



**HAL**  
open science

## Les méthodes numériques de transport réactif

Souhila Sabit

► **To cite this version:**

Souhila Sabit. Les méthodes numériques de transport réactif. Analyse numérique [cs.NA]. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S006 . tel-01057870

**HAL Id: tel-01057870**

**<https://theses.hal.science/tel-01057870v1>**

Submitted on 25 Aug 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Mathématique et Applications*

**École doctorale Matisse**

présentée par

**Souhila SABIT**

préparée à l'unité de recherche INRIA Rennes Bretagne Atlantique  
Institut National de Recherche en Informatique et Automatique  
Composante Universitaire ISTIC

**Les méthodes  
numériques de  
transport réactif**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 27 mai 2014**

devant le jury composé de :

**Damien TROMEUR-DERVOIT**  
PROFESSEUR, UNIVERSITÉ DE LYON

/ *Rapporteur*

**Carole ROSIER**  
PROFESSEUR, UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE  
D'OPALE

/ *Rapporteur*

**Alexandre Ern**  
PROFESSEUR, ECOLE DES PONTS PARISTECH

/ *Examineur*

**Benoit Cochepin**  
INGÉNIEUR, ANDRA

/ *Examineur*

**Jocelyne ERHEL**  
DIRECTRICE DE RECHERCHE INRIA RENNES

/ *Directrice de thèse*

**Édouard Canot**  
CHARGÉ DE RECHERCHE CNRS, IRISA RENNES

/ *Co-directeur de thèse*



# Remerciements

Je tiens à remercier les responsables de l'Andra et les responsables de centre de recherche INRIA pour l'opportunité de préparer ma thèse et finir mes travaux.

Je remercie également Madame Jocelyne Erhel pour l'aide et les conseils concernant les missions évoquées dans cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Édouard Canot qui m'a aidé et m'a orienté pendant ces années, pour ses précieux conseils.

Je remercie Alexander Ern, Professeur à l'École des Ponts ParisTech pour avoir présidé le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier également Damien Tromeur-Dervout, Professeur à l'université de Lyon et Carole Rosier, Professeur à l'université du Littoral Côte d'Opale d'avoir accepté d'être les rapporteurs et Monsieur Benoit Cochevin, Ingénieur à l'Andra.

Je n'oublie pas de remercier beaucoup Nadir Soualem, Ingénieur pendant deux années au sein de notre équipe et qui m'a aidé pendant ma première année.

Je remercie toute ma famille qui m'a beaucoup soutenu.

Je remercie chaleureusement tous mes amis qui m'ont aidé à passer ces années de thèse.

Je remercie finalement toute l'équipe SAGE.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Table des matières</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Modèle de chimie</b>	<b>11</b>
1.1 Réactions chimiques et espèces chimiques . . . . .	11
1.1.1 Molalité d'une espèce, concentration et activité . . . . .	12
1.1.2 Composants et espèces secondaires . . . . .	13
1.2 Réactions aqueuses et surfaciques . . . . .	14
1.2.1 Lois d'action de masse . . . . .	14
1.2.2 Tableau de Morel . . . . .	14
1.3 Réactions de précipitation-dissolution . . . . .	15
1.3.1 Modèle simplifié de précipitation-dissolution . . . . .	15
1.3.2 Modèle général de précipitation-dissolution . . . . .	16
1.4 Lois de conservation de la masse . . . . .	17
1.4.1 Système chimique . . . . .	17
1.5 Jacobien du système chimique . . . . .	18
1.5.1 Composant de type traceur . . . . .	20
1.6 Variables logarithmiques . . . . .	21
1.6.1 Système chimique avec logarithmes . . . . .	21
1.6.2 Jacobien du modèle simplifié avec logarithmes . . . . .	22
1.6.3 Composant de type traceur avec logarithmes . . . . .	23
1.6.4 Composant proche de 0 avec logarithme . . . . .	24
1.7 La neutralité électrique . . . . .	25
1.8 Conclusion . . . . .	26
<b>2 Transport réactif</b>	<b>27</b>
2.1 Modèle de transport . . . . .	27
2.1.1 Loi de Darcy . . . . .	27
2.1.2 L'écoulement (équation de type diffusion) . . . . .	28
2.1.3 L'advection . . . . .	29
2.1.4 La dispersion . . . . .	29

2.1.5	L'équation d'advection-dispersion-réaction . . . . .	29
2.2	Couplage entre chimie et transport . . . . .	29
2.3	Méthodes Numériques . . . . .	31
2.3.1	Discrétisation spatiale . . . . .	31
2.3.2	La méthode séquentielle non itérative SNIA . . . . .	32
2.3.3	La méthode globale avec approche DAE (GDAE) . . . . .	32
2.4	Réduction du système linéaire . . . . .	34
2.5	Réduction du système non linéaire . . . . .	36
2.5.1	Réduction du système différentiel avec l'élimination de $C$ . . . . .	36
2.5.2	Réduction du système non linéaire avec l'élimination de $T$ . . . . .	37
2.6	Conclusion . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Suite Logicielle GRT3D (Global Reactive Transport 3D)</b>	<b>39</b>
3.1	Introduction . . . . .	39
3.2	Description de GRT3D version 1 . . . . .	40
3.2.1	Composants logiciels . . . . .	40
3.2.2	SIA1D (séquentielle itérative en 1D) . . . . .	41
3.2.3	GDAE1D (équations Algébro-différentielles) . . . . .	41
3.2.4	GDAE3D . . . . .	41
3.3	Refactoring . . . . .	41
3.3.1	Difficultés rencontrées . . . . .	41
3.3.2	Restructuration sous forme de bibliothèques . . . . .	42
3.3.2.1	sundials_sparse_column . . . . .	42
3.3.2.2	sundials_sparse_row . . . . .	42
3.3.2.3	MODFLOW-96 . . . . .	43
3.3.2.4	MT3D . . . . .	43
3.3.3	Modifications des points d'entrée . . . . .	44
3.3.3.1	SIA1D . . . . .	44
3.3.3.2	GDAE1D . . . . .	44
3.3.3.3	GDAE3D . . . . .	44
3.4	Description version 2 . . . . .	45
3.4.1	GRT3DRL . . . . .	45
3.4.2	GRT3DRSL . . . . .	46
3.4.3	SNIA . . . . .	47
3.4.4	GRT3DRSLC . . . . .	47
3.5	Tests . . . . .	48
3.5.1	aqueux-adv (1D) . . . . .	48
3.5.2	ex11-adv (1D) . . . . .	49
3.5.3	Benchmark-adv (1D) . . . . .	52
3.5.4	Benchmark-disp (1D) . . . . .	55
3.6	Conclusion . . . . .	58

<b>4</b>	<b>Cas test Andra 2D</b>	<b>59</b>
4.1	Description . . . . .	59
4.1.1	Les conditions initiales . . . . .	62
4.2	La solution analytique . . . . .	62
4.3	Comparaison des trois versions de GRT3D . . . . .	63
4.3.1	Précision . . . . .	63
4.3.2	Temps de calcul . . . . .	65
4.4	La solution . . . . .	68
4.5	Comparaison entre GRT3DRSL et SNIA . . . . .	71
4.6	Conclusion . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Cas test Benchmark 2D</b>	<b>75</b>
5.1	Description . . . . .	75
5.1.1	Les caractéristiques physiques . . . . .	76
5.1.2	Le système chimique du cas test Benchmark . . . . .	77
5.1.3	Les conditions initiales et les conditions aux limites . . . . .	78
5.2	Expériences numériques . . . . .	78
5.3	Comparaison des trois versions de GRT3D . . . . .	79
5.4	Résultats . . . . .	81
5.5	Analyse du temps de calcul . . . . .	85
5.5.1	Temps total . . . . .	85
5.5.2	Temps de calcul cumulé . . . . .	86
5.6	Analyse du conditionnement de la Jacobienne . . . . .	87
5.7	Analyse des sorties de Sundials . . . . .	90
5.7.1	Nombre de pas de temps internes . . . . .	90
5.7.2	Nombre d'échecs du test d'erreur . . . . .	92
5.7.3	Nombre d'échecs de la Jacobienne . . . . .	94
5.8	Analyse des étapes linéaires . . . . .	95
5.8.1	Nombre de résolutions et de factorisations . . . . .	95
5.8.2	Temps de calcul des résolutions et factorisations . . . . .	97
5.8.3	Pourcentages des temps de calcul des étapes linéaires . . . . .	99
5.9	Conclusion . . . . .	100
	<b>Annexes</b>	<b>105</b>
A	Installation de GRT3D . . . . .	105
A.1	Contrôle de version . . . . .	105
A.2	Variables d'environnement . . . . .	105
A.3	Sundials-2.3.0 [1] et Suitesparse . . . . .	105
A.4	Sundials_sparse-2.3.0 et Sundials_sparse_reduction-2.3.0 . . . . .	105
A.5	PGPLOT . . . . .	106
A.6	SIA1D, GDAE1D, GDAE3D, GRT3DRL, GRT3DRSL ... . . . .	106
A.7	MODFLOW-96 et MT3D-5.2.0 . . . . .	106
B	Les fichiers d'entrée . . . . .	107
B.1	Fichiers d'entrée de GRT3D . . . . .	107



B.2	Fichiers d'entrée de MODFLOW . . . . .	109
B.3	Fichiers d'entrée de MT3D . . . . .	113
C	Exécution (en ligne de commande) . . . . .	118
C.1	Exécution de MODFLOW et MT3D . . . . .	118
C.2	Exécution de SIA1D . . . . .	118
C.3	Exécution de GDAE1D . . . . .	119
C.4	Exécution de GDAE3D . . . . .	119
D	Fichiers de sortie . . . . .	120
<b>Bibliographie</b>		<b>128</b>
<b>Table des figures</b>		<b>129</b>

# Introduction

L'eau est un élément très important dans la vie des humains, des animaux et des plantes. Seulement une petite partie est utilisée comme eau potable et cette partie est menacée par diverses raisons : la pollution domestique, les rejets industriels, l'utilisation de pesticides et d'engrais dans l'agriculture, les pluies acides ...

On doit donc veiller à ce que cette eau potable ne soit pas polluée.

En particulier, la pollution par des éléments radioactifs doit être absolument évitée car elle contaminerait toutes les chaînes alimentaires. Compte tenu de la dangerosité de ces déchets radioactifs, il est nécessaire de les confiner en lieu sûr. Le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement.

Les déchets radioactifs sont divers et leurs caractéristiques diffèrent d'un déchet à l'autre : nature physique et chimique, niveau et type de radioactivité, durée de vie ...

En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par an et par habitant[2].

En comparaison :

- Les déchets industriels représentent 2.500 kg par an et par habitant.
- Les déchets ménagers 360 kg par an et par habitant.

Le stockage des déchets radioactifs en France est lié à deux critères importants :

1. Le niveau de radioactivité : le niveau de radioactivité correspond à la quantité de rayonnement émis par les éléments radioactifs (radionucléides ou radioisotopes) contenus dans les déchets. Il y a 4 niveaux d'activités différents : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA) et très faible activité (TFA).
2. La période radioactive : elle quantifie le temps au bout duquel l'activité initiale d'un radionucléide est divisée par deux, il existe une période courte (inférieure ou égale à 31 ans) et une période longue (supérieure à 31 ans). Il y a aussi le cas particulier des radionucléides utilisés pour les besoins de diagnostic en médecine, période très courte ( inférieure à 100 jours).

## Classification des déchets radioactifs français :

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

<http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/comment-sont-classes-les-dechets-radioactifs-r-9.html>

FIGURE 1 – Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion

À partir du tableau dans la Figure 1, on peut classer les déchets en cinq catégories ; avec des modes de gestion différents :

- Les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL) : ce sont les déchets provenant du cœur du réacteur nucléaire à haut rayonnement. Un stockage géologique profond est étudié.
- Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL). Un stockage à faible profondeur est à l'étude.
- Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) : ce sont les déchets technologiques (gants, filtres, vêtements de protection, outillages, etc.). Un stockage en surface est opérationnel et un autre est fermé et surveillé.
- Les déchets à vie courte ou longue de très faible activité (TFA) : ce sont les déchets qui ont été contaminés provenant du démantèlement des matières dans les installations nucléaires : granulats, béton, ferraille ... Un stockage en surface est opérationnel.
- Les déchets à vie courte. Ils sont gérés sur le site de production.

Les études liées aux déchets de haute activité HA et de moyenne activité à vie longue MA-VL sont effectuées par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs).

L'objectif du stockage profond est de confiner les déchets à la fois par des ouvrages de stockage et par une barrière géologique naturelle. L'Andra est chargée de concevoir et d'implanter un centre de stockage pour les déchets HA et MA-VL, appelé Cigéo (Centre Industriel de stockage Géologique).

Une partie des études menées par l'Andra concerne la modélisation mathématique et la simulation numérique parce que l'échelles de temps inaccessibles à l'expérimentation

et la modélisation participe au dimensionnement du stockage. Il s'agit de comprendre, décrire et prédire la dynamique des phénomènes dans les sites de stockage. Plusieurs phénomènes couplés sont modélisés : Thermique, Hydraulique, Mécanique, Chimique (THMC).

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux méthodes numériques pour simuler l'évaluation Hydraulique et Chimique.

La modélisation du transport réactif du contaminants en milieu poreux est un problème complexe cumulant les difficultés de la modélisation du transport avec celles de la modélisation de la chimie et surtout du couplage entre les deux. Cette modélisation conduit à un système d'équations aux dérivées partielles et algébriques dont les inconnues sont les quantités d'espèces chimiques. Plusieurs méthodes ont été développées pour la résolution de ce type de problème [14, 23] : Méthodes séquentielles non itératives (SNIA), Méthodes séquentielles itératives (SIA), approches globales d'équations différentielles ordinaires (ODE) [7] et approches globales de substitution direct (DSA)[27]...

Nous avons choisi de résoudre ce problème par une approche globale GDAE [12] : l'utilisation d'une méthode de lignes[39], correspondant à la discrétisation en espace seulement, conduit à un système différentiel algébrique (DAE) qui est résolu par un solveur. Ce solveur repose sur une méthode implicite, à ordre et pas variables, qui requiert à chaque pas de temps la résolution d'un grand système non linéaire associé à une matrice jacobienne. Cette méthode est implémentée dans un logiciel qui s'appelle GRT3D (Transport Réactif Global en 3D) [12].

Le travail de cette thèse consiste à améliorer l'approche GDAE, du point de vue de la performance, de la stabilité et de la robustesse. En ce qui concerne la performance, la version d'origine de GRT3D souffrait d'une certaine lenteur, à tel point que certaines simulations en haute résolution demandaient plusieurs jours de calculs; une réduction analytique opérée sur le système linéaire à résoudre liée à la jacobienne du système a permis une grande amélioration, comme le montre les résultats décrits dans la thèse; l'élimination du traceur, dans une moindre mesure, a contribué elle aussi à réduire le temps de calcul. En ce qui concerne la stabilité et la robustesse de l'approche GDAE, on a montré que l'utilisation du logarithme des concentrations, assez fréquente dans des logiciels similaires et destinée principalement à éviter des valeurs négatives, conduisait dans certains cas à des matrices jacobiennes singulières; la suppression de ces logarithmes, donc un retour aux valeurs de concentrations brutes, a permis non seulement d'éliminer ces singularités mais aussi de contribuer partiellement à un accroissement de la performance du code.

De plus, nous avons aussi enrichi les possibilités de GRT3D, par la prise en compte complète des équations de précipitation-dissolution permettant ainsi l'apparition ou la disparition d'une espèce précipitée, chose qui n'était pas possible avec la version d'origine du logiciel. Cette prise en compte est modélisée par un problème de complémentarité [35, 31], résolu par une méthode de Newton semismooth [22].

## Plan de la thèse

Ce document est organisé en cinq parties :

Le premier chapitre présente les équations générales des réactions chimiques en milieu poreux ; les notions de composants et d'espèces secondaires y sont également expliquées. Ce chapitre contient également l'analyse et la comparaison de la jacobienne du système, suivant qu'on utilise les logarithmes ou pas.

Le deuxième chapitre présente le système de transport qui est basé sur la loi de Darcy, l'advection et la dispersion. Ensuite, on présente les deux méthodes numériques utilisées pendant ce travail :

- L'approche séquentielle non itérative SNIA est une méthode basée sur le schéma d'Euler explicite. À chaque pas de temps, on résout explicitement l'équation de transport et on utilise ces calculs comme données pour le système chimique, résolu dans chaque maille de façon indépendante.
- L'approche globale (GDAE) est basée sur un schéma en temps implicite BDF (Backward Differentiation Formulas), qui conduit à un système non linéaire couplé à chaque pas de temps, résolu globalement par une méthode de Newton.

Puis, on définit le système non linéaire réduit à chaque itération de Newton.

Dans le troisième chapitre, on décrit le logiciel GRT3D et les modifications apportées. On définit en particulier les entrées, les sorties et la manière d'exécuter les différentes versions. Quelques résultats numériques pour des cas en 1D terminent le chapitre.

Le chapitre 4 présente un cas test Andra en 2D et les résultats obtenus avec les versions de logiciel GRT3D. Nous montrons la réduction du temps d'exécution, étudions l'utilisation de la mémoire et la précision.

On présente les réaction chimiques de ce cas, les espèces secondaires aqueuses et fixées, les précipités et les coefficients stœchiométriques avec les concentrations initiales et les caractéristiques de transport (l'advection, dispersion, porosité, conditions aux limites). Ensuite, on donne la solution analytique pour un composant et on compare cette solution avec nos résultats pour plusieurs maillages.

On présente les mêmes critères pour un cas test Benchmark en 2D dans le chapitre 5. Dans ce cas on n'a pas la solution analytique donc on compare les résultats à ceux obtenus avec le logiciel GRT3DRSL pour le même maillage. On analyse le conditionnement de la matrice jacobienne et on compare les sorties du sundials pour chacune des trois versions GRT3D, GRT3DRL (Réduction et avec Logarithme) et GRT3DRSL (Réduction et Sans Logarithme) .

Finalement, on conclut ce travail et on donne des perspectives pour le futur travail.

# Chapitre 1

## Modèle de chimie

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle de réactions chimiques dans un milieu poreux proposé par plusieurs chercheurs [12, 7, 27]. Nous rappelons les réactions chimiques, les notations utilisées dans cette thèse, les lois d'action de masse et de conservation de masse, ainsi que la loi de conservation de la charge électrique.

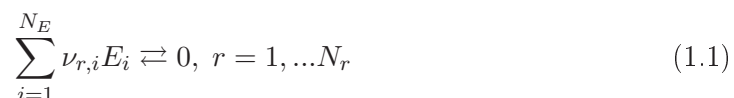
D'autre part, on définit le modèle généralisé du problème de précipitation-dissolution avec un problème de complémentarité qui permet l'apparition ou la disparition d'une espèce précipitée.

Ce point particulier est une nouveauté pour le logiciel GRT3D [12]. Pour le traiter numériquement, nous avons choisi d'utiliser la méthode de Newton semismooth.

Une analyse détaillée de la matrice jacobienne, écrite de manière analytique aussi bien sous la forme primitive (sans logarithme) que sous la forme utilisée par plusieurs codes (avec logarithme), permet de montrer que cette matrice est parfois singulière dans le cas avec logarithme.

### 1.1 Réactions chimiques et espèces chimiques

Au cours du temps, les espèces peuvent être modifiées entre elles, on peut exprimer ces modifications sous forme de réactions chimiques qui sont écrites sous la forme suivante :



avec  $\nu_{r,i}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $E_i$  pendant la réaction  $r$ . Ce système contient  $N_E$  espèces chimiques provoquant  $N_r$  réactions.

La vitesse d'une réaction se définit comme étant la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit par unité de temps.

À partir de la vitesse de la réaction chimique, on définit deux grandes familles de réactions [46, 5, 36] :

1. L'approche à l'équilibre : un système est dit à l'équilibre si les variables d'état (Température, l'activité chimique, la vitesse de la réaction ...) ont même valeur en tout point du système et de façon constante dans le temps.

2. L'approche cinétique : la vitesse de la réaction est variée au cours du temps.

Deux modèles expriment les réactions chimiques à l'équilibre ou les réactions chimiques cinétiques [5, 45] :

- Le modèle généré par l'utilisation des lois d'action de masse, qui est très utilisé [23, 14, 37, 17, 18] ...
- Le modèle basé sur la minimisation de l'enthalpie libre [43, 24, 15].

### 1.1.1 Molalité d'une espèce, concentration et activité

#### La molalité d'un espèce

La molalité d'un soluté est la quantité de soluté (en moles) dans une solution divisée par la masse du solvant (en kilogramme) :

$$m_i = \frac{\text{quantité de soluté (mole)}}{\text{masse de solvant (kg)}}$$

#### Les concentrations

La concentration molaire ou la molarité est le nombre de moles de soluté par litre de solution

$$c_i = \frac{\text{quantité de soluté (mole)}}{\text{volume de la solution (L)}}$$

Puisque les concentrations sont des valeurs petites et que le solvant est l'eau (la masse d'un 1 litre d'eau vaut presque 1 kg), alors numériquement la concentration d'une espèce en solution est égale à sa molalité, mais ces deux grandeurs n'ont pas la mêmes dimensions.

#### L'activité

L'activité chimique d'une espèce chimique correspond à la concentration active de cette espèce et elle dépend du type de cette espèce.

#### L'activité d'une espèce aqueuse

L'activité d'une espèce aqueuse est liée à sa molalité  $m_i$

$$a_i = \gamma_i * \frac{m_i}{m_i^0}$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité (sans dimension) et  $m_i^0$  est la molalité de référence (égale à 1 mol/kg  $H_2O$ ). Si Les concentrations sont petites, on peut supposer que le coefficient d'activité  $\gamma_i$  vaut 1. Pour les milieux plus concentrés, on peut approcher  $\gamma_i$  par la loi de Debye-Hückel [6] :

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + b_i B \sqrt{I}}$$

où  $z_i$  est la charge électrique, A et B sont des coefficients dépendant de la température et  $b_i$  est la taille de l'ion.  $I$  est la force ionique définie par :

$$I = -\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Il y a aussi l'équation de Davies [10], le modèle de B-Dot [33] et d'autres approches [44, 34].

### L'activité d'une espèce fixée

Pour les espèces fixées, il n'y a pas un modèle uniforme pour calculer l'activité et différents modèles peuvent être utilisés [5].

### L'activité d'une espèce précipitée

L'activité est toujours égale à 1.

### L'activité de l'eau

L'activité de l'eau vaut presque 1 pour les solutions diluées et dans les autres cas, elle est approchée par exemple par la loi de Raoult

$$a_{H_2O} = 1 - 0.017 \sum_{n_i}^{N_{aq}} \frac{n_i}{W_{aq}}$$

où  $W_{aq}$  est la masse de solvant dans la solution aqueuse,  $N_{aq}$  est le nombre d'espèce aqueuse dans le système.

## 1.1.2 Composants et espèces secondaires

Dans le système chimique, nous avons un grand nombre d'inconnues. Pour cela, nous utilisons certains critères et des hypothèses pour réduire la taille du système.

On suppose que les réactions chimiques sont indépendantes. Même dans le cas contraire, on peut réduire le système jusqu'à trouver l'indépendance de ces réactions. Cette hypothèse et les lois d'actions de masse permettent d'exprimer certaines inconnues, que l'on nomme espèces secondaires, en fonction des autres inconnues, que l'on nomme composants.

À partir de l'activité de chaque espèce, on peut choisir les espèces aqueuses, les espèces fixées et les espèces précipitées. Puisque l'activité des espèces précipitées ne dépend pas du nombre de moles du précipité, on ne peut pas l'exprimer en fonction d'autres inconnues. Donc, l'espèce précipitée reste inconnue dans le système réduit.

On note respectivement  $c$ ,  $s$  et  $p$  les concentrations des composants aqueux, fixés et des espèces précipitées. Par ailleurs on note respectivement  $\alpha$  et  $\beta$  les concentrations des espèces secondaires aqueuses et fixées.



## 1.2 Réactions aqueuses et surfaciques

Nous avons étudié les réactions à l'équilibre et utilisé les lois d'action de masse, donc on peut traduire cette hypothèse par le système suivant :

$$\prod_{i=1}^{N_E} a_i^{\nu_{r,i}} = K_r, \quad r = 1, N_r \quad (1.2)$$

où  $a_i$  est l'activité de l'espèce  $E_i$ ,  $\nu_{r,i}$  sont les coefficients stœchiométriques et  $K_r$  est la constante d'équilibre de la réaction  $r$ .

Dans notre étude, les concentrations ont des valeurs petites et le solvant est l'eau. Donc, nous avons  $a_i = c_i$ .

### 1.2.1 Lois d'action de masse

On suppose que le système contient  $N_c$  composants aqueux,  $N_s$  composants fixés,  $N_p$  espèces précipitées,  $N_\alpha$  réactions aqueuses et  $N_\beta$  réactions surfaciques.

Les lois d'action de masse et les notations précédentes permettent de définir le système chimique suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_i(c) = K_{c,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{S_{ij}}, \quad i = 1, N_\alpha \\ \beta_i(c, s) = K_{s,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{A_{ij}} \prod_{j=1}^{N_s} s_j^{B_{ij}}, \quad i = 1, N_\beta \end{array} \right. \quad (1.3)$$

où  $S \in \mathbf{Z}^{N_\alpha \times N_c}$ ,  $A \in \mathbf{Z}^{N_\beta \times N_c}$  et  $B \in \mathbf{Z}^{N_\beta \times N_s}$  sont les matrices des coefficients stœchiométriques.  $K_c \in \mathbf{R}^{N_\alpha}$  et  $K_s \in \mathbf{R}^{N_\beta}$  sont les constantes des réactions.

### 1.2.2 Tableau de Morel

Avec les définitions et les notations précédentes, on définit le tableau de Morel [28] suivant, de façon condensée (et matricielle), qui exprime chaque espèce  $\alpha_i$  ( ou  $\beta_i$ ) en fonction des  $c_j$  et  $s_j$  :

composant	$c$	$s$
espèce secondaire		
$\alpha$	S	0
$\beta$	A	B

TABLE 1.1 – Tableau de Morel

### 1.3 Réactions de précipitation-dissolution

En général, dans un système réactif avec des réactions de précipitation-dissolution à l'équilibre, on c'est pas si les minéraux sont présents ou non dans le système. La présence d'un minéral signifie que le fluide est saturé à l'équilibre, et si le fluide est sous-saturé, le minéral correspondant est complètement dissous.

Dans le cas où tous les minéraux sont présents, l'équilibre peut être simplement exprimé comme un système non linéaire d'équations algébriques qui est résolu par une méthode de Newton standard. Mais en pratique, cette connaissance n'est pas disponible, donc on a plusieurs possibilités :

1. Le fluide est saturé et le minéral est présent, c'est-à-dire

$$\begin{cases} 0 = (1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}) & i = 1, N_p \\ 0 < p_i \end{cases} \quad (1.4)$$

où  $E_{ij}$  sont les coefficients stoechiométriques des réactions de précipitation.

2. Le fluide est sous-saturé et le minéral est entièrement dissous, c'est-à-dire

$$\begin{cases} 0 \leq (1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}) & i = 1, N_p \\ 0 = p_i \end{cases} \quad (1.5)$$

En général la formule qui regroupe les deux cas précédents est la suivante :

$$\begin{cases} 0 \leq (1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}) \text{ et } p_i = 0, & i = 1, N_p \\ \text{ou} \\ 0 = (1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}) \text{ et } 0 \leq p_i, & i = 1, N_p \end{cases} \quad (1.6)$$

#### 1.3.1 Modèle simplifié de précipitation-dissolution

Dans un premier travail, on va étudier le cas où le minéral est présent et le fluide est saturé par rapport à la réaction de précipitation-dissolution correspondante [12]. c'est-à-dire :

$$\begin{cases} 1 = K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}, & i = 1, N_p \\ 0 < p_i, & i = 1, N_p \end{cases} \quad (1.7)$$

### 1.3.2 Modèle général de précipitation-dissolution

Dans un cas général, on peut écrire le système (1.6) sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \left(1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}\right) \times p_i, \quad i = 1, N_p \\ \text{avec} \\ 0 \leq \left(1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}\right) \quad \text{et} \quad 0 \leq p_i, \quad i = 1, N_p \end{array} \right. \quad (1.8)$$

Ce problème est appelé un problème de complémentarité (PC)[41, 23].

On va appliquer une méthode qui élimine les inégalités dans (1.8). Pour cela, on va trouver une fonction  $\varphi$  qui vérifie :

$$\varphi(a, b) = 0 \iff ab = 0 \text{ et } a \geq 0 \text{ et } b \geq 0 \quad (1.9)$$

Cette fonction s'appelle fonction de la complémentarité ou C-fonction.

Il y a plusieurs types de fonction de complémentarité comme :

1. La fonction minimum  $\varphi_{min}(a, b) = \min(a, b)$  [19, 31].
2. La fonction Fischer-Burmeister  $\varphi_{FB}(a, b) = \sqrt{a^2 + b^2} - a - b$  [13].
3. Fonction différentielle par morceaux [42].

On peut remplacer l'équation (1.8) par  $\varphi(\Pi_i(c), p_i) = 0$  avec

$$\Pi_i(c) = 1 - K_{p,i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{E_{ij}}$$

On résout le problème d'équilibre chimique par une méthode de Newton. Il faut remarquer que le gradient de  $\varphi$  n'est pas défini de façon unique partout. La fonction  $\varphi$  fait partie de la classe des fonctions semismooth.

La méthode de Newton semismooth est l'application de la méthode de Newton à une fonction semismooth, où à chaque étape de Newton, un élément quelconque du B-sous-différentiel est utilisé à la place de la jacobienne classique.

Dans notre étude, on va utiliser la fonction  $\varphi_{min}$ , alors pour  $i = 1, N_p$ , on a :

$$\varphi_{min}(\Pi_i(c), p_i) = \begin{cases} \Pi_i(c) & \text{si } \Pi_i(c) \leq p_i \\ p_i & \text{si } \Pi_i(c) > p_i \end{cases} \quad (1.10)$$

Alors la jacobienne est définie de cette manière :

$$\frac{\partial \varphi_{min}(\Pi_i(c), p_i)}{\partial c_j} = \begin{cases} \frac{\partial \Pi_i(c)}{\partial c_j} & \text{si } \Pi_i(c) \leq p_i \\ 0 & \text{si } \Pi_i(c) > p_i \end{cases} \quad (1.11)$$

Et

$$\frac{\partial \varphi_{\min}(\Pi_i(c), p_i)}{\partial p_i} = \begin{cases} 0 & \text{si } \Pi_i(c) \leq p_i \\ 1 & \text{si } \Pi_i(c) > p_i \end{cases} \quad (1.12)$$

où la dérivée de  $\Pi_i$  par rapport à  $c_j$  est calculée dans l'équation suivante :

$$\frac{\partial \Pi_i}{\partial c_j} = - \begin{pmatrix} K_{p,j} \prod_{l=1 \& l \neq j}^{N_c} c_l^{E_{il}} & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } E_{ij} = 1 \\ 0 & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } E_{ij} > 1 \text{ ou } E_{ij} = 0 \\ \infty & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } E_{ij} < 0 \\ \frac{E_{ij}}{c_j} K_{p,j} \prod_{l=1}^{N_c} c_l^{E_{il}} & \text{Si } c_j \neq 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

## 1.4 Lois de conservation de la masse

Puisque les réactions sont à l'équilibre, on peut définir les concentrations totales pour chaque composant [9, 37, 29]. Ces concentrations totales se décomposent en total aqueux  $T_c$ , et total fixé  $T_s$  et sont exprimées de façon suivante :

$$\begin{cases} T_c(c, s, p) & = c + S^T \alpha(c) + A^T \beta(c, s) + E^T p \\ T_s(c, s) & = s + B^T \beta(c, s) \end{cases} \quad (1.14)$$

où  $\alpha(c)$  et  $\beta(c, s)$  sont définis dans l'équation (1.3).

Les lois de conservation de masse sont alors écrites sous la forme suivante :

$$\begin{cases} T & = T_c(c, s, p) \\ W & = T_s(c, s) \end{cases} \quad (1.15)$$

où  $T$  et  $W$  sont des données du modèle chimique, dans le cas d'un système fermé. Par contre, dans le cas d'un système ouvert,  $T$  et  $W$  sont des variables obtenues par couplage avec un autre modèle.

### 1.4.1 Système chimique

Le système chimique est un système non linéaire de  $(N_c + N_s + N_p)$  équations avec des contraintes. Pour le modèle simplifié, on suppose que les concentrations des minéraux sont strictement positives ( $p_i > 0$ ), ce qui conduit au modèle chimique suivant :

$$\begin{cases} T - T_c(c, s, p) & = 0 \\ W - T_s(c, s) & = 0 \\ -\Pi(c) & = 0 \\ c & \geq 0 \\ s & \geq 0 \\ p & > 0 \end{cases} \quad (1.16)$$

Nous utilisons la méthode de Newton pour résoudre ce problème non linéaire, en supposant que le système a une solution unique et que la Jacobienne n'est pas singulière. La méthode de Newton est adaptée pour satisfaire les contraintes. Pour le modèle généralisé, le modèle chimique est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} T - T_c(c, s, p) = 0 \\ W - T_s(c, s) = 0 \\ \Pi(c) \times p = 0 \\ c \geq 0 \\ s \geq 0 \\ p \geq 0 \\ \Pi(c) \geq 0 \end{array} \right. \quad (1.17)$$

Nous utilisons la méthode de Newton semismooth avec la fonction de complémentarité min. Donc le système (1.17) s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} T - T_c(c, s, p) = 0 \\ W - T_s(c, s) = 0 \\ \varphi_{min}(\Pi(c), p) = 0 \\ c \geq 0 \\ s \geq 0 \\ p \geq 0 \\ \Pi(c) \geq 0 \end{array} \right. \quad (1.18)$$

La méthode de Newton est adaptée pour satisfaire les contraintes.

## 1.5 Jacobien du système chimique

Dans cette partie, nous écrivons de façon détaillée la matrice jacobienne du modèle généralisé. Nous observons que le calcul des dérivées des espèces secondaires est assez compliqué. Ensuite, nous analysons le cas particulier d'un traceur et montrons que la ligne associée dans la Jacobienne est celle de l'identité.

La Jacobienne du système (1.18) s'écrit sous la forme suivante :

$$J(c, s, p) = \begin{pmatrix} -\frac{\partial T_c}{\partial c} & -\frac{\partial T_c}{\partial s} & -\frac{\partial T_c}{\partial p} \\ -\frac{\partial T_s}{\partial c} & -\frac{\partial T_s}{\partial s} & 0 \\ \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial c} & 0 & \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial p} \end{pmatrix}$$

Les dérivées de  $\varphi_{min}$  sont définies dans la section (1.3.2) et les dérivées des concentrations totales sont calculées à partir de (1.14) et des dérivées des espèces secondaires  $\alpha$

et  $\beta$ , donc

$$J(c, s, p) = \begin{pmatrix} -I - S^T \frac{\partial \alpha}{\partial c} - A^T \frac{\partial \beta}{\partial c} & -A^T \frac{\partial \beta}{\partial s} & -E^T \\ -B^T \frac{\partial \beta}{\partial c} & -I - B^T \frac{\partial \beta}{\partial s} & 0 \\ \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial c} & 0 & \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial p} \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Les coefficients de la matrice Jacobienne peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{c,i}}{\partial c_j} = \delta_{ij} + \sum_{k=1}^{N_\alpha} S_{ki} \frac{\partial \alpha_k}{\partial c_j} + \sum_{k=1}^{N_\beta} A_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial c_j}, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad j = 1, \dots, N_c \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial s_j} = \sum_{k=1}^{N_\beta} A_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial s_j}, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad j = 1, \dots, N_s \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial p_j} = E_{ji}, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad j = 1, \dots, N_p \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial c_j} = \sum_{k=1}^{N_\beta} B_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial c_j}, \quad i = 1, \dots, N_s, \quad j = 1, \dots, N_c \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial s_j} = \delta_{ij} + \sum_{k=1}^{N_\beta} B_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial s_j}, \quad i = 1, \dots, N_s, \quad j = 1, \dots, N_s \end{array} \right. \quad (1.20)$$

Les dérivées des concentrations des espèces secondaires s'écrivent :

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial c_j} = \begin{pmatrix} K_{c,k} \prod_{l=1 \& l \neq j}^{N_c} c_l^{S_{kl}} & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } S_{kj} = 1 \\ 0 & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } S_{kj} > 1 \text{ ou } S_{kj} = 0 \\ \infty & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } S_{kj} < 0 \\ S_{kj} \frac{\alpha_k}{c_j} & \text{Si } c_j \neq 0 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

et

$$\frac{\partial \beta_k}{\partial c_j} = \begin{pmatrix} K_{s,k} \prod_{l=1 \& l \neq j}^{N_c} c_l^{A_{kl}} \prod_{l=1}^{N_s} s_l^{B_{kl}} & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } A_{kj} = 1 \\ 0 & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } A_{kj} > 1 \text{ ou } A_{kj} = 0 \\ \infty & \text{Si } c_j = 0 \text{ et } A_{kj} < 0 \\ A_{kj} \frac{\beta_k}{c_j} & \text{Si } c_j \neq 0 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial \beta_k}{\partial s_j} = \left( \begin{array}{ll} K_{s,k} \prod_{l=1}^{N_c} c_l^{A_{kl}} \prod_{l=1 \text{ \& } l \neq j}^{N_s} s_l^{B_{kl}} & \text{Si } s_j = 0 \text{ et } B_{kj} = 1 \\ 0 & \text{Si } s_j = 0 \text{ et } B_{kj} > 1 \text{ ou } B_{kj} = 0 \\ \infty & \text{Si } s_j = 0 \text{ et } B_{kj} < 0 \\ B_{kj} \frac{\beta_k}{s_j} & \text{Si } s_j \neq 0 \end{array} \right) \quad (1.23)$$

Ces calculs sont assez compliqués et impliquent des tests. En pratique, le test  $c = 0$  est remplacé par  $c \leq \varepsilon$ , où  $\varepsilon$  est une quantité fixée proche de la précision machine.

### 1.5.1 Composant de type traceur

Une espèce chimique est un traceur s'il ne réagit pas avec les autres espèces i.e

1. Si l'espèce chimique est un composant aqueux  $c_i$ , alors

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{ki} = 0, \quad k = 1, \dots, N_\alpha \\ A_{ki} = 0, \quad k = 1, \dots, N_\beta \\ E_{ji} = 0, \quad j = 1, \dots, N_p \end{array} \right. \quad (1.24)$$

2. Si l'espèce chimique est un composant fixé  $s_i$ , alors :

$$B_{ki} = 0, \quad k = 1, \dots, N_\beta \quad (1.25)$$

Nous montrons que la présence d'un traceur ne perturbe pas la qualité du Jacobien.

**Proposition 1.1** *Si le traceur est un composant aqueux, les dérivées associée à  $T_{c,i}$  sont définies de la façon suivante :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{c,i}}{\partial c_j} = \delta_{ij} \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial s_j} = 0 \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial p_j} = 0 \end{array} \right. \quad (1.26)$$

*Ainsi, la ligne associée à  $T_{c,i}$  est égale à la ligne correspondante de la matrice identité. Si le traceur est un composant fixé, les dérivées associée à  $T_{s,i}$  sont définies de la façon suivante :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{s,i}}{\partial c_j} = 0 \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial s_j} = \delta_{ij} \end{array} \right. \quad (1.27)$$

*Ainsi, la ligne associée à  $T_{s,i}$  est égale à la ligne correspondante de la matrice identité.*

**Preuve 1.1** Nous appliquons la définition d'un traceur dans l'expression (1.24 et 1.25) et les dérivées des concentrations totales dans l'expression(1.20).

**Remarque 1.1** Puisque le traceur ne réagit pas avec les autres espèces, on peut l'enlever du système chimique. On a tout simplement  $c_i = T_{c,i}$  ou  $s_i = T_{s,i}$ .

## 1.6 Variables logarithmiques

En supposant que  $c > 0$  et  $s > 0$ , on peut faire le changement de variable suivant :  $lc = \log(c)$  et  $ls = \log(s)$ .

Cette forme logarithmique est utilisée dans plusieurs logiciels comme SPECY [9], MIN3P [26, 25], RETRASO [29], RICHY [20, 23, 21], parce que cette forme assure la positivité des concentrations. De plus, cette forme facilite les calculs des dérivées, parce qu'elle linéarise les équations : au lieu de calculer la dérivée des produits et des puissances, on calcule la dérivée des sommes. Avec ce changement de variable, on peut écrire les lois d'actions de masse sous la forme logarithmique suivante :

$$\begin{cases} \alpha(lc) &= \exp[\log K_c + S^T lc] \\ \beta(lc, ls) &= \exp[\log K_s + A^T lc + B^T ls] \end{cases} \quad (1.28)$$

Et la loi de conservation de masse sous la forme suivante :

$$\begin{cases} T_c(lc, ls, p) &= \exp(lc) + S^T \alpha(lc) + A^T \beta(lc, ls) + E^T p \\ T_s(lc, ls) &= \exp(ls) + B^T \beta(lc, ls) \end{cases} \quad (1.29)$$

### 1.6.1 Système chimique avec logarithmes

Pour le modèle simplifié l'équation de précipitation-dissolution s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{cases} 0 &= \log K_p + E^T lc \\ 0 &< p_i, \quad i = 1, N_p \end{cases} \quad (1.30)$$

Soit  $\varphi(lc) = \log K_p + E^T lc$ . Donc le système chimique s'écrit :

$$\begin{cases} T - \exp(lc) + S^T \alpha(lc) + A^T \beta(lc, ls) + E^T p &= 0 \\ W - \exp(ls) + B^T \beta(lc, ls) &= 0 \\ \varphi(lc) &= 0 \\ p > 0, c = \exp(lc), s = \exp(ls) & \end{cases} \quad (1.31)$$

Ce modèle satisfait par hypothèse les contraintes sur  $c$  et  $s$  mais interdit que les concentrations soient nulles.



### 1.6.2 Jacobien du modèle simplifié avec logarithmes

Dans cette section, on montre la facilité de calcul de la matrice Jacobienne mais dans la section suivante, on démontre la singularité de cette matrice quand les concentrations sont proches de 0.

La matrice jacobienne est calculée de façon analogue à la section (1.5)

$$J_l(lc, ls, p) = \begin{pmatrix} -\frac{\partial T_c}{\partial lc} & -\frac{\partial T_c}{\partial ls} & -\frac{\partial T_c}{\partial p} \\ -\frac{\partial T_s}{\partial lc} & -\frac{\partial T_s}{\partial ls} & 0 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial lc} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les coefficients de la matrice Jacobienne peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{c,i}}{\partial (lc_j)} = \delta_{ij} \exp(lc_j) + \sum_{k=1}^{N_\alpha} S_{ki} \frac{\partial \alpha_k}{\partial (lc_j)} + \sum_{k=1}^{N_\beta} A_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial (lc_j)} \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial (ls_j)} = \sum_{k=1}^{N_\beta} A_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial (ls_j)} \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial p_j} = E_{ji} \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial (lc_j)} = \sum_{k=1}^{N_\beta} B_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial (lc_j)} \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial (ls_j)} = \delta_{ij} \exp(ls_j) + \sum_{k=1}^{N_\beta} B_{ki} \frac{\partial \beta_k}{\partial (ls_j)} \end{array} \right. \quad (1.32)$$

Et

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha_k}{\partial (lc_j)} = S_{kj} \alpha_k \\ \frac{\partial \beta_k}{\partial (lc_j)} = A_{kj} \beta_k \\ \frac{\partial \beta_k}{\partial (ls_j)} = B_{kj} \beta_k \\ \frac{\partial \varphi_i}{\partial (lc_j)} = E_{ij} \end{array} \right. \quad (1.33)$$

On peut écrire les dérivées des concentrations des espèces secondaires sous la forme matricielle suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial lc} = \text{diag}(\alpha) S \\ \frac{\partial \beta}{\partial lc} = \text{diag}(\beta) A \\ \frac{\partial \beta}{\partial ls} = \text{diag}(\beta) B \\ \frac{\partial \varphi}{\partial lc} = E \end{array} \right. \quad (1.34)$$

La matrice Jacobienne s'écrit sous la forme suivante :

$$J_l = \begin{pmatrix} -\text{diag}(\exp(lc)) - S^T \text{diag}(\alpha) S - A^T \text{diag}(\beta) A & -A^T \text{diag}(\beta) B & -E \\ -B^T \text{diag}(\beta) A & -\text{diag}(\exp(ls)) - B^T \text{diag}(\beta) B & 0 \\ E & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

### 1.6.3 Composant de type traceur avec logarithmes

Dans cette partie, nous analysons, comme précédemment, l'impact d'un traceur sur le Jacobien. Nous montrons que la matrice est proche de la singularité si la concentration du traceur est proche de 0.

**Proposition 1.2** *Soit  $c_i$  un composant aqueux de type traceur. Les dérivées associées à  $T_{c,i}$  sont données par l'équation suivante :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{c,i}}{\partial (lc_j)} = \delta_{ij} \exp(lc_j) \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial (ls_j)} = 0 \\ \frac{\partial T_{c,i}}{\partial p_j} = 0 \end{array} \right. \quad (1.35)$$

*Soit  $s_i$  un composant fixé de type traceur, alors :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{s,i}}{\partial (lc_j)} = 0 \\ \frac{\partial T_{s,i}}{\partial (ls_j)} = \delta_{ij} \exp(ls_j) \end{array} \right. \quad (1.36)$$

*Si la concentration d'un traceur est proche de 0, la matrice Jacobienne est proche de la singularité.*

**Preuve 1.2 Premier point** : à partir de la définition de traceur dans l'équation (1.24) (respectivement (1.25)) et la structure de la dérivée associée à  $T_{c,i}$  dans l'équation (1.32), nous déduisons le résultat (1.35) (respectivement (1.36)).

**Deuxième point** : Si la concentration est proche de 0, alors  $\lim_{c_i \rightarrow 0} (\exp(lc_i)) = 0$ .

Donc  $\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{\partial T_{c,i}}{\partial lc_i} = 0$ .

Dans le cas d'un composant fixé  $\lim_{s_i \rightarrow 0} (\exp(ls_i)) = 0$ . Donc  $\lim_{s_i \rightarrow 0} \frac{\partial T_{s,i}}{\partial ls_i} = 0$ .

Alors la ligne associée au traceur dans la matrice tend vers 0, et la matrice Jacobienne est proche de la singularité.

#### 1.6.4 Composant proche de 0 avec logarithme

Nous avons ainsi montré un comportement très différent des modèles avec et sans logarithmes. Dans le cas d'un traceur, grâce à la remarque (1.1), il est facile de lever la difficulté.

Nous analysons maintenant l'impact d'un composant quelconque sur le Jacobien. Nous montrons que si la concentration de ce composant est très petite, alors le Jacobien est proche de la singularité.

**Proposition 1.3** *On suppose que les  $E_{j_i} = 0$ ,  $j = 1, \dots, N_p$  pour un composant  $c_i$ , que  $S_{ki} \geq 0$  et  $A_{ki} \geq 0$ . Pour ce composant, la ligne associée à  $T_{c,i}$  tend vers 0 si  $c_i$  tend vers 0 et la matrice  $J_l$  est proche de la singularité.*

*Pour un composant fixé  $s_i$ , on suppose que  $B_{ki} \geq 0$ . Alors la ligne associée à  $T_{s,i}$  tend vers 0 si  $s_i$  tend vers 0 et la matrice  $J_l$  est singulière.*

**Preuve 1.3** Pour un composant aqueux  $c_i$ , la démonstration est liée à la valeur des coefficients stœchiométriques  $S_{ki}$  et  $A_{ki}$ . Puisque la concentration de  $c_i$  est proche de 0, alors  $\lim_{c_i \rightarrow 0} lc_i = -\infty$ .

a - Si  $S_{ki} > 0$ , nous avons  $\lim_{c_i \rightarrow 0} \alpha_k(lc) = 0$

Alors  $\lim_{c_i \rightarrow 0} S_{ki} \alpha_k = 0$

b - Si  $A_{ki} > 0$ , nous avons  $\lim_{c_i \rightarrow 0} \beta_k(lc) = 0$

Alors  $\lim_{c_i \rightarrow 0} A_{ki} \beta_k = 0$

c - Si  $S_{ki} = 0$ , nous avons  $S_{ki} \alpha_k = 0$ .

d - Si  $A_{ki} = 0$ , nous avons  $A_{ki} \beta_k = 0$ .

Puisque nous avons supposé que  $E_{ji} = 0$

ERROR: undefinedfilename  
OFFENDING COMMAND: findfont

STACK:

/

/SSRRGS+