{2}} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} - \frac{Pe}{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{2i\pi n \frac{1}{2}} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} \\
K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{2}{Pe} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} - \frac{Pe}{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} \\
K^l(t, x) &= -\frac{1}{it^D} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi n \left(\frac{x}{2l} + \frac{1}{2}\right)} (n\pi) e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}
\end{aligned} \tag{C.6}$$

D'autre part, d'après l'annexe B, on a

$$\frac{1}{sh(s)} = \frac{1}{s} + 2s \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 \pi^2 + s^2} \tag{C.7}$$

Soit

$$2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 \pi^2 + x^2} = \frac{1}{x sh(x)} - \frac{1}{x^2} \tag{C.8}$$

Donc en évaluant (C.8) en $s = \frac{Pe}{2}$,

$$2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} = \frac{2}{Pe \times sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} - \frac{4}{Pe^2} \tag{C.9}$$

Et

$$\frac{Pe}{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{(-1)^n}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} = \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} \tag{C.10}$$

Enfin, en remarquant que

$$\frac{e^{-a \frac{t}{t^D}}}{a} = \frac{1}{a} - \frac{1}{t^D} \int_0^t e^{-a \frac{s}{t^D}} ds \tag{C.11}$$

On en déduit la relation suivante :

$$-\frac{Pe}{2} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{2i\pi n \frac{1}{2}} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}}}{n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2} = -\frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{Pe}{2t^D} \int_0^t \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi n \frac{1}{2}} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{z}{t^D}} dz \tag{C.12}$$

La relation (C.12) fait apparaître la fonction K^{Heat} dont l'expression est la suivante :

$$K^{Heat}(t, x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi n x} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \tag{C.13}$$

Et en posant

$$\dot{K}^l(t, x) = \frac{l}{t^D} K^{Heat} \left(t, \frac{x}{2l} + \frac{1}{2} \right) \quad (C.14)$$

On peut réécrire les noyaux de convolution K^1 , K^2 et K^l de la manière suivante :

$$\begin{aligned} K^1(t) &= \frac{2}{Pe} K^{Heat} \left(t, \frac{1}{2} \right) + \frac{Pe}{2t^D} \int_0^t K^{Heat} \left(z, \frac{1}{2} \right) dz \\ K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{2}{Pe} K^{Heat}(t, 0) + \int_0^t K^{Heat}(z, 0) dz \\ K^l(t, x) &= \frac{\partial \dot{K}^l}{\partial x}(t, x) \end{aligned} \quad (C.15)$$

Sous cette forme on voit que tous les noyaux s'écrivent en fonction de K^{Heat} . Maintenant l'application de la formule sommatoire de Poisson sur la fonction K^{Heat} permet d'exhiber une singularité à l'origine en $\frac{1}{\sqrt{t}}$:

$$\begin{aligned} K^{Heat}(t, x) &= \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi nx} e^{-\left(n^2 \pi^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2\right) \frac{t}{t^D}} \\ &= e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}} \frac{\sqrt{t^D}}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D (x+n)^2}{t}} \end{aligned} \quad (C.16)$$

Qui permet d'écrire les noyaux de la manière suivante :

$$\begin{aligned} K^1(t) &= \frac{2e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}}}{Pe\sqrt{\pi}} \left(\frac{t^D}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{t}} + \frac{1}{2\sqrt{\pi t^c}} \int_0^t e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{z}{t^D}} \frac{\sqrt{Pe}}{\sqrt{z}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D \left(\frac{1}{2}+n\right)^2}{z}} dz \\ K^2(t) &= \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\right)} + \frac{2e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}}}{Pe\sqrt{\pi}} \left(\frac{t^D}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D (n)^2}{t}} + \frac{\sqrt{t^D}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{z}{t^D}} \frac{1}{\sqrt{z}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{t^D (n)^2}{z}} dz \\ K^l(t, x) &= -e^{-\left(\frac{Pe}{2}\right)^2 \frac{t}{t^D}} \frac{\sqrt{t^D}}{t\sqrt{\pi t}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \left(\frac{x}{2l} + \frac{1}{2} + n\right) e^{-\frac{t^D \left(\frac{x}{2l} + \frac{1}{2} + n\right)^2}{t}} \end{aligned} \quad (C.17)$$

On remarque que la singularité à l'origine en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ montre le caractère diffusif des noyaux.

Annexe D : Conditions aux limites générales

Le modèle sur réseau de pores développé au chapitre 5 suppose que les débits de masse aux interfaces se situant aux limites du réseau sont purement convectifs. Ainsi on a

$$Q_p^{(ext)} = q_p^v \overline{C_p} \quad (D.1)$$

Où $Q_p^{(ext)}$ est le débit à l'interface pore-lien pour les liens, adjacents au pore p , reliés à l'extérieur du réseau. Cette supposition simplifie l'écriture du modèle, cependant on peut écrire le modèle avec des débits de masse plus généraux. En effet on peut écrire les équations de conservation de masse explicitement en fonction des débits. Ainsi on a

$$\frac{dM_p}{dt} = - \sum_{p \sim p'} Q_p^{p'} - \sum_{p \sim (ext)} Q_p^{(ext)} \quad (D.2)$$

soit dans le domaine de Laplace,

$$\widehat{M}_p(s) = -\frac{1}{s} \sum_{p \sim p'} \widehat{Q}_p^{p'}(s) - \frac{1}{s} \sum_{p \sim (ext)} \widehat{Q}_p^{(ext)}(s) + \frac{1}{s} M_p(0) \quad (D.3)$$

Où $Q_p^{p'}$ et $\widehat{Q}_p^{p'}$ sont connus d'après le chapitre 5. Il reste à trouver un moyen d'exprimer les débits sortants du réseau $Q_p^{(ext)}$ et $\widehat{Q}_p^{(ext)}$. Pour cela on considère que les liens reliés à l'extérieur du réseau sont adjacents à un pore artificiel, dont la concentration est connue. Ce pore représente l'extérieur du réseau à proximité du lien. La concentration dans ce pore est notée $\overline{C}_p^{(ext)}$ où l'indice p fait référence au pore à l'intérieur du réseau auquel il est adjacent. On définit $\bar{\mathcal{P}} = \mathcal{P} \cup \mathcal{P}^{ext}$ où $\mathcal{P}$ est l'indice de tous les pores à l'intérieur du réseau et $\mathcal{P}^{ext}$ contient les indices des pores artificiels. Avec ces notations, d'après le chapitre 5, l'expression analytique du débit de masse dans un lien s'exprime, dans le domaine de Laplace, comme suit :

Le débit sortant du pore $p \in \mathcal{P}$ vers le $p' \in \bar{\mathcal{P}}$ est donné par

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_p^{p'}(s) = & \frac{q_{pp'}^v}{2} \left(1 + \frac{\overline{\Delta}_{pp'} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \overline{\Delta}_{pp'}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \overline{\Delta}_{pp'}\right)} \right) \widehat{C}_p(s) - \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{\overline{\Delta}_{pp'}}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \overline{\Delta}_{pp'}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\ & - \frac{\int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'} x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2} x^*} sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \overline{\Delta}_{pp'} (1 - x^*)\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \overline{\Delta}_{pp'}\right)} l_{pp'} S_{pp'} \end{aligned} \quad (D.4)$$

Et le débit entrant dans le pore $p \in \mathcal{P}$ en provenance d'un pore $p' \in \bar{\mathcal{P}}$ est donné par

$$\begin{aligned}
\widehat{Q}_{p'}^{p'}(s) &= -\widehat{Q}_p^{p'}(s) \\
&= \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) + \frac{q_{p'p}^v}{2} \left(1 - \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}} ch\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)}\right) \widehat{C}_p(s) \\
&\quad + \frac{\int_0^1 C_{(ext)p}^0(l_{p'p} x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}} x^*\right) dx^*}{sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} l_{p'p} S_{p'p}
\end{aligned} \tag{D.5}$$

Finalement le modèle de transport s'écrit de la manière suivante : pour $p \in \mathcal{P}$

$$V_p \widehat{C}_p = \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{1}{s} \widehat{Q}_{p'}^{p'}(s) - \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{1}{s} \widehat{Q}_p^{p'}(s) + \frac{1}{s} V_p \overline{C}_p(0) \tag{D.6}$$

Et après intégration de (D.4) et (5.67) dans (D.6), on obtient pour $p \in \mathcal{P}$

$$\begin{aligned}
V_p \widehat{C}_p(s) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{p'p}^v}{2} e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{p'p}}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\
&\quad + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{q_{pp'}^v}{2} e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2}} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}}}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_{p'}(s) \\
&\quad - \sum_{\substack{p' \sim p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{|q_{pp'}^v|}{2} \frac{\widetilde{\Delta_{pp'}} ch\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} \widehat{C}_p(s) + \widehat{M}_p^{in}(s)
\end{aligned} \tag{D.7}$$

Où

$$\begin{aligned}
\widehat{M}_p^{in}(s) &= \sum_{\substack{p' > p \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{\int_0^1 C_{p'p}^0(l_{p'p} x^*) e^{\frac{Pe_{p'p}}{2}(1-x^*)} sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}} x^*\right) dx^*}{s \times sh\left(\frac{Pe_{p'p}}{2} \widetilde{\Delta_{p'p}}\right)} l_{p'p} S_{p'p} \\
&\quad + \sum_{\substack{p \geq p' \\ p' \in \bar{\mathcal{P}}}} \frac{\int_0^1 C_{pp'}^0(l_{pp'} x^*) e^{-\frac{Pe_{pp'}}{2} x^*} sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}} (1-x^*)\right) dx^*}{s \times sh\left(\frac{Pe_{pp'}}{2} \widetilde{\Delta_{pp'}}\right)} l_{pp'} S_{pp'} + \frac{V_p \overline{C}_p(0)}{s}
\end{aligned} \tag{D.8}$$

Ces expressions sont valables aussi bien pour les pores à l'intérieur du réseau (voir chapitre 5) que pour les pores reliés à l'extérieur du réseau. Par conséquent toute l'étude et les conclusions du chapitre 5 s'étendent à ce modèle de transport généralisé. À noter qu'ici tous les pores appartenant à $\mathcal{P}$ et les liens appartenant à $\mathcal{L}$ sont considérés à l'intérieur du réseau tandis que les effets de bords sont portés uniquement par les pores artificiels.

On montre qu'en ajustant la valeur de la concentration des pores artificiels, ce modèle est capable de prendre en compte n'importe quelle condition aux limites :

- **Condition aux limites de Dirichlet** : En imposant la concentration dans un pore, celui-ci se comporte comme un pore artificiel par conséquent s'il est lui-même relié à un tel pore, la concentration dans ce dernier peut être choisie de manière quelconque car le débit de masse s'ajustera automatiquement.
- **Condition aux limites de Newman convective**: l'imposition d'un flux convectif peut se faire en augmentant artificiellement la valeur du nombre de Péclet $Pe = \frac{Ul}{D}$ ou en déterminant la valeur du pore artificiel permettant d'annuler le débit dispersif. L'augmentation du Péclet tout en conservant le débit de l'écoulement, se fait soit en augmentant la longueur du lien de sortie ou soit en diminuant la valeur de la dispersion de l'espèce à l'intérieur de ce dernier. Le premier cas entraîne l'augmentation du retard de transport entre l'amont et l'aval du lien, par conséquent il est nécessaire de tronquer artificiellement le lien à la longueur voulue. Le second cas permet de supprimer artificiellement les effets dispersifs tout en conservant la longueur du lien. L'imposition d'un flux convectif par élimination du flux dispersif se fait en se plaçant en régime asymptotique et en choisissant la concentration du pore artificiel égale à chaque instant à celle du pore du bord auquel il est relié. Le régime asymptotique de transport à lieu lorsque le temps de dispersion $t^D = \frac{l^2}{D}$ est négligeable devant le temps de vidange $t^v = \frac{V}{U_S}$. Dans ce cas le lien du bord se comporte, vis-à-vis du transport, comme des liens de longueur nulle, par conséquent la diminution de t^D se fait en diminuant artificiellement la longueur du lien
- **Condition aux limites de Newman dispersive** : l'imposition d'un flux dispersif dans un lien du bord du réseau se fait en imposant une concentration dans le pore artificiel relié à ce lien

Enfin l'imposition d'un débit de masse dont l'expression est indépendante de la concentration dans les pores du réseau se fait simplement en l'ajoutant au membre de droite de l'expression de (5.129) dans le domaine temporel.

Annexe E : Dérivation, dans le domaine de Laplace, des fonctions intervenant dans le calcul des moments

Le calcul des moments dans le domaine de Laplace nécessite de calculer les dérivées successives de la dérivée des noyaux dans le domaine de Laplace. Ces fonctions sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{d\widehat{K}^1}{dt}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)} \\ \frac{d\widehat{K}^2}{dt}(s) &= \frac{\tilde{\Delta}(s)ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)} \\ \frac{d\widehat{K}^m}{dt}(s, x^*) &= \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)x^*\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(s)\right)}\end{aligned}\tag{E.1}$$

où $\tilde{\Delta}(s) = \sqrt{1 + \frac{4D}{U^2}s}$. Dans cette annexe, on donne uniquement les deux premières dérivées car elles suffisent à la détermination du moment d'ordre deux. En effet celui-ci est relié au calcul de la dispersion qui permet de rendre compte du comportement macroscopique d'un échantillon de milieu poreux.

Dérivation de $\tilde{\Delta}$ par rapport à s

Tout d'abord les dérivées du premier et du second ordre par rapport à s de $\tilde{\Delta}$ sont :

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta}'(s) &= \frac{2D}{U^2} \frac{1}{\tilde{\Delta}(s)} \\ \tilde{\Delta}''(s) &= -\frac{2D}{U^2} \frac{\tilde{\Delta}'}{\tilde{\Delta}^2} = -\left(\frac{2D}{U^2}\right)^2 \frac{1}{\tilde{\Delta}^3}\end{aligned}\tag{E.2}$$

Dérivation du premier ordre par rapport à s des termes de (E.1) :

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\widehat{K}^1}{dt}\right)' &= \frac{\tilde{\Delta}'sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right) - \frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}'ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)\tilde{\Delta}}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \\ &= \frac{2D}{U^2} \frac{1}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} - t^c \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2}\end{aligned}\tag{E.3}$$

$$\left(\frac{d\widehat{K}^2}{dt}\right)' = \frac{2D}{U^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} - t^c \frac{1}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \quad (E.4)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\widehat{K}^m}{dt}\right)' &= \frac{\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}'(1-x)ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right) - \frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}'ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \\ &= t^c \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}x\right)}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} - xt^c \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} \end{aligned} \quad (E.5)$$

Dérivation du second ordre par rapport à s des termes de (E.1) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\widehat{K}^1}{dt}\right)'' &= -\left(\frac{2D}{U^2}\right)^2 \frac{1}{\tilde{\Delta}^3 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} - \frac{2D}{U^2} t^c \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \\ &\quad - t^c \frac{\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}'sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^3 - 2\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}'ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^4} \end{aligned} \quad (E.6)$$

$$\begin{aligned} &= -\left(\frac{2D}{U^2}\right)^2 \frac{1}{\tilde{\Delta}^3 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} - \frac{2D}{U^2} t^c \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \\ &\quad - t^{c^2} \frac{1}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} + 2t^{c^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^3} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{d\widehat{K}^2}{dt}\right)'' = -\frac{2D}{U^2} \frac{t^c}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} - \left(\frac{2D}{U^2}\right)^2 \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{\tilde{\Delta}^3 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} + 2t^{c^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)}{\tilde{\Delta}sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^3} \quad (E.7)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\widehat{K}^m}{dt}\right)'' &= xt^{c^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}x\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} - t^c \frac{2D}{U^2} \frac{sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}x\right)}{\tilde{\Delta}^3 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} - 2t^{c^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}x\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^3} \\ &\quad - xt^{c^2} \frac{(1-x)sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} + xt^c \frac{2D}{U^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)}{\tilde{\Delta}^3 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)} \\ &\quad + xt^{c^2} \frac{ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)ch\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}(1-x)\right)}{\tilde{\Delta}^2 sh\left(\frac{Pe}{2}\tilde{\Delta}\right)^2} \end{aligned} \quad (E.8)$$



Toko Kamtchueng

Formulation généralisée du transport réactif pour les modèles de réseaux de pores saturés en eau



Résumé : La protection et la remédiation des ressources en eau sont un enjeu sociétal majeur, ainsi il est nécessaire de comprendre l'évolution de solutés, tels les polluants, au sein de la zone saturée et non saturée. Dans ce but, de nombreux travaux ont été consacrés à la modélisation du transport réactif en milieux poreux. Son déroulement à l'échelle de Darcy dépend des hétérogénéités microscopiques du milieu. Les modèles de réseau de pores qui simplifient la géométrie en un ensemble de pores reliés par des liens de sections constantes, permettent de se placer à une échelle mésoscopique, faisant le lien entre l'échelle porale et l'échelle de Darcy. Sur de telles formes géométriques, l'écoulement admet un traitement analytique. En ce qui concerne le transport réactif des solutés, nous proposons une solution analytique dans les liens qui permet de calculer le débit de masse entre pores. Le modèle de transport se formule alors comme un système d'équations de Volterra de secondes espèces dont les noyaux de convolution sont des séries d'exponentielles décroissantes (hormis le premier terme qui est constant). Leurs temps de relaxation sont pilotés essentiellement par le temps de dispersion t_d . Dans la limite où t_d tend vers 0 à Peclet constant, les termes transitoires des noyaux se réduisent à un Dirac, débouchant sur un premier modèle simplifié à réponse instantanée c'est-à-dire un modèle de transport quasi-statique. Dans le cas où les volumes des pores sont suffisamment grands, les noyaux se réduisent à leur premier terme. Ces formulations du transport généralisent celles de la littérature. En particulier pour des Peclet petit ou grand on retrouve respectivement les modèles usuels en régime dispersif et convectif. Numériquement, la décroissance exponentielle des noyaux permet d'optimiser le calcul des convolutions avec une précision arbitrairement fixée, réduisant drastiquement le temps de résolution.

Mots clés : transport réactif, milieu poreux saturé, modèle de réseau de pores, schéma numérique

A generalized solution for reactive transport in saturated porous networks

Abstract: Protection and remediation of ground water resources are a major societal challenge. It implies to understand the evolution of solutes as pollutant in the saturated and non-saturated zones. For that purpose numerous studies have been conducted for modeling the reactive transport in a porous media. At Darcy scale, the behavior of solutes depends on microscopic heterogeneity for the media. The Pore Network Models (PNM) simplifies drastically its geometry and considers pores linked by straight throats the section of which is constant. They give a description which is in between the macroscopic and the pore descriptions. With such geometry it is possible to use a Poiseuille flow modeling the flux. With respect to the reaction-transport equation, we seek the analytical solution of the CDE in throats, which in turn allows computing the mass flux in pores. The transport solution consists of a Volterra equation system. Its convolution kernels result in a summation of time function which is decreasing exponentially with time (except the first term which still constant). The time constant is driven by the diffusion time t_d . As t_d goes to zero, keeping the Peclet number fixed, each term of the summation reduces to a Dirac. The response of the system is then instantaneous. When the volume of the pore is large enough it is possible to neglect all the term of the kernel except the constant one. In the limit where the Peclet number goes to zero, usual models are recovered. Numerically, the exponential time decreasing of the kernel allow to optimize their computational time up to an arbitrary fixed precision.

Keywords: reactive transport, saturated porous media, Pore Network Model, numerical scheme



**Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
UMR 7327 - CNRS/Université d'Orléans
1A, rue de la Férollerie
45071 ORLEANS CEDEX 2**

**BRGM
3 Avenue Claude Guillemin, 45100 Orléans**



