



Modélisation multi-échelle du transport électrocinétique en milieu poreux chargé

Amaël Obliger

► To cite this version:

Amaël Obliger. Modélisation multi-échelle du transport électrocinétique en milieu poreux chargé. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066514 . tel-01145660

HAL Id: tel-01145660

<https://theses.hal.science/tel-01145660>

Submitted on 25 Apr 2015

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 de doctorat

Pour l'obtention du grade de docteur
de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique

**Modélisation multi-échelle du transport
électrocinétique en milieu poreux chargé**

Amaël Obliger

Directeurs de thèse : Marie Jardat et Benjamin Rotenberg

Présentée et soutenue publiquement le *23 Septembre 2014* devant un jury composé de :

M. Jean-François Dufrêche	<i>Rapporteur</i>
M. Ignacio Pagonabarraga	<i>Rapporteur</i>
M. Pascal Viot	<i>Examineur</i>
M. Christophe Tournassat	<i>Examineur</i>
Mme. Marie Jardat	<i>Directrice de thèse</i>
M. Benjamin Rotenberg	<i>Directeur de thèse</i>
M. Daniel Coelho	<i>Invité</i>

Remerciements

Cette thèse a été menée au laboratoire Physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) de l'Université Pierre et Marie Curie sous la direction de Marie Jardat et Benjamin Rotenberg. Je ne saurais les remercier assez pour leur accueil chaleureux au sein de ce laboratoire ainsi que pour m'avoir fait connaître la physico-chimie et les milieux poreux. La confiance qu'ils m'ont accordé, leur exigence de qualité et leur disponibilité ont fait de ces trois années de thèse une période de ma vie particulièrement enrichissante.

Ce projet scientifique a été soutenu financièrement par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). C'est sous la supervision bienveillante de Daniel Coelho de l'Andra que j'ai trouvé des réponses à mes questions sur le stockage des déchets radioactifs ainsi que sur l'argilite du COx. À l'Andra je dois aussi remercier Pierre Henocq pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Je tiens à remercier Jean-François Dufrêche et Ignacio Pagonabarraga pour avoir accepté de lire mon manuscrit de thèse en qualité de rapporteurs ainsi que Christophe Tournassat et Pascal Viot pour leur participation au jury de ma thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes de l'équipe Modélisation et Expériences Multi-échelles pour leur sympathie et leur bonne humeur qui font de ce laboratoire un lieu particulièrement agréable pour faire sa thèse. Mes trois années au laboratoire ont été singulièrement marquées par les thésards du labo : Antoine, Céline, Clarisse, Raphaël, Sami et Simon et aussi parmi les plus jeunes, Caterina, Fabien, Stéphane et Wilfried, pour toutes les aventures vécues au quotidien ou en conférence, les innombrables discussions, débats et autres chafouineries politiques, la musique, le vin, etc ! Il ne faut pas oublier au cinquième étage Clément, Gérard, Layaly et Véronica pour les discussions et petits déjeuners animés. Je remercie Maximilien Levesque et Magali Duvail pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant leurs post-docs. Un grand merci à Jean Chevalet pour ses conseils de lectures avisés et hétérodoxes. Je remercie aussi Brigitte et Lise, qui ont fait preuve de grande patience, pour la partie administrative de ma thèse.

Je remercie mes amis et en particulier Binôôme, Chloé et Rudy pour toutes ces années passées à faire de la physique cool, à rechercher des moutons à la laine parfaite, à parler de sport (presque) sans en faire, et j'en passe ! Je remercie chaleureusement mon père et mes tantes pour leurs encouragements et leur soutien durant ces années de thèse et celles d'avant.

Enfin, je ponctue mes remerciements en adressant une pensée affectueuse et remplie de gratitude à l'endroit de ma défunte mère.

Table des matières

Avant-propos	1
1 Introduction	3
1.1 Contexte industriel et enjeux	4
1.1.1 Gestion des déchets radioactifs	4
1.1.2 Stockage géologique en couche profonde	5
Principe	5
Rôle de l'argile	7
1.2 L'argilite du Callovo-Oxfordien	8
1.2.1 Caractérisation des argilites	8
1.2.2 Structure multi-échelles	9
Porosité	9
Échantillon	10
1.3 Électrocinétique en milieu poreux chargé	10
1.3.1 Propriétés macroscopiques	10
1.3.2 Propriétés locales	12
Modèle de la double couche électrique	12
Point de vue atomistique	13
Point de vue continu	13
1.3.3 Homogénéisation des propriétés électrocinétiques	14
Théorie de l'homogénéisation	14
Méthodes d'homogénéisation numériques	15
1.4 Modèles à réseaux de pores	15
1.5 Objectifs et plan de la thèse	17
2 Transport électrocinétique à l'échelle du canal	19
2.1 Modèle de Poisson-Nernst-Planck	21
2.2 Solutions analytiques du modèle de Poisson-Nernst-Planck en géométrie cylindrique	25
2.2.1 Solution approchée à faible potentiel	26
Profils de potentiel, de concentrations et de vitesses	26
Calcul des coefficients de transport	28
2.2.2 Solution exacte dans le cas sans sel ajouté	29
2.2.3 Limitations du modèle de PNP	30
2.3 Algorithme Lattice-Boltzmann Electrokinetics	31
2.3.1 Algorithme de Lattice-Boltzmann	32
Équation de Boltzmann	32
Équilibre et invariance par collisions	34

	Discrétisation en temps	35
	Discrétisation en espace	36
	Discrétisation en vitesse	36
2.3.2	Lattice-Boltzmann Electrokinetics	39
	Transport de solutés : diffusion-migration	39
	Transport de solutés : advection	41
	Forces exercées sur le fluide	41
	Potentiel électrostatique	42
	Conditions au bord	43
	Algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics	43
2.4	Mise en oeuvre des simulations LBE	44
2.4.1	Répartition de la charge dans le solide	45
2.4.2	Concentration en sel et pas du réseau	47
2.5	Validation de l'algorithme LBE	49
2.6	Domaine de validité de la solution approchée	50
2.7	Coefficients de transport du canal cylindrique	51
2.7.1	Effet d'un gradient de pression	51
2.7.2	Effet d'un gradient de potentiel	52
2.7.3	Effet d'un gradient de concentration en sel	53
2.8	Canal connectant deux pores	57
2.8.1	Équilibre de Donnan	57
2.8.2	Matrice de transport à l'échelle du canal	59
2.9	Conclusion	61
3	Homogénéisation numérique des coefficients de transport	63
3.1	Approche par réseaux de pores	65
3.1.1	Réseaux de pores chargés	66
3.1.2	Principe et exemple	67
	Calcul de la perméabilité d'un réseau	67
	Exemple de résolution d'un champ de pression dans un cas simple	69
3.1.3	Extension au transport électrocinétique couplé	70
3.1.4	Construction des réseaux de pores	72
3.2	Résolution du problème non linéaire	73
3.2.1	Algorithme de Newton	73
3.2.2	Implémentation de la Jacobienne en tant que matrice creuse	75
3.3	Convergence et validation de la méthode numérique	78
3.4	Matrice de transport à l'échelle du réseau	81
3.4.1	Symétrie de la matrice de transport électrocinétique	81
3.4.2	Influence de la concentration en sel et de la densité surfacique de charge	82
	Perméabilité K_0^P	82
	Coefficients de transport K_0^C et K_1^P	82
	Coefficients de transport K_0^V et K_2^P	83
	Coefficient de transport K_1^C	85
	Coefficients de transport K_1^V et K_2^C	85
	Conductance électrique K_2^V	86

3.4.3	Influence de l'hétérogénéité du milieu	87
	Distribution de diamètres	87
	Distribution de densité surfacique de charge	89
3.4.4	Liens avec la théorie de l'homogénéisation	91
3.5	Modèle à deux canaux	92
3.5.1	Présentation du modèle simplifié	92
3.5.2	Solution générale	93
3.5.3	Influence des couplages sur les coefficients de transport du réseau	94
3.6	Conclusion	97
4	Construction d'échantillons numériques : l'argilite du Callovo-Oxfordien	99
4.1	Méthode de construction de réseaux représentatifs	101
4.1.1	Principe et paramètres d'ajustement	101
	Diamètre minimum	102
	Longueur moyenne	103
	Exclusion anionique	103
4.1.2	Calcul des propriétés de transport	103
4.2	Réseaux représentatifs du COx	105
4.2.1	Calcul des valeurs optimales des paramètres d'ajustement	105
4.2.2	Simulation d'une expérience de porosimétrie mercure	107
4.3	Colmatage et désaturation	109
4.3.1	Colmatage	109
4.3.2	Désaturation	110
4.4	Conclusion	112
	Conclusion générale	113
	Bilan	113
	Perspectives	114
A	Solutions de PNP en géométrie plane	121
A.1	Solution approchée à faible potentiel	121
A.1.1	Profils de potentiel, de concentrations et de vitesses	121
A.1.2	Calcul des coefficients de transport	122
A.2	Solution exacte dans le cas sans sel ajouté	123
B	Diffusio-osmose	125
C	Système d'unités du code LBE	129
D	Méthodes itératives de résolution de systèmes linéaires	133
D.1	Méthode du gradient	134
D.2	Méthode du gradient conjugué	135
D.3	Méthode du gradient bi-conjugué	137
D.4	Méthodes avancées	138
D.5	Choix du solveur linéaire utilisé	143
D.6	Méthode de sur-relaxations successives	144

E	Documentation technique du code EPNM	147
	Entrées	147
	Sorties	148
	Fonctionnement général	149
F	Modélisation du régime transitoire avec l'EPNM	151
G	Publications	155

Table des figures

1.1	Répartition des déchets radioactifs en France par secteur d'activité en 2010.	4
1.2	Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets existants en 2010 en France.	5
1.3	Schéma de principe du centre de stockage (Cigeo) en couche géologique profonde.	6
1.4	Vue en coupe d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité. . .	7
1.5	Représentation des différents types de porosité dans les argiles.	9
1.6	Représentation schématique d'une expérience dont le but est de mesurer les propriétés d'un échantillon d'argilite.	11
1.7	Représentation schématique d'un réseau de pores.	16
2.1	Canal cylindrique infini.	26
2.2	Profils de concentration des cations lorsque la concentration en sel est nulle au sein d'un canal.	30
2.3	Représentation des vitesses accessibles $\mathbf{c}_\alpha$ du réseau D3Q19 utilisé dans la méthode Lattice-Boltzmann.	38
2.4	Translation et chevauchement des cellules centrées aux nœuds du réseau.	42
2.5	Boîte de simulation pour un cylindre chargé, avec une distribution volumique ou surfacique des charges.	45
2.6	Erreur relative sur la densité de contre-ions obtenue par les simulations LBE comparée aux résultats analytiques exacts.	46
2.7	Perméabilité électro-osmotique des cations K_+^{eo}	47
2.8	Longueur de Debye divisée par la longueur de Bjerrum en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} et du rayon du canal R	48
2.9	Perméabilité électro-osmotique des cations K_+^{eo} (sans sel ajouté).	49
2.10	Erreur relative des simulations LBE comparées à la solution exacte pour la perméabilité électro-osmotique.	50
2.11	Erreur relative due à la linéarisation de l'équation de PB sur le coefficient de perméabilité électro-osmotique.	52
2.12	Erreur relative pour les cations des résultats analytiques obtenus après linéarisation de l'équation de PB comparés aux résultats de LBE sur la perméabilité électro-osmotique.	53
2.13	Perméabilité hydrodynamique $K_\pm^P$ pour les cations et les anions dans un canal cylindrique.	54
2.14	Perméabilité électro-osmotique K_s^{eo} pour le solvant dans un canal cylindrique	55
2.15	Effet d'un gradient de potentiel sur les cations et les anions dans un canal cylindrique.	56
2.16	Effet d'un gradient de concentration en sel sur le solvant et les ions dans un canal cylindrique	57

3.1	Représentation en deux dimensions d'un réseau cubique de $N = n \times n \times n$ pores, encadré par deux réservoirs macroscopiques	67
3.2	Réseau bidimensionnel 2×2 encadré par deux réservoirs macroscopiques.	69
3.3	Distributions de Weibull utilisées pour attribuer les diamètres des canaux.	74
3.4	Représentation schématique d'un bloc de la Jacobienne pour un réseau tridimensionnel de $n_x \times n_y \times n_z$ pores.	77
3.5	Numérotation relative des pores selon les directions utilisées dans le code de simulation EPNM.	77
3.6	Pression moyenne par tranche de réseau perpendiculaires à l'écoulement global.	79
3.7	Perméabilité K_0^P en fonction de la taille des réseaux n	81
3.8	Perméabilité macroscopique K_0^P	83
3.9	Coefficient osmotique macroscopique K_0^C	84
3.10	Coefficient électro-osmotique macroscopique K_0^V	84
3.11	Coefficient de couplage macroscopique K_1^C	85
3.12	Coefficient de couplage macroscopique K_1^V	86
3.13	Conductance électrique macroscopique K_2^V	87
3.14	Perméabilité macroscopique, normalisée par la perméabilité calculée pour des canaux électriquement neutres, pour des distributions de Weibull.	88
3.15	Coefficient électro-osmotique macroscopique en fonction de la concentration en sel.	89
3.16	Perméabilité macroscopique, normalisée par la perméabilité calculée pour des canaux électriquement neutres.	90
3.17	Coefficient électro-osmotique macroscopique en fonction de la concentration en sel.	91
3.18	Modèle simplifié à un pore et deux canaux.	93
4.1	Distribution de diamètres des canaux issue des mesures de L'Andra sur des échantillons prélevés directement dans la couche géologique.	102
4.2	Erreur relative de la perméabilité et du facteur de formation des traceurs neutres par rapport aux valeurs mesurées.	105
4.3	Facteur de formation des anions en fonction du diamètre $d_{\min}$	106
4.4	Représentation tridimensionnelle d'un échantillon numérique représentatif de l'argilite du COx à partir de l'approche EPNM.	107
4.5	Courbes de pression-saturation.	108
4.6	Courbes de colmatage pour l'échantillon numérique d'argilite.	110
4.7	Courbes de désaturation pour l'échantillon numérique d'argilite.	111
D.1	Comparaison de temps de calculs pour divers solveurs linéaires.	144

Avant-propos

La thématique des milieux poreux se situe à la croisée de multiples domaines scientifiques et a des répercussions dans de nombreux champs d'applications. Parmi ces domaines, l'énergie, qui a vu l'importance de l'étude des milieux poreux se développer ces dernières années, est concernée à plus d'un titre. Le stockage de l'électricité, l'extraction d'hydrocarbures et la gestion des déchets nucléaires, pour ne citer qu'eux, sont des applications où la connaissance des matériaux poreux s'avère précieuse.

Parmi les milieux poreux, les matériaux argileux sont les plus étudiés du fait de leurs propriétés aussi variées qu'intéressantes. Ces minéraux sont présents en abondance sur Terre et contribuent de manière importantes à la dépollution des sous-sols grâce à leur capacité de rétention. Ces propriétés constituent l'élément déterminant dans le choix fait par la France de confiner ses déchets radioactifs dans un site de stockage industriel enterré dans une couche géologique profonde majoritairement composée d'argile. Le travail de cette thèse s'inscrit dans la problématique de la gestion des déchets radioactifs dont l'Andra a la charge. Le confinement des polluants radioactifs se fait à plusieurs niveaux, mais, en ce qui concerne les déchets ayant une forte activité radioactive s'étendant sur plusieurs millions d'années, c'est la couche argileuse qui fait office de barrière à des polluants sous forme ionique. Les argiles sont des matériaux poreux et très peu perméables, d'où le terme barrière, mais aussi chargés électriquement. Ceci motive l'étude du transport des ions dans les milieux poreux chargés.

La grande diversité et la complexité de ces milieux ainsi que la richesse des phénomènes physiques qui ont lieu en leur sein ne permettent pas d'adopter un point de vue unique pour comprendre et étudier leurs propriétés. Ainsi, et de manière plus générale, l'étude des milieux poreux, qu'ils soient manufacturés ou d'origine naturelle, met en jeu un grand nombre de méthodes. L'objet de cette thèse est le développement de l'une d'entre elles permettant d'étudier aisément le transport électrocinétique en milieu poreux chargé. Une collaboration a été mise en place dans ce but avec l'Institut Français du Pétrole énergies nouvelles (IFPen) qui possède une très grande expertise dans la modélisation du transport de fluides dans les matériaux poreux.

Introduction

Sommaire

1.1	Contexte industriel et enjeux	4
1.1.1	Gestion des déchets radioactifs	4
1.1.2	Stockage géologique en couche profonde	5
1.2	L'argilite du Callovo-Oxfordien	8
1.2.1	Caractérisation des argilites	8
1.2.2	Structure multi-échelles	9
1.3	Électrocinétique en milieu poreux chargé	10
1.3.1	Propriétés macroscopiques	10
1.3.2	Propriétés locales	12
1.3.3	Homogénéisation des propriétés électrocinétiques	14
1.4	Modèles à réseaux de pores	15
1.5	Objectifs et plan de la thèse	17

1.1 | Contexte industriel et enjeux

1.1.1 | Gestion des déchets radioactifs

L'électricité produite en France provient majoritairement de l'énergie nucléaire. En 2012, la part de l'électricité produite en France grâce aux 58 réacteurs nucléaires en fonction a représenté 81,4 % de la production totale d'électricité en prenant en compte les exportations [1]. L'exploitation de ces réacteurs génère évidemment des déchets radioactifs (après recyclage) qui ne peuvent être réutilisés en l'état actuel des connaissances. Au total, en 2010, environ 1,32 millions de mètres cubes de déchets radioactifs existaient déjà en France. Parmi ces déchets figurent aussi ceux provenant de la défense nationale (propulsion d'engins, armement nucléaire...), du domaine médical (diagnostic, traitements...), de l'industrie classique (extraction de terres rares, fabrication de sources radioactives) et de la recherche. La répartition des déchets en fonction du secteur d'activité est montrée sur la figure 1.1. Les déchets radioactifs peuvent être classés selon leur activité mesurée

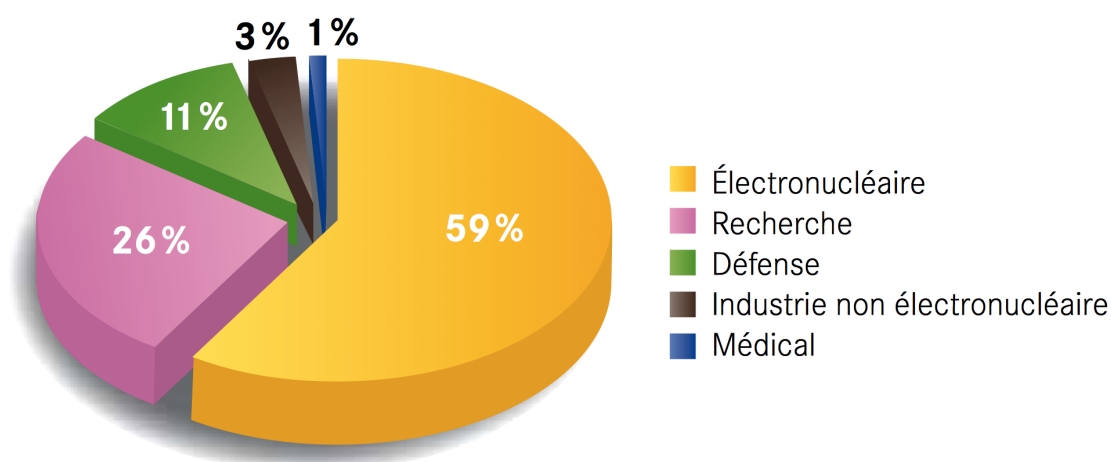


FIGURE 1.1 | Répartition du volume total (1,32 millions de mètres cubes) des déchets existants en 2010 en France par secteur d'activité (Graphique issu de [2]). Nous produisons environ 2 kg de déchets radioactifs par an et par habitant. À titre de comparaison, ce chiffre s'élève à 360 kg pour les déchets ménagers et 2500 kg pour les déchets industriels.

en nombre de désintégrations par seconde et par gramme de matériau (Bq g^{-1}), qui peut être qualifiée de très faible ($\sim 10^2 \text{ Bq g}^{-1}$), faible ($\sim 10^5 \text{ Bq g}^{-1}$), moyenne ($\sim 10^6 \text{ Bq g}^{-1}$) ou haute ($\sim 10^9 \text{ Bq g}^{-1}$), et en fonction du temps (appelé demie-vie) mis par les sources radioactives pour perdre la moitié de leur activité, qui peut être qualifié de court (< 30 ans) ou long (> 30 ans). Les déchets d'activité moyenne ou haute proviennent des centrales de production d'électricité et dans une moindre mesure de l'armement nucléaire. Les volumes et les pourcentages de la radioactivité totale de ces déchets sont résumés dans le tableau 1.2. La gestion de ces déchets a été confiée en décembre 1991 à l'agence

nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Les déchets dont l'activité est très faible ou faible à vie courte sont stockés dans des centres situés dans les départements de l'Aube et de la Manche, voire pour certains entreposés sur leurs lieux de production. Pour les autres, ceux dont l'activité est moyenne avec un temps de demi-vie long ou les déchets dont l'activité est élevée, une solution de stockage pérenne doit être apportée.

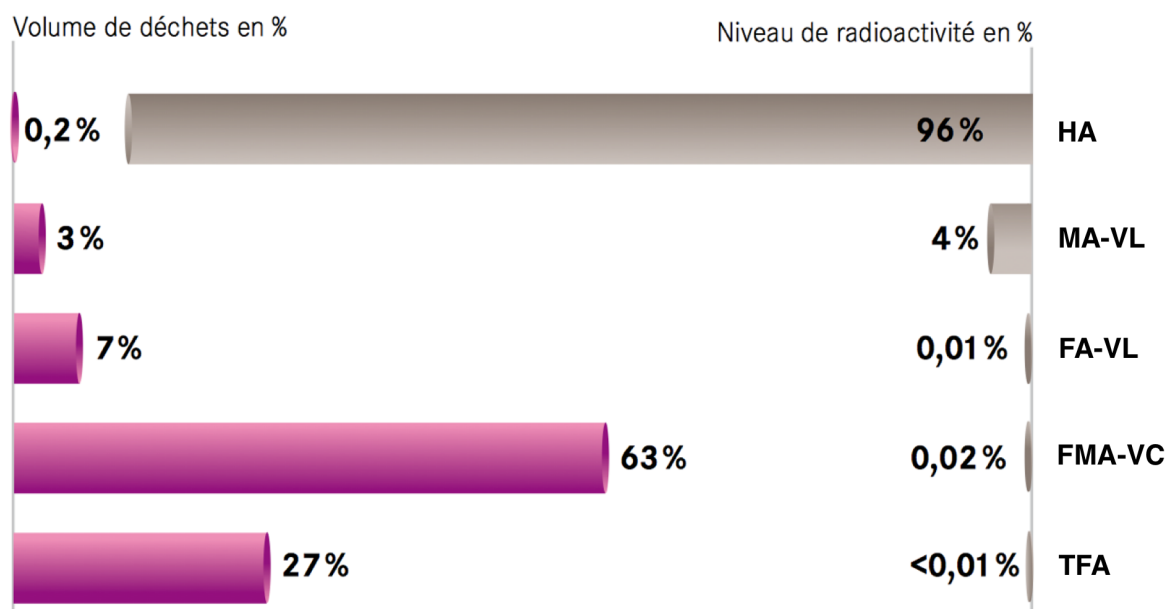


FIGURE 1.2 | Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets existants en 2010 en France (Graphique issu de [2]). Le volume total est de 1,32 millions de mètres cubes. Les déchets sont répartis en cinq catégories : Haute Activité (HA), Moyenne Activité - Vie Longue (MA-VL), Faible Activité - Vie Longue (FA-VL), Faible et Moyenne Activité - Vie Courte et Très faible Activité (TFA). Seuls les déchets HA et MA-VL font l'objet d'un stockage en couche géologique profonde.

1.1.2 | Stockage géologique en couche profonde

Principe

L'Andra a été créé en 1991 pour gérer les déchets radioactifs et mandatée par le parlement en juin 2006 pour concevoir et mettre en oeuvre un centre de stockage réversible en couche géologique profonde pour les déchets de haute activité et ceux de moyenne activité à vie longue. Le site est situé à la frontière entre les départements de la Meuse et de la Haute-Marne à environ 500 mètres de profondeur (voir figure 1.3). Pour le moment, seul un laboratoire souterrain a été construit pour étudier la faisabilité du stockage en couche géologique. Le centre de stockage sera distinct du laboratoire souterrain. Les déchets entreront dans le centre de stockage Cigéo conditionnés dans du mortier ou du bitume, pour les déchets de moyenne activité et de vie longue, et dans une matrice vitreuse

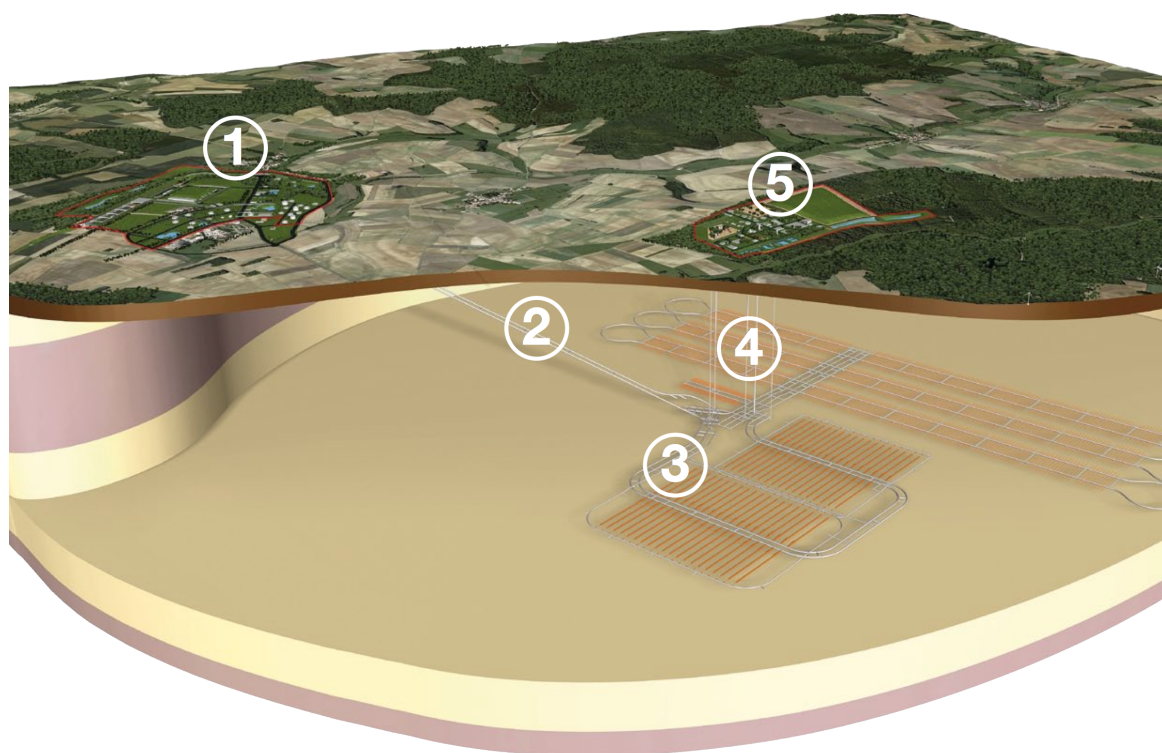


FIGURE 1.3 | Schéma de principe de Cigéo issu de [3]. La construction du centre de stockage devrait débuter en 2020, sous réserve de l'obtention des autorisations nécessaires. (1) Zone de réception et de préparation des colis de déchets avant leur transfert dans le centre souterrain. (2) Descenderies qui serviront à descendre les colis et aussi de gaines techniques. (3) Zone de stockage en couche géologique profonde constituée de tunnels d'accès (en gris) et d'alvéoles de stockage à proprement parler (en orange). (4) Puits qui serviront d'accès techniques ainsi que pour la ventilation. (5) Zone support aux travaux souterrains.

pour les déchets de haute activité. Le principe de confinement dans de telles conditions se situe à plusieurs niveaux. Dans le cas des déchets de haute activité, les colis, solidifiés par vitrification, sont contenus dans des fûts en acier. Ces conteneurs sont alors placés dans des alvéoles de stockage de petit diamètre creusées à même la roche et dotées d'un chemisage en acier. Une vue en coupe d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité est présentée sur la figure 1.4. Après rupture des colis (plusieurs centaines voire milliers d'années) c'est la couche géologique qui servira de barrière naturelle aux éléments radioactifs. Cette formation géologique a été choisie par l'Andra pour plusieurs raisons. Cette couche, appelée Callovo-Oxfordien (COx), stable et homogène qui couvre l'ensemble du bassin parisien. Elle est principalement composée de minéraux argileux (illite, smectite et aussi kaolinite pour la partie inférieure [5]) dont les propriétés sont particulièrement adaptées à la rétention des radionucléides (noyaux instables). L'Andra a étudié de manière approfondie une zone de transposition de 200 km² à l'aide de nombreux carottages.

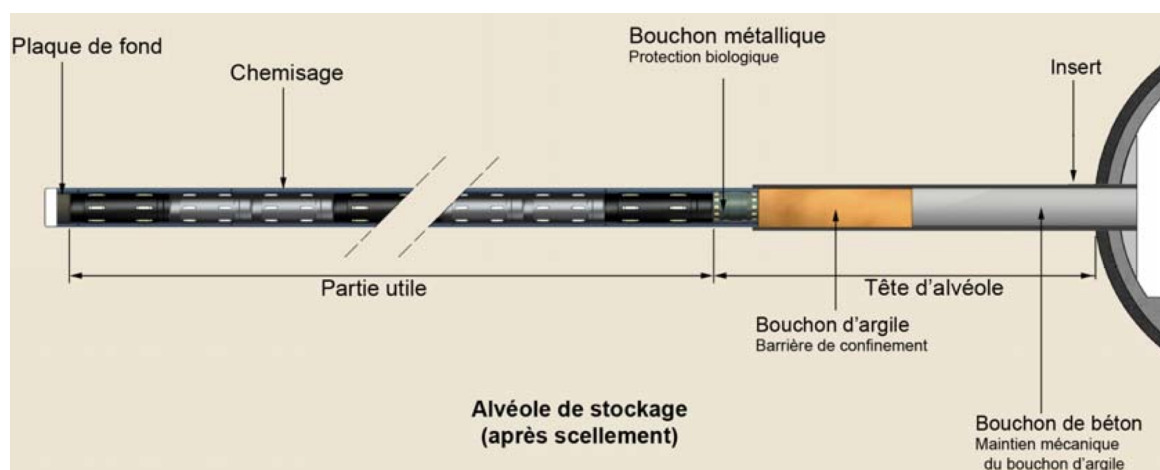


FIGURE 1.4 | Vue en coupe d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité (tiré de [4]). Les colis de stockage contenant les colis primaires (cylindres gris), séparés par des écarteurs (cylindres noirs), sont entreposés dans la partie utile de l'alvéole qui est creusée dans la roche argileuse et chemisée par de l'acier. Le scellement d'une alvéole consiste à la séparer des tunnels d'accès par des bouchons de métal, d'argile et de béton.

Rôle de l'argile

La faible perméabilité des roches argileuses associée à leurs propriétés d'adsorption ainsi que leurs porosités relativement élevées en font des matériaux de choix dans le cadre du confinement des déchets radioactifs. À très long terme, les colis de stockage se corrodent progressivement jusqu'à ce que l'eau atteigne la matrice vitreuse permettant ainsi la dissémination des radioéléments. Une fois que les barrières en métal ou en béton se seront désagrégées, notamment par réaction avec l'eau présente dans la roche, les radionucléides se présenteront en solution face aux roches argileuses de la couche géologique. Lorsque l'argile sera en contact avec les radionucléides impliqués (144 radionucléides parmi lesquels césium 137, iode 129, chlore 36...), ces derniers se trouveront pour la plupart sous forme ionique. Il convient donc d'étudier les propriétés de transport des ions dans les milieux poreux chargés tels que l'argile.

La porosité des roches argileuses qui serviront de barrière sont saturées par de l'eau porale qui n'est autre qu'un électrolyte composé d'eau ainsi que d'ions qui proviennent de la couche géologique. Le taux de saturation, dû à la production d'hydrogène par le stockage, dépend de l'éloignement par rapport aux alvéoles de stockage : les roches directement en contact peuvent n'être que partiellement saturées (de l'ordre de 90%) sur une période pouvant atteindre quelques dizaines de milliers d'années.

1.2 | L'argilite du Callovo-Oxfordien

1.2.1 | Caractérisation des argilites

Les argilites représentent l'ensemble des roches sédimentaires contenant des minéraux argileux (argile) ainsi que d'autres minéraux (carbonates, quartz, pyrite, feldspaths...). Ces roches argileuses se distinguent aussi par leurs propriétés mécaniques favorable à la stabilité de la formation géologique. Les roches argileuses sont les constituants majoritaires de la croûte terrestre. Parmi les minéraux contenus dans les argilites, on s'intéresse plus particulièrement à l'argile. Plusieurs définitions des argiles peuvent être adoptées en fonction des domaines scientifiques : la taille des minéraux est l'élément important pour les géologues alors que la structure cristallographique est cruciale pour les minéralogistes. Une définition communément utilisée est de considérer que les argiles sont des phyllosilicates [6], c'est-à-dire des feuillets composés d'oxyde de silicium. Structurellement, les argiles sont donc des minéraux stratifiés en feuillets composés de silicium, mais aussi d'aluminium et d'oxygène. D'autres éléments peuvent être présents comme par exemple le magnésium et l'hydrogène. Les feuillets résultent de l'empilement d'assemblages tétraédriques d'oxyde de silicium SiO_4 et d'assemblages octaédriques d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Les argiles sont classées en fonction de la façon dont s'empilent ces couches ainsi que du type de cations placés au centre des sites tétraédriques ou octaédriques.

La plupart des argiles sont chargées négativement. La charge des argiles peut provenir des substitutions d'atomes dans les sites, par exemple lorsque l'on trouve des ions aluminium trivalents Al^{3+} au lieu des ions silicium tétravalents Si^{4+} dans les sites tétraédriques ou des ions magnésium divalents Mg^{2+} à la place des ions Al^{3+} dans les sites octaédriques. Cette charge est compensée par des contre-ions (sodium Na^+ , potassium K^+ , calcium Ca^{2+} ...) présents dans l'espace interfoliaire. La nature de ces contre-ions dépend des conditions géologiques et des équilibres géochimiques qui peuvent avoir lieu dans les couches géologiques à cause de la présence d'autres minéraux (carbonates, feldspath, quartz...).

La charge électrique des argiles peut être connue à partir de deux quantités mesurées : la quantité d'ions échangeables (capacité d'échange cationique en mmol de charge par 100 g d'argile, meq/100g) entre l'espace interfoliaire et le reste de la porosité, et la surface spécifique (en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) qui est la surface de solide en contact avec la porosité. Typiquement, pour les argiles impliquées dans le stockage géologique en couche profonde, la capacité d'échange cationique est de quelques dizaines de meq/100g et la surface spécifique de l'ordre de la centaine de mètres carrés par gramme. Selon les données du Bureau de recherches Géologiques et Minières (BRGM) et de l'Andra, la densité surfacique de charge dans le COx serait de -0.8 charges élémentaires par nanomètres carrés ($e \text{ nm}^{-2}$) [7]. Il faut aussi prendre en compte le fait qu'une partie des contre-ions provenant de la phase fluide se condense par sorption aux interfaces fluide/solide. Le taux de condensation des ions est d'environ 90 % [8,9]. La densité surfacique de charge effective à compenser par

les contre-ions de la phase fluide est alors de -0.08 e nm^{-2} . La condensation des ions aux interfaces est due à des phénomènes variés. Des contre-ions peuvent se fixer à la surface et former des liaisons fortes avec les ions de la phase solide (complexation de surface). D'autres ions peuvent venir se fixer à la surface à cause des interactions électrostatiques ou dipolaires. Ces derniers peuvent être solvatés et diffuser le long des surfaces contrairement aux premiers ions directement fixés à la surface. Les ions condensés à la surface peuvent se désorber (se détacher de la surface).

1.2.2 | Structure multi-échelles

Porosité

Les propriétés de transport des argiles sont largement imputables aux minéraux argileux [10]. Les argiles sont des matériaux complexes et possèdent une structure multi-échelles (voir figure 1.5). L'espace entre les feuillets (1-2 nm) est appelé porosité interfoliaire (ou microporosité). Schématiquement, ces feuillets peuvent s'empiler pour former des particules, l'agencement de ces dernières et l'espace qui en résulte (2-10 nm) donne lieu à la porosité interparticulaire (ou mésoporosité). Ces particules peuvent à leur tour s'agréger pour donner naissance à des agrégats, l'espace entre ces derniers ($>10 \text{ nm}$) constitue donc la porosité interagrégat.

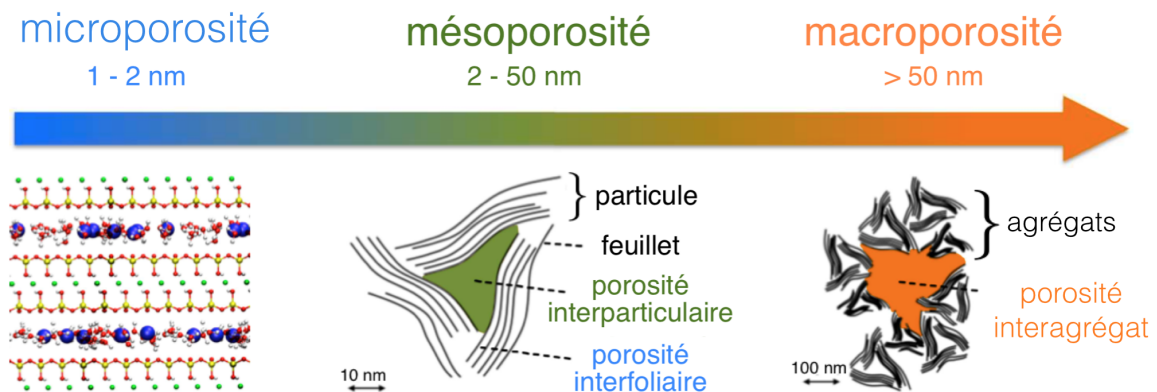


FIGURE 1.5 | Représentation des différents types de porosité dans les argiles ainsi que les différentes formations qui les composent aux échelles correspondantes. Sur le schéma représentant l'échelle nanométrique, les feuillets sont constitués d'aluminium (vert), de silicium (jaune), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (blanc). Ces deux derniers se retrouvent dans l'interfoliaire sous la forme de molécules d'eau. Les contre-ions présents dans la phase liquide sont indiqués en bleu. Les feuillets représentés correspondent à de la smectite : une couche de sites octaédriques entourée de deux couches de sites tétraédriques.

Échantillon

Dans ce travail, on s'intéresse uniquement à la description des phénomènes de transport des ions dans la mésoporosité et la macroporosité. L'objectif est de pouvoir déterminer les propriétés de transport à l'échelle de l'échantillon, c'est-à-dire à l'échelle centimétrique. Expérimentalement, un échantillon est préparé à partir d'un morceau de matériau prélevé dans la couche géologique par carottage. Des mesures peuvent être conduites directement dans la couche géologique à partir du laboratoire souterrain.

L'échantillon expérimental doit être assez grand pour comprendre un grand nombre de constituants élémentaires, dans le cas des argilites il doit être représentatif de la composition minéralogique et de leur microstructure. Ceci afin de déterminer les propriétés de la matrice argileuse. À l'inverse, l'échantillonnage doit aussi permettre d'identifier l'influence des variations de la minéralogie et de la microstructure sur les propriétés de transport. La taille des échantillons peut donc varier du micromètre (représentativité de la minéralogie) au centimètre (mesure des propriétés de transport) afin de constituer un Volume Élémentaire Représentatif (VER) du matériau étudié.

1.3 | Électrocinétique en milieu poreux chargé

Les propriétés de transport des ions, qu'il est nécessaire de bien comprendre dans le cadre du stockage de déchets radioactifs, est influencé par plusieurs phénomènes. La répartition des solutés ioniques (ions en solution) dans le solvant (eau) est modifiée par les interactions électrostatiques puisque les feuillets d'argile du COx sont chargés électriquement, ainsi que par la géométrie du milieu. Les propriétés hydrodynamiques dépendent aussi de la géométrie mais peuvent être influencées par le confinement (lorsque la taille des pores est de l'ordre du nanomètre). Le transport électrocinétique prend en compte les phénomènes qui ont lieu dans ces conditions lorsque l'eau ou les ions sont mis en mouvement par des différences de pression, de concentration en solutés ou de potentiel électrostatique. Dans le contexte du stockage, ces différences résultent de la présence du stockage qui perturbent le milieu par des effets de désaturation ou par l'introduction de solutés issus de la dissociation des bétons et des colis.

1.3.1 | Propriétés macroscopiques

À l'échelle macroscopique, pour des échantillons d'argilite de la taille du centimètre, les expériences pour déterminer les propriétés de l'argilite placent l'échantillon entre deux réservoirs macroscopiques dont les paramètres physico-chimiques sont contrôlés et peuvent être maintenus constants (voir figure 1.7). Ainsi, les différents gradients sont appliqués en fixant la pression, la concentration en sel et le potentiel électrique dans chacun des

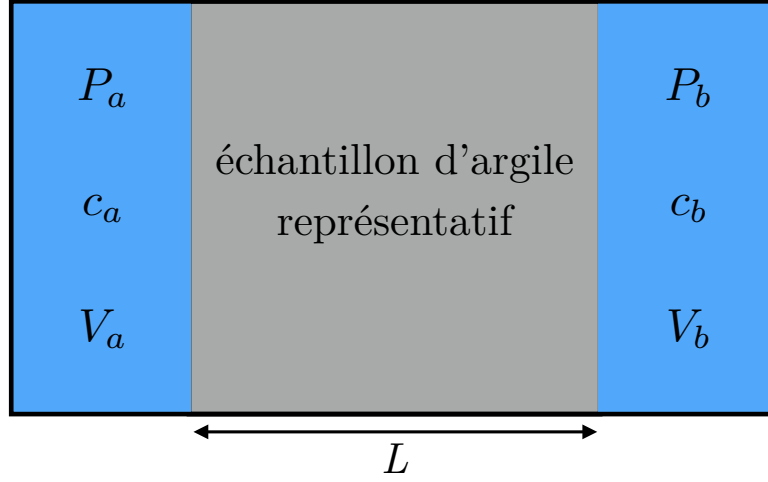


FIGURE 1.6 | Représentation schématique d'une expérience dont le but est de mesurer les propriétés d'un échantillon d'argile. Les perturbations sont appliquées à l'échantillon sur une longueur L et conduisent à des gradients de pression $\nabla P = (P_a - P_b)/L$, de concentration en sel $\nabla c = (c_a - c_b)/L$ et de potentiel électrique $\nabla V = (V_a - V_b)/L$.

réservoirs. L'échantillon est saturé du même électrolyte liquide (ions en solution) qui est présent dans les réservoirs.

De telles expériences permettent de calculer les coefficients de transport phénoménologiques suivants :

- la perméabilité K , qui relie le flux de solvant Q au gradient de pression ∇P appliqué par le biais de la loi de Darcy :

$$Q = -\frac{KS}{\eta} \nabla P, \quad (1.1)$$

avec η la viscosité du fluide et S la surface d'échantillon mise en contact avec un réservoir,

- le coefficient de diffusion D , qui relie le flux de solutés J au gradient de concentration en sel ∇c appliqué par le biais de la loi de Fick :

$$J = -D \nabla c, \quad (1.2)$$

- la conductivité électrique λ_{el} , qui relie le flux de charges électriques I (courant électrique) au champ électrique $-\nabla V$ appliqué par le biais de la loi d'Ohm :

$$I = -\lambda_{\text{el}} S \nabla V. \quad (1.3)$$

Dans le cas des argiles contenus dans le COx on a : $K \sim 10^{-21} \text{ m}^2$, $D \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda_{\text{el}} \sim 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$. Dans ce travail, nous ne considérons pas le transport sous l'influence de

gradients de température, la température est donc constante et proche de la température ambiante (conditions équivalentes à celles du CO_x).

En plus de ces coefficients, il faut aussi prendre en compte les différents coefficients de couplage entre les flux. Lorsque l'on soumet l'échantillon à un gradient de pression, on constate des flux d'ions dus à l'advection : les ions sont entraînés par le fluide en mouvement. Sous l'influence d'un gradient de concentration en sel, on constate un flux de solvant (osmose) qui à son tour, par le biais de l'advection, entraîne les ions en plus de leur propre diffusion. L'application d'un champ électrique, auquel sont soumis directement les ions mais pas le solvant (espèce neutre), donne lieu à l'apparition d'un flux de solvant (électro-osmose). Dans le cas de l'osmose et de l'électro-osmose, les propriétés de transport des ions sont modifiées par ces deux phénomènes à cause de l'advection. Ces phénomènes trouvent leurs origines dans la structure microscopique de l'électrolyte et peuvent s'expliquer dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [11–13].

À cause de la charge électrique du solide, les ions en solution sont répartis en fonction de leurs charges et de leur position par rapport au solide. Dans ce cas, la réponse aux gradients appliqués au système est différente selon que l'on se place à un endroit proche ou éloigné de l'interface solide/liquide. Ces différences engendrent le cisaillement du fluide à l'origine de l'apparition de profils de vitesse (osmose, électro-osmose, thermo-osmose...). La description du transport électrocinétique à l'échelle microscopique — celle du pore, en opposition à l'échelle macroscopique de l'échantillon — peut se faire en adoptant plusieurs points de vue.

1.3.2 | Propriétés locales

Modèle de la double couche électrique

À l'échelle microscopique, les ions se répartissent de manière structurée dans le solvant en fonction de leur charge électrique et de leur éloignement à l'interface solide/liquide elle aussi chargée. Afin de modéliser cette répartition, on utilise couramment le modèle de la double couche électrique. Une première couche dite de Stern se trouve à l'interface solide/liquide, elle est composée de contre-ions adsorbés à la surface qui peuvent diffuser le long de cette dernière et même s'échanger avec les contre-ions de la phase fluide présents dans la couche de Gouy-Chapman (ou couche diffuse). Cette deuxième couche est constituée de contre-ions compensateurs dont la concentration diminue en s'éloignant de la surface et de co-ions (ions dont la charge est de même signe que celle du solide) dont la concentration suit la tendance inverse.

Lorsque le milieu est chargé localement, le potentiel électrique n'est plus constant. Au voisinage d'une surface plane, la valeur de ce dernier diminue exponentiellement dans la couche diffuse pour devenir constante, lorsque les ions sont répartis de manière homogène (électroneutralité), sauf si une autre interface chargée est suffisamment proche. Dans ce cas, on parle de chevauchement des doubles couches électriques et il n'y a pas d'endroit

ou l'électroneutralité est satisfaite. L'épaisseur de la couche diffuse est proportionnelle à la longueur de Debye

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 c_i^0}{4\pi\epsilon k_B T}} \quad (1.4)$$

qui dépend à la fois des concentrations c_i^0 des ions i loin de l'interface, de leurs valences z_i (nombre et signe des charges portées par les ions), de la température T et de la permittivité diélectrique ϵ du solvant, avec k_B la constante de Boltzmann. Cette double couche électrique peut être décrite avec plusieurs niveaux de détails selon le type de point de vue adopté.

Point de vue atomistique

La structure du solvant ainsi que la répartition des ions ont une influence sur les propriétés de transport et peuvent être étudiées avec précision à l'aide de simulations moléculaires classiques. De tels outils numériques se focalisent sur la position et la vitesse de tous les constituants du système (ions, molécules d'eau, atomes du solide) en prenant en compte les interactions qui ont lieu entre ces derniers. La porosité interfoliaire des argiles a fait l'objet d'études intensives par le biais des simulations moléculaires. Ces études numériques ont permis de comprendre, la structure moléculaire du solvant entre deux feuillets [14–17], les propriétés thermodynamiques en jeu dans l'interfoliaire lorsque les argiles gonflent sous l'effet de l'hydratation [18–22], les propriétés dynamiques de l'eau interfoliaire [23–27]. Les propriétés électrostatiques dans l'interfoliaire ont aussi été analysées à l'aide de simulations moléculaire. Elles ont permis d'étudier la répartition des ions et leur dynamique [28–31], les échanges ioniques qui peuvent avoir lieu entre l'interfoliaire et le reste de la porosité [32, 33] et les flux électro-osmotiques [34–37].

Malheureusement, en raison de coûts élevés en terme de ressources informatiques, les simulations moléculaires ne peuvent guère être utilisées pour l'étude de systèmes de tailles supérieures à quelques nanomètres. On note tout de même la possibilité de les inclure dans des approches multi-échelles [38, 39] ainsi que le développement de modèles simplifiés [40–42] plus proches des descriptions continues qui permettent de dépasser cette limitation dans le cadre du transport des ions en milieu poreux chargé.

Point de vue continu

On peut aussi adopter une description continue de l'électrolyte où le solvant est considéré comme un milieu homogène, avec une permittivité diélectrique ϵ , une viscosité η et une température T , et où les ions sont représentés comme des charges ponctuelles. Dans une telle approche, on cherche à déterminer les profils de concentration des ions et de la vitesse du solvant. La dynamique du solvant est décrite par l'équation de Navier-Stokes,

tandis que celle des ions est décrite par l'équation de Nernst-Planck. Enfin, le champ électrique satisfait l'équation de Poisson qui relie localement la charge électrique au potentiel électrostatique. Ces équations continues constituent le système d'équations du modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP) [43–47]. Ce système d'équations couplées peut être résolu analytiquement dans le régime stationnaire (lorsque les flux sont constants) et uniquement dans des géométries simples (cylindrique ou planaire) [48–50].

Il est possible de rendre compte de l'hydrodynamique d'un fluide par plusieurs méthodes dites mésoscopiques :

- la Dissipative Particle Dynamics (DPD) où le fluide est considéré comme un ensemble de “particules” (volumes de fluide) interagissant entre elles via des forces conservatives [51–54], dont le principe est très similaire à la Smooth Profile Hydrodynamics (SPH) [55–57],
- la Stochastic Rotation Dynamics (SRD) aussi appelée Multi-Particle Collision Dynamics (MPCD) où l'on considère des particules dont le mouvement est simulé par des pas de collisions (où les vitesses des particules sont modifiés par des rotations aléatoires) et d'écoulement (similaires à la dynamique moléculaire) [58–61],
- la dynamique brownienne où les constituants sont soumis à des mouvements aléatoires avec des interactions hydrodynamiques qui permettent la mise en mouvement globale du fluide [62–64],
- la méthode Lattice-Boltzmann (LB) où l'on se focalise sur la densité de probabilité de trouver une particule dans un espace des phases (positions et vitesses) qui évolue selon une version discrétisée de l'équation de Boltzmann [65–68].

Toutes ces méthodes numériques peuvent être utilisées afin d'étudier le transport des ions en milieu chargé [57, 61, 63, 68], mais, exceptée la méthode Lattice-Boltzmann, elles restent proches des simulations numériques par dynamique moléculaire. La méthode LB est une méthode souple et très économe au niveau des ressources informatiques nécessaires afin de simuler des systèmes de plusieurs dizaines de nanomètres (voire de l'ordre du micromètre).

1.3.3 | Homogénéisation des propriétés électrocinétiques

Théorie de l'homogénéisation

Le principal problème dans l'étude du transport dans les milieux poreux vient de la difficulté à faire le lien entre les connaissances des propriétés microscopiques et celles de l'échantillon. La résolution analytique du transport des ions est limitée à des géométries simples, les simulations moléculaires sont restreintes à des systèmes de petites tailles (nanoporosité) et les méthodes mésoscopiques ne sont pas utilisables directement dans des systèmes de géométries et de tailles réelles (par manque de ressources informatiques ou simplement par manque de convergence des algorithmes pour de tels systèmes). Afin de

contourner ce problème posé par la diversité des échelles en jeu dans les matériaux poreux tels que l'argile, on fait appel à la théorie de l'homogénéisation. Cette théorie permet, à partir d'équations locales décrivant un phénomène, de déterminer des équations qui décrivent ce phénomène dans un milieu hétérogène à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif du milieu. On peut dans ce cadre considérer que l'échantillon de matériau hétérogène à l'échelle microscopique possède des propriétés macroscopiques homogènes. Cette théorie a été appliquée avec succès dans le cas du transport électrocinétique dans les argiles [69, 70] en séparant les échelles en deux en fonction des variations des variables (concentrations ioniques, potentiels...). D'autres résultats ont été obtenus pour des matériaux poreux électriquement chargés mais rigides en utilisant ces méthodes [71, 72].

Méthodes d'homogénéisation numériques

Les équations qui résultent de l'application de la théorie de l'homogénéisation au transport électrocinétique dans les milieux chargés ne sont pas solubles analytiquement pour des géométries complexes. Leur résolution numérique directe par éléments finis n'a été réalisée que dans la géométrie plane [70] ou dans des assemblages de formes géométriques (inclusions de carrés ou d'ellipses en deux dimensions) [71, 72]. Des algorithmes ont été développés pour la résolution directe des équations de transport des ions (Stokes, PNP) dans les matériaux poreux qui peuvent être qualifiés de méthodes d'homogénéisation numériques. Adler *et al.* ont ainsi développé des outils numériques permettant de simuler le transport électrocinétique pour plusieurs types de milieux poreux tels que des empilements aléatoires d'éléments de géométries diverses ou encore des milieux poreux fracturés ou reconstruits [73, 74]. Ces méthodes ont permis de mettre en évidence un comportement universel pour les coefficients de couplage électrocinétique en les exprimant à l'aide d'une longueur d'échelle [75, 76] précédemment introduite par Johnson *et al.* [77]. Pour autant, ces méthodes ne prennent pas en compte les phénomènes osmotiques sous gradient de concentration. De plus, il est difficile d'incorporer dans ces approches des informations sur les milieux que l'on souhaite étudier en construisant des échantillons numériques. Ces échantillons, dans le cas des argiles, sont d'autant plus difficile à construire du fait du manque d'informations sur la morphologie réelle des argiles à l'échelle du nanomètre.

1.4 | Modèles à réseaux de pores

Concernant l'étude des milieux poreux, les modèles à réseaux de pores (en anglais Pore Network Models, PNM) constituent une approche multi-échelle souple, largement utilisée dans le domaine de la pétrophysique, qui peuvent nous permettre de s'affranchir de la morphologie réelle des matériaux. Les modèles à réseaux de pores consistent à représenter la porosité des milieux poreux par des réseaux de pores interconnectés par des canaux qui régulent les écoulements. Les coefficients de transport sont calculés en

imposant la conservation des flux totaux entrants dans les pores lorsque des gradients suffisamment faibles sont appliqués à l'échantillon pour se placer dans le régime de la réponse linéaire. Dans ce régime, les flux globaux qui traversent l'échantillon de part en part à l'état stationnaire sont proportionnels aux gradients les ayant induits. Ce type de modèle donne lieu à plusieurs approximations : on néglige la résistance au transport des pores par rapport à celle des canaux, les effets qui peuvent survenir aux interfaces entre les pores et les canaux sont négligés, et la géométrie des canaux est simplifiée (cylindres, plans parallèles...). Ces modèles sont donc particulièrement souples et permettent de décrire divers phénomènes physiques au sein de milieux complexes.

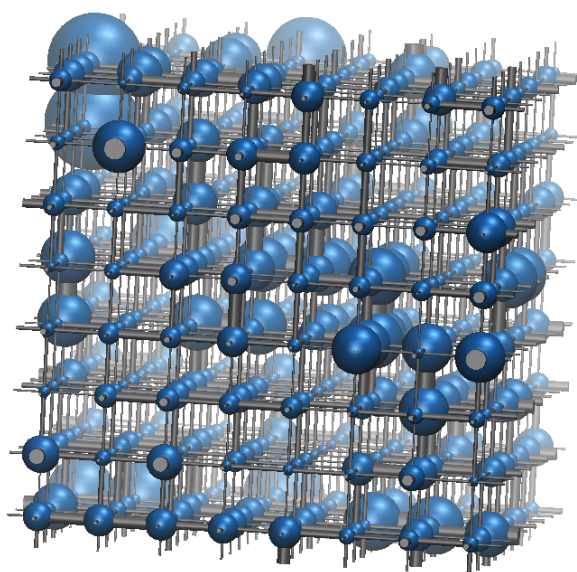


FIGURE 1.7 | Représentation schématique d'un réseau de pores. Les sphères en bleu indiquent les pores connectés par les cylindres gris qui indiquent les canaux. Ce schéma correspond à un réseau issu de l'approche stochastique où l'on réalise des calculs sur un grand nombre de réseaux comme celui-ci afin de faire des moyennes.

À l'origine, ces modèles ont été introduits en 1956 par Irving Fatt pour étudier les écoulements multiphasiques dans le cadre de l'extraction de pétrole dans les grès [78]. Depuis, les modèles à réseaux de pores ont été développés pour étudier un grand nombre de phénomènes : capillarité et transport multiphasique en milieu poreux [79–83], évolution de la porosité et influence sur les propriétés pétrophysiques due à l'accumulation et à la dissémination de particules [84], combustion de gaz en milieu poreux [85], dissolution et précipitation de minéraux dans le cadre du stockage de CO_2 [86] et processus d'adsorption et de réaction en milieu poreux [87, 88]. Récemment, Varloteaux *et al.* [89, 90] utilisaient le PNM pour étudier le transport réactif.

Les quantités centrales à la base de ces modèles sont les caractéristiques des éléments (pores, canaux) qui constituent les réseaux et peuvent être déterminées par l'analyse d'images (approche déterministe [91]) ou par l'utilisation de données expérimentales

(approche stochastique [92]) telles que la distribution de tailles des pores. L'approche déterministe permet de prédire les coefficients de transport dans des conditions réalistes, mais les techniques d'imagerie (microtomographie, faisceaux d'ions localisés, diffusion de neutrons...) ne permettent pas d'accéder à la structure réelle des argiles à l'échelle du pore. De plus, ce type d'approche ne règle pas totalement le problème de la représentativité des échantillons numériques ainsi construits.

1.5 | Objectifs et plan de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont de développer une méthode numérique capable de prendre en compte tous les couplages à l'œuvre dans les mécanismes de transport, diffusifs et advectifs, des ions au travers des milieux poreux chargés. L'idée est de faire le lien entre les propriétés de transport à diverses échelles en partant des propriétés à l'échelle du pore pour remonter à celle de l'échantillon. Ce modèle doit permettre de construire un échantillon numérique possédant les mêmes caractéristiques que l'argile du Callovo-Oxfordien afin de pouvoir prédire des propriétés difficilement accessibles par les expérimentateurs.

Pour ce faire, j'ai donc développé un modèle à réseau de pores capable de prendre en compte les phénomènes de transport électrocinétiques à l'échelle du pore afin de résoudre le transport des ions et du solvant à l'échelle de l'échantillon sous l'effet de gradients de pression, concentration en sel et potentiel électrostatique. Une procédure d'ajustement des paramètres du modèle a été mise en place pour la construction d'échantillons numériques représentatifs.

Le chapitre (2) est dédié au calcul des coefficients de transport électrocinétique en fonction des caractéristiques des canaux. Les coefficients de transport des canaux sont les quantités nécessaires à l'élaboration d'un modèle à réseaux de pores. Les canaux sont modélisés par des cylindres dotés d'une densité surfacique de charge négative. Les coefficients de transport sont calculés en résolvant le modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP) de manière analytique lorsque l'état stationnaire est atteint. Cette solution approchée n'est valable que pour de faibles valeurs du potentiel électrostatique, son domaine de validité sera déterminé précisément en utilisant l'algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics. Cet algorithme est validé par comparaison avec une solution analytique exacte du modèle PNP valable à fort potentiel, mais lorsque seul les contre-ions sont présents dans le fluide.

Le chapitre (3) présente en détail la méthode d'homogénéisation numérique développée dans ce travail, notamment l'incorporation des phénomènes électrocinétiques couplés. Ce travail a été l'occasion d'implémenter un code spécifique qui comprend le calcul des coefficients de transport électrocinétiques pour des réseaux quelconques ainsi que la génération aléatoire de réseaux selon des distributions de paramètres (taille, densité surfacique de

charge...). Cette méthode permet d'étudier l'influence des couplages électrocinétiques à l'échelle du canal sur les coefficients de transport à l'échelle de l'échantillon.

Le chapitre (4) montre comment cette approche par réseaux de pores peut être utilisée pour construire un échantillon numérique équivalent à un échantillon réel d'argile extrait du Callovo-Oxfordien. Les réseaux de pores sélectionnés pour leur représentativité possèdent les mêmes caractéristiques (perméabilité, coefficients de diffusion effectifs...) que celles obtenues expérimentalement. Ces réseaux ont été construits à partir de la distribution de tailles de pores fournie par l'Andra. Cet échantillon numérique est utilisé pour simuler des expériences comme le colmatage et la désaturation.

Enfin, une conclusion générale 4.4 est présente pour faire le bilan de ce qu'apportent les modèles à réseaux de pores à l'étude du transport des ions dans les argiles ainsi que les perspectives que peut offrir ce type d'approche.

Transport électrocinétique à l'échelle du canal

Sommaire

2.1	Modèle de Poisson-Nernst-Planck	21
2.2	Solutions analytiques du modèle de Poisson-Nernst-Planck en géométrie cylindrique	25
2.2.1	Solution approchée à faible potentiel	26
2.2.2	Solution exacte dans le cas sans sel ajouté	29
2.2.3	Limitations du modèle de PNP	30
2.3	Algorithme Lattice-Boltzmann Electrokinetics	31
2.3.1	Algorithme de Lattice-Boltzmann	32
2.3.2	Lattice-Boltzmann Electrokinetics	39
2.4	Mise en oeuvre des simulations LBE	44
2.4.1	Répartition de la charge dans le solide	45
2.4.2	Concentration en sel et pas du réseau	47
2.5	Validation de l'algorithme LBE	49
2.6	Domaine de validité de la solution approchée	50
2.7	Coefficients de transport du canal cylindrique	51
2.7.1	Effet d'un gradient de pression	51
2.7.2	Effet d'un gradient de potentiel	52
2.7.3	Effet d'un gradient de concentration en sel	53
2.8	Canal connectant deux pores	57
2.8.1	Équilibre de Donnan	57
2.8.2	Matrice de transport à l'échelle du canal	59
2.9	Conclusion	61

Dans ce chapitre le transport électrocinétique dans un canal cylindrique chargé électriquement en surface est traité en détail. Le canal est un cylindre considéré comme infini et rempli d'un électrolyte binaire dilué dans un solvant (solution aqueuse de sel). Les coefficients de la matrice de transfert du canal traduisent les réponses en régime linéaire (donc à bas nombre de Reynolds) du système à des perturbations : gradient de pression, de concentration en sel et de potentiel électrostatique. Ce système est décrit par le modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP) que nous rappellerons en premier lieu au paragraphe (2.1) pour un milieu poreux chargé quelconque. La résolution analytique des équations du modèle PNP n'est possible que dans deux cas : dans le cas sans sel ajouté (où seuls les contre-ions sont présents dans le système) et dans le cas à faible potentiel électrostatique qui permet de la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann (PB). La première solution, dans le cas sans sel ajouté, est exacte et est utilisée dans ce travail afin de valider l'algorithme Lattice-Boltzmann Electrokinetics (LBE), et ce, même à fort potentiel. Ensuite, l'algorithme LBE, qui fournit une solution numérique exacte, est utilisé comme référence pour déterminer le domaine de validité de la solution analytique approchée en fonction des paramètres du système (concentration en sel, rayon et densité surfacique de charge). Les solutions analytiques des équations de Poisson-Nernst-Planck dans ces deux cas limites sont présentées au paragraphe (2.2). Dans le paragraphe (2.3) je décris en détail l'algorithme LBE. Les conditions utilisées pour simuler le transport électrocinétique à l'aide de cet algorithme sont détaillées dans le paragraphe (2.4). L'étape de validation de ce schéma numérique est présentée dans le paragraphe (2.5). J'ai étendu cette méthode pour pouvoir simuler des flux de solvant sous l'influence d'un gradient de concentration en sel. Ainsi, tous les coefficients de transport électrocinétiques peuvent être déterminés par cette méthode. Ces derniers sont présentés en détail dans le paragraphe (2.7). Une fois la méthode LBE établie comme une référence, je précise dans le paragraphe (2.6) le domaine de validité de la solution approchée de PNP qui permet de calculer la matrice de transport à l'échelle du canal en présence de sel ajouté. Enfin, dans un réseau de pores, un canal est placé entre deux pores qu'il connecte, chacun avec ses propres caractéristiques (concentration en sel et potentiel électrique). J'explicité dans le paragraphe (2.8) la relation existant entre la concentration en sel au sein du canal et dans les pores.

2.1 | Modèle de Poisson-Nernst-Planck

Dans ce paragraphe, je décris la dynamique d'espèces chimiques diluées dans un solvant saturant la porosité accessible d'un milieu poreux chargé. Le système, initialement à l'équilibre, peut être perturbé par un gradient de pression, un champ électrique ou encore une différence de concentration en sel. Ce type de problème a été beaucoup étudié dans la littérature et généralement abordé en utilisant les équations dites de Poisson-Nernst-Planck [43–47]. Les hypothèses de ce modèle sont résumées ci dessous.

Le fluide dans son ensemble est symboliquement noté Ω et son bord $\partial\Omega$. Le bord de la phase fluide constitue ainsi l'interface entre le fluide et le solide (on ne considère pas ici le cas insaturé, c'est-à-dire avec une phase gazeuse). Dans la suite le vecteur $\mathbf{r}$ (les vecteurs sont notés en gras) indique la position dans le fluide selon les directions x , y et z . t représente le temps. Le système étudié est donc composé de deux phases :

- une phase solide immobile qui représente un matériau poreux dont la porosité est saturée par la phase liquide. Ce matériau possède une charge structurale provenant des défauts du solide. De plus, lorsque la phase solide est mise en contact avec un électrolyte, des charges électriques supplémentaires peuvent apparaître à cause de la dissociation des sites en surface. Cette charge électrique est écrantée par une partie des contre-ions présents dans la phase liquide qui est adsorbée à l'interface $\partial\Omega$. Ces contre-ions forment la couche de Stern dans le modèle de la double couche électrique. On néglige les phénomènes de sorption ou même de diffusion qui peuvent survenir au niveau de cette couche et les ions adsorbés à la surface sont supposés immobiles. Par conséquent, la couche de Stern est fixe et constitue l'interface fluide-solide. Dans ces conditions, le matériau possède une densité surfacique de charge effective $\sigma(\mathbf{r})$ ($e \text{ nm}^{-2}$ avec e la charge élémentaire) définie uniquement à l'interface. Elle ne varie pas au cours du temps car la composition de l'interface est supposée ne pas évoluer.
- une phase liquide qui représente un électrolyte composé d'espèces chimiques totalement dissociées dans un solvant continu ayant une permittivité diélectrique $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ constante, où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative du solvant. Le fluide est à température T et viscosité η constantes. Il y a dans la phase fluide $n + 1$ espèces de densité $\rho_k(\mathbf{r} \in \Omega, t)$ avec $k \in \{s; 1, \dots, n\}$. Le solvant est indiqué avec l'indice s . Les n espèces indiquées par les indices allant de 1 à n sont considérées comme des particules ponctuelles de charge $z_k e$ où z_k est la valence de l'espèce k et e la charge élémentaire. Précisons qu'aucune réaction chimique n'a lieu dans le système. Dans le modèle de la double couche, la couche diffuse est la région du fluide où les contre-ions sont en excès afin d'écranter la densité surfacique de charge. Le modèle de Poisson-Nernst-Planck fait intervenir un solvant continu avec des charges ponctuelles : les effets de taille des composants sont donc négligés. Ainsi, les effets stériques ne sont pas pris en compte dans le modèle de la même manière

que la déformation des molécules d'eau sous l'effet des interactions électrostatiques (électrostriction) est négligée.

Pour le solvant et les ions présents dans le système on peut écrire l'équation de conservation locale des densités ρ_k d'espèces k

$$\partial_t \rho_k(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}_k(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1)$$

où $\mathbf{j}_k(\mathbf{r}, t)$ sont les flux d'espèces. Le symbole ∇ représente le vecteur dérivé $(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$ et le produit scalaire entre ce symbole et un vecteur représente la divergence de ce vecteur. Au vu de l'absence de réactions chimiques il n'y a pas de terme source dans cette équation de conservation. Les flux d'ions sont exprimés comme étant la somme d'un terme advectif $\rho_k \mathbf{v}$ et d'un terme de diffusion-migration $-D_k \rho_k \nabla \beta \mu_k(\mathbf{r}, t)$, avec D_k les coefficients de diffusion moléculaires des ions et $\beta = 1/k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. Les potentiels électrochimiques locaux μ_k s'expriment comme la somme d'un terme chimique et d'un terme électrostatique :

$$\beta \mu_k(\mathbf{r}, t) = \ln \left(\gamma_k \frac{\rho_k(\mathbf{r}, t)}{\rho_\infty} \right) + z_k (\psi(\mathbf{r}, t) - \psi_\infty) \quad (2.2)$$

où ψ représente le potentiel électrostatique adimensionné ($\psi = \beta e \psi'$ avec ψ' le potentiel électrique local en volt), ψ_∞ et ρ_∞ sont respectivement un potentiel de référence et une concentration de référence. γ_k est le coefficient d'activité de l'espèce k . Dans le cas d'une solution ionique idéale on pose $\gamma_k = 1$. Cela suppose que les interactions entre les ions sont identiques quelles que soient les espèces mises en jeu. On peut maintenant réécrire l'équation de conservation (2.1) pour les ions sous la forme de l'équation dite de Nernst-Planck :

$$\partial_t \rho_k + \nabla \cdot [\rho_k \mathbf{v} - D_k \rho_k \nabla \ln \rho_k - z_k D_k \rho_k \nabla \psi] = 0, \quad (2.3)$$

où les dépendances en temps et en espace ont été omises dans un souci de clarté. Sauf confusion possible, la dépendance $(\mathbf{r}, t)$ n'est plus précisée dans la suite. La vitesse $\mathbf{v}$ du fluide vérifie quant à elle l'équation de Navier-Stokes :

$$\partial_t (\rho_s \mathbf{v}) + \rho_s (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F}^{\text{int}} + \mathbf{F}^{\text{ext}}, \quad (2.4)$$

avec η la viscosité du fluide qui est constante et $\Delta = \nabla \cdot \nabla$ l'opérateur laplacien. En régime laminaire on peut négliger le terme advectif $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ de cette équation. La vitesse du fluide satisfait aussi la condition d'incompressibilité $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Les forces volumiques extérieures appliquées au système sont regroupées dans le terme $\mathbf{F}^{\text{ext}}$. C'est par ce biais que le gradient de pression $-\nabla P$ sera imposé au système. Cette force volumique peut être vue comme une variation macroscopique du potentiel chimique du solvant. Ici nous

négligerons l'effet de la gravité sur le fluide. À l'équilibre, la force que les solutés exercent sur le fluide dans son ensemble est nulle, selon l'équation de Gibbs-Duhem à température et pression constante on a

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \nabla \mu_k = \mathbf{0} . \quad (2.5)$$

Hors équilibre, la force volumique interne $\mathbf{F}^{\text{int}}$ que les solutés exercent sur le fluide est évaluée de la manière suivante :

$$\mathbf{F}^{\text{int}} = - \sum_{k=1}^n \rho_k \nabla \mu_k . \quad (2.6)$$

Ces forces représentent le couplage entre la dynamique des ions et celle du solvant. C'est donc par cette force que la mise en mouvement du fluide intervient sous l'effet d'un champ électrique (électro-osmose) ou d'une différence de concentration en sel (osmose).

Afin d'exprimer la réponse à un champ électrique extérieur $\mathbf{E} = -\nabla V$ avec le potentiel électrique V qui ne varie pas localement mais macroscopiquement, il est utile de diviser le potentiel électrique ψ en deux parties, $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}, t) + V$ où φ est le potentiel local qui vérifie l'équation de Poisson :

$$\Delta \varphi = -4\pi l_B \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

avec la longueur de Bjerrum $l_B = \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon}$, ϵ la permittivité diélectrique du fluide et la concentration en charges

$$\rho_{\text{el}} = \sum_{k=1}^n z_k \rho_k . \quad (2.8)$$

L'électroneutralité du système dans son ensemble s'écrit

$$\langle \rho_{\text{el}} \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle \rho_{\text{el}} \rangle|_{\Omega} + \langle \rho_{\text{el}} \rangle|_{\partial\Omega} = 0 \quad (2.9)$$

où $\langle \cdot \rangle = \frac{1}{\vartheta} \int_{\Omega} \cdot \, d\Omega$ représente la moyenne réalisée sur tout l'ensemble de la phase fluide et ϑ le volume de la phase liquide. L'électroneutralité fournit une condition au bord pour le potentiel électrostatique. La concentration en charges moyenne $\langle \rho_{\text{el}} \rangle|_{\partial\Omega}$ à l'interface s'écrit

$$\langle \rho_{\text{el}} \rangle|_{\partial\Omega} = \frac{1}{\vartheta} \int_{\partial\Omega} \sigma \, d\Omega . \quad (2.10)$$

De la même manière, on a pour la concentration moyenne de charges en solution qui compensent celles de la phase solide

$$\langle \rho_c \rangle = \frac{1}{\vartheta} \int_{\Omega} \rho_{el} d\Omega . \quad (2.11)$$

En réécrivant la condition d'électroneutralité (2.9) avec la loi de Poisson (2.7) on a

$$\frac{1}{4\pi l_B \vartheta} \int_{\Omega} \nabla \cdot \nabla \varphi d\Omega = \frac{1}{\vartheta} \int_{\partial\Omega} \sigma d\Omega \quad (2.12)$$

$$\int_{\partial\Omega} \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} d\Omega = \int_{\partial\Omega} 4\pi l_B \sigma d\Omega \quad (2.13)$$

en utilisant le théorème de Green-Ostrogradski. Localement, on a la condition au bord

$$\nabla \varphi|_{\partial\Omega} \cdot \mathbf{n} = 4\pi l_B \sigma \quad (2.14)$$

pour le potentiel électrique. Le vecteur unitaire $\mathbf{n}$ est perpendiculaire à la surface et dirigé du fluide vers le solide. On prend cette condition de Neumann au lieu de l'habituelle condition de Dirichlet $\varphi|_{\partial\Omega} = \varphi_0$ (voir par exemple [48–50]). Cette condition est plus réaliste que celle qui suppose le potentiel fixé car elle tient compte de la composition chimique de la phase solide. De plus, il est très difficile de déterminer expérimentalement un potentiel de surface dans des milieux poreux.

À l'équilibre, le potentiel électrochimique (2.2) des espèces est constant. Dans ce cas, les ions suivent la distribution de Boltzmann

$$\rho_k = \rho_{\text{ref}} e^{-z_k \varphi} \quad (2.15)$$

où ρ_{ref} est une concentration de référence définie lorsque le potentiel électrostatique est nul. Il est important de noter que l'on peut définir cette concentration même si l'électroneutralité n'est pas satisfaite localement dans le système. Cet équilibre sera perturbé par des gradients macroscopiques tels que le gradient de concentration en sel $\nabla C = \nabla \ln \rho_{\text{sel}}$, le champ électrique ∇V et le gradient de pression macroscopique ∇P . Ce dernier n'agira sur les ions que par le biais de l'advection. À partir du second chapitre, la pression P , la partie idéale du potentiel chimique C et le potentiel électrique V seront des variables définies au niveau des pores.

Dans la suite, on prend une densité surfacique de charge négative et pour le fluide un électrolyte binaire ($n=2$), symétrique et monovalent ($z_+ = -z_- = 1$). Ainsi les anions (de densité ρ_-) dans le fluide ne proviennent que du sel ajouté dans le système. On a donc $\langle \rho_- \rangle = \rho_{\text{sel}}$ avec ρ_{sel} la concentration en sel ajouté. Les cations (de densité ρ_+) proviennent en partie de la dissociation du sel ajouté mais aussi de la compensation de la densité surfacique de charge σ afin de maintenir l'électroneutralité du système dans son ensemble.

On a donc $\langle \rho_+ \rangle = \rho_{\text{sel}} + \langle \rho_c \rangle$ avec ρ_c la concentration locale en contre-ions. On fixe pour la suite $\rho_{\text{ref}} = \frac{1}{2} \langle \rho_+ + \rho_- \rangle$. Dans ce cas, la distribution de Boltzmann (2.15) associée à l'équation de Poisson (2.7) nous donne l'équation de Poisson-Boltzmann (PB)

$$\nabla^2 \varphi = -\kappa^2 \sinh \varphi \quad (2.16)$$

où l'on a introduit la longueur de Debye κ^{-1} telle que $\kappa^2 = 8\pi l_B \rho_{\text{ref}}$.

Le système que l'on résout et qui constitue les équations dites de Poisson-Nernst-Planck est résumé ici :

$$\partial_t(\rho_s \mathbf{v}) = \eta \Delta \mathbf{v} - \nabla P - k_B T (\rho_+ + \rho_-) \nabla C - k_B T (\rho_+ - \rho_-) \nabla V, \quad (2.17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2.18)$$

$$\partial_t \rho_{\pm} + \nabla \cdot [\rho_{\pm} \mathbf{v} - D_{\pm} \rho_{\pm} \nabla (\ln \rho_{\pm} + C) \mp D_{\pm} \rho_{\pm} \nabla (\varphi + V)] = 0, \quad (2.19)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\kappa^2 \sinh \varphi, \quad (2.20)$$

avec les conditions au bord

$$\mathbf{v}|_{\partial\Omega} = \mathbf{0}, \quad (2.21)$$

$$\nabla \varphi|_{\partial\Omega} \cdot \mathbf{n} = 4\pi l_B \sigma. \quad (2.22)$$

Dans la suite on considère un canal cylindrique infini. Les gradients macroscopiques ∇P , ∇C et ∇V sont imposés uniquement le long du canal, selon l'axe z . L'invariance par translation selon z implique que les profils de potentiel électrostatique, concentrations et vitesses ne varient que radialement (selon l'axe r).

2.2 | Solutions analytiques du modèle de Poisson-Nernst-Planck en géométrie cylindrique

Dans ce paragraphe je présente les deux solutions analytiques du modèle PNP à l'état stationnaire lorsque des gradients sont imposés le long d'un canal cylindrique. Les équations du modèle PNP sont aussi solubles en géométrie plane (voir l'annexe A). Le canal, présenté par la figure 2.1 est un cylindre de rayon R , de longueur L avec $L \gg R$. On

néglige donc les effets de bord en entrée et en sortie du canal. Le cylindre est uniformément chargé avec une densité surfacique de charge σ qui ne dépend pas du temps.

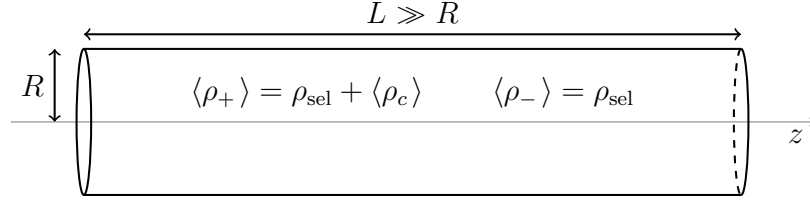


FIGURE 2.1 | Canal cylindrique infini au sein duquel les cations viennent à la fois du sel ajouté et des contre-ions en excès qui compensent la densité surfacique de charge du canal. Les anions ne viennent que du sel ajouté dans le canal.

L'écriture des flux de solvant et d'ions, J_s et $J_{\pm}$ à l'état stationnaire, sous la forme matricielle

$$\begin{bmatrix} J_s \\ J_+ \\ J_- \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} K_s^P & K_s^C & K_s^V \\ K_+^P & K_+^C & K_+^V \\ K_-^P & K_-^C & K_-^V \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla_z P \\ \nabla_z C \\ \nabla_z V \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

permet de définir les conductances K utilisées dans cette partie. ∇_z représente une variation macroscopique longitudinale. Les densités de flux d'espèces

$$j_s = \rho_s v_z \quad \text{et} \quad j_{\pm} = \rho_{\pm} v_z - D_{\pm} \rho_{\pm} \nabla_z C \mp D_{\pm} \rho_{\pm} \nabla_z V \quad (2.24)$$

permettent à l'aide des profils calculés ici d'exprimer les flux sous forme intégrale :

$$J_k^{\gamma} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R j_k^{\gamma} 2\pi r \, dr \quad (2.25)$$

avec l'indice $k \in (s, \pm)$ pour indiquer l'espèce et l'exposant $\gamma \in (P, C, V)$ le gradient macroscopique correspondant.

2.2.1 | Solution approchée à faible potentiel

Profils de potentiel, de concentrations et de vitesses

Lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée pour écranter les interactions électrostatiques entre les ions ou que la densité surfacique de charge est suffisamment faible, la différence de potentiel entre la paroi du canal et le centre devient petite devant $k_B T$ ($\varphi \ll 1$). Dans ce cas le membre de droite de l'équation de PB (2.16) peut être linéarisé, ce qui correspond à l'approximation de Debye-Hückel. L'équation de PB linéarisée dans la

géométrie cylindrique peut être résolue analytiquement et s'écrit

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial_r(r \partial_r \varphi)}{r} = \kappa^2 \varphi . \quad (2.26)$$

Le profil de potentiel solution de cette équation, qui respecte la condition (2.14) au bord $\partial_r \varphi|_R = 4\pi l_B \sigma$, ainsi qu'une condition supplémentaire liée à la symétrie cylindrique $\partial_r \varphi|_{r=0} = 0$, s'écrit alors

$$\varphi(r) = \frac{4\pi l_B \sigma}{\kappa} \frac{I_0(\kappa r)}{I_1(\kappa R)} \quad (2.27)$$

avec les fonctions de Bessel modifiées de première espèce

$$I_n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!(m+n)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m+n}, \quad \forall x \in \mathbb{R} . \quad (2.28)$$

Les profils de concentrations ioniques s'écrivent ainsi

$$\rho_{\pm}(r) = \frac{\kappa^2}{8\pi l_B} \left(1 \mp \frac{4\pi \sigma l_B}{\kappa} \frac{I_0(\kappa r)}{I_1(\kappa R)} \right) . \quad (2.29)$$

À l'état stationnaire la vitesse du fluide satisfait l'équation de Stokes

$$\eta \Delta v_z = \nabla_z P + k_B T (\rho_+ + \rho_-) \nabla_z C + k_B T (\rho_+ - \rho_-) \nabla_z V . \quad (2.30)$$

Nous imposons la condition de non glissement $\mathbf{v}|_R = 0$ au bord. Avec cette condition on trouve les vitesses du fluide sous l'influence d'un gradient de pression, de concentration en sel et de potentiel électrique :

— la vitesse de Poiseuille

$$v_z^P(r) = -\frac{R^2}{4\eta} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \nabla_z P , \quad (2.31)$$

— la vitesse osmotique

$$v_z^C(r) = -\frac{\kappa^2 R^2}{16\pi \eta l_B} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \nabla_z C , \quad (2.32)$$

— la vitesse électro-osmotique

$$v_z^V(r) = -\frac{\sigma e}{\kappa \eta} \left(\frac{I_0(\kappa r) - I_0(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} \right) \nabla_z V . \quad (2.33)$$

Calcul des coefficients de transport

Le calcul des coefficients de la matrice de transport est maintenant possible à l'échelle du canal en intégrant les flux des différentes espèces selon (2.25). En effet, dans le régime linéaire ces flux sont proportionnels aux gradients appliqués via les coefficients de transport K définis par (2.23). En présence d'un gradient de pression on trouve pour le solvant la perméabilité usuelle

$$K_s^P = \frac{\rho_s R^2}{8\eta} , \quad (2.34)$$

tandis que pour les ions on a

$$K_{\pm}^P = \frac{\kappa^2 R^2}{64\pi\eta l_B} \mp \frac{\sigma}{2\eta\kappa} \frac{I_2(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} . \quad (2.35)$$

Ce coefficient correspond à l'advection des ions sous l'effet d'un gradient de pression. En présence d'un gradient de concentration, un flux de solvant apparaît, le coefficient correspondant à l'osmose s'écrit

$$K_s^C = \frac{\rho_s \kappa^2 R^2}{32\pi\eta l_B} = \frac{\kappa^2}{4\pi l_B} K_s^P . \quad (2.36)$$

Ce coefficient est proportionnel à la perméabilité du canal (2.34) via la concentration de référence. Les flux d'ions se scindent en deux contributions : une contribution diffusive indiquée à l'aide de l'exposant d et une contribution osmotique (advection) indiquée par l'exposant co telles que $K_{\pm}^C = K_{\pm}^d + K_{\pm}^{co}$ avec

$$K_{\pm}^d = \langle \rho_{\pm} \rangle \beta D_{\pm} \quad (2.37)$$

$$K_{\pm}^{co} = \frac{\kappa^2}{4\pi l_B} \left[\frac{\kappa^2 R^2}{64\pi\eta l_B} \mp \frac{\sigma}{2\eta\kappa} \frac{I_2(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} \right] = \frac{\kappa^2}{4\pi l_B} K_{\pm}^P . \quad (2.38)$$

Enfin, en présence d'un champ électrique, le flux électro-osmotique de solvant apparaît,

$$K_s^V = K_s^{eo} = -\frac{\rho_s e \sigma}{\eta \kappa} \frac{I_2(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} \quad (2.39)$$

avec eo l'exposant indiquant les quantités relatives à l'électro-osmose. Les flux d'ions sont scindés en deux contributions : la contribution advective, ici l'électro-osmose, et la contribution de Nernst-Einstein NE telles que $K_{\pm}^V = K_{\pm}^{NE} + K_{\pm}^{eo}$ avec

$$K_{\pm}^{NE} = \langle \rho_{\pm} \rangle D_{\pm} \beta e \quad \text{et} \quad K_{\pm}^{eo} = \pm \frac{e \sigma^2}{2\eta} - \left[\frac{e \sigma \kappa}{8\pi\eta l_B} \pm \frac{e \sigma^2}{2\eta} \frac{I_0(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} \right] \frac{I_2(\kappa R)}{I_1(\kappa R)} . \quad (2.40)$$

L'ensemble des résultats de ce paragraphe découlent de l'hypothèse de linéarisation associée à la condition de faible potentiel. Les résultats ainsi obtenus ne sont valables que dans certaines gammes de concentration en sel, charges de surface et rayon de canal. Nous pourrions préciser ces conditions dans la suite grâce aux simulations numériques, une fois ces dernières validées à fort potentiel grâce à la solution exacte.

2.2.2 | Solution exacte dans le cas sans sel ajouté

Lorsque la concentration en sel est nulle, seuls les contre-ions sont présents et l'équation de PB (2.16) devient $\nabla^2 \phi = -\frac{e\rho_{ref}}{\epsilon} e^{-\phi}$, qui a pour solution exacte

$$\phi(r) = 2 \ln(1 - \alpha^2 r^2) . \quad (2.41)$$

Le profil de contre-ions correspondant à ce potentiel s'écrit dans ce cas

$$\rho_+(r) = \frac{2\alpha^2}{\pi l_B} \frac{1}{(1 - \alpha^2 r^2)^2} , \quad (2.42)$$

avec α^{-1} l'analogie de la longueur d'écrantage de Debye qui se déduit de la condition d'électroneutralité (2.12) pour finalement satisfaire la relation suivante :

$$\alpha^2 R^2 = \frac{\pi R |\sigma| l_B}{1 + \pi R |\sigma| l_B} . \quad (2.43)$$

Sur la figure (2.2) on peut comparer ce profil de concentration en cations qui est exact avec le profil de cations (2.29) calculé en fixant $\rho_{sel} = 0$. On peut ainsi constater l'erreur faite sur les profils de concentration due à la linéarisation de PB : au centre du canal, la concentration en cations est surestimée, tandis qu'au bord, le profil approché sous-estime la concentration en contre-ions. Le profil issu de la solution linéarisée est plus plat que le celui issu de PB non linéaire. Dans le cas sans sel ajouté, sous l'action d'un gradient de pression, le flux de solvant reste inchangé, tandis que pour les contre-ions on a

$$K_+^P = \frac{1}{2\pi\eta l_B} \left[1 + \frac{\ln(1 - \alpha^2 R^2)}{\alpha^2 R^2} \right] . \quad (2.44)$$

En présence d'un champ électrique la vitesse électro-osmotique devient

$$v_z^V(r) = -\frac{e}{2\pi\eta l_B} \ln\left(\frac{1 - \alpha^2 r^2}{1 - \alpha^2 R^2}\right) \nabla_z V . \quad (2.45)$$

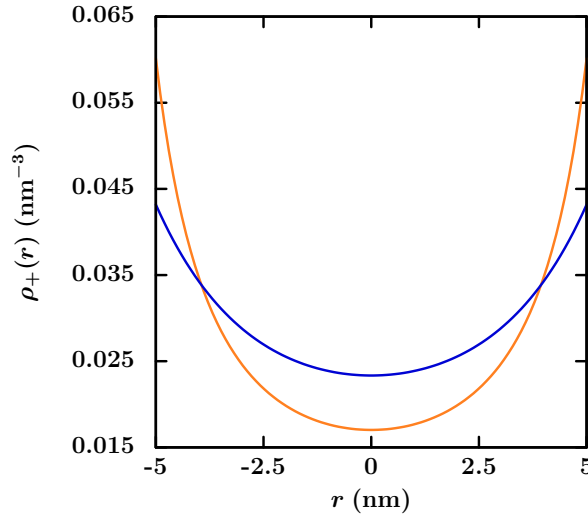


FIGURE 2.2 | Profils de concentration des cations lorsque la concentration en sel est nulle au sein du canal, pour un rayon $R = 5$ nm et une densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e \text{ nm}^{-2}$. La courbe orange correspond au profil exact (2.42) tandis que la courbe bleue correspond au profil de concentration dans l'approximation de PB linéarisée (2.29) calculé en fixant $\rho_{\text{sel}} = 0$.

Le coefficient électro-osmotique est maintenant, pour le solvant

$$K_s^V = K_s^{\text{eo}} = \frac{e\rho_s}{2\pi\eta l_B} \left[1 + \frac{\ln(1 - \alpha^2 R^2)}{\alpha^2 R^2} \right], \quad (2.46)$$

alors que pour les cations on a

$$K_+^{\text{eo}} = \frac{e}{\pi^2 R^2 \eta l_B^2} \left[\frac{\alpha^2 R^2}{1 - \alpha^2 R^2} + \ln(1 - \alpha^2 R^2) \right]. \quad (2.47)$$

Ces résultats exacts dans ce cas particulier nous permettent maintenant de valider l'algorithme de simulation numérique LBE, y compris hors du régime de validité de l'approximation de linéarisation de PB.

2.2.3 | Limitations du modèle de PNP

Le modèle de Poisson-Nernst-Planck fournit une description simple de la dynamique d'un électrolyte au sein d'un milieu poreux. Il permet de calculer analytiquement les coefficients de transport en géométrie cylindrique dans les cas sans sel ajouté ou à faible potentiel. Néanmoins, ce modèle découle de certaines hypothèses qui limitent son application.

D'abord, on suppose que l'électrolyte est composé d'espèces faiblement concentrées, de telle sorte que l'idéalité de la solution soit maintenue. De fait, les effets dus à la taille

des ions sont négligés bien qu'ils pourraient avoir une influence sur les interactions entre les différentes espèces. Les effets de volume exclu qui peuvent avoir lieu à l'interface à cause du confinement des contre-ions ne sont pas pris en compte. Le modèle PNP est un modèle de champ moyen où les corrélations ioniques sont négligées [93–95]

De plus, le solvant est traité comme un milieu continu et homogène. La polarisation des molécules d'eau ou encore la solvatation des espèces en solution ne sauraient donc être décrites par un tel modèle. Pour des canaux de taille nanométrique, le confinement du fluide est tel que la structure du solvant devrait être calculée explicitement. Dans de tel cas les caractéristiques du solvant comme la viscosité ou la permittivité sont fortement influencées par les interactions moléculaires entre le solvant et les parois du canal. Certaines approches récentes permettraient de dépasser ces limitations, par exemple : l'approximation sphérique moyenne [96, 97], la théorie de la mesure fondamentale [98]. Décrire l'électrolyte comme un mélange confiné peut aussi être un moyen de dépasser le modèle PNP [99–101]. De plus, pour des canaux nanométriques, la condition de non glissement au bord n'est plus valable [102–104].

Enfin, dans le cas d'intérêt pour les applications, c'est-à-dire en présence de sel ajouté, le modèle PNP ne possède de solution analytique que lorsque le potentiel électrique est suffisamment faible pour pouvoir linéariser l'équation de PB. Cette condition devient encore plus contraignante pour des ions multivalents. L'algorithme LBE présenté au paragraphe suivant fournit quant à lui une solution numérique exacte des équations de PNP non linéarisées.

2.3 | Algorithme Lattice-Boltzmann Electrokinetics

L'objectif de ce paragraphe est d'introduire la méthode utilisée pour simuler le transport électrocinétique au travers de canaux chargés. Cet algorithme est basé sur la méthode Lattice-Boltzmann (LB) développée à partir de la fin des années 1980 [65–67]. Cette méthode est souvent utilisée pour simuler la dynamique de fluides simples ou complexes à cause de sa souplesse et de sa rapidité d'exécution [105–109]. Historiquement, la méthode LB fut dérivée des méthodes Lattice-Gas qui faisaient évoluer sur un réseau la probabilité binaire de trouver une particule de gaz ayant une certaine vitesse à un endroit donné [110, 111]. Les liens entre la généralisation des méthodes Lattice-Gas et l'équation de Boltzmann ont été démontrés après le développement des premiers algorithmes LB [112, 113].

J'introduis dans cette partie l'algorithme LBE [68] en commençant par montrer les relations entre l'algorithme LB et l'équation de Boltzmann. Ainsi l'approche développée ici se veut plus pédagogique qu'historique. Après une description de la méthode LB rappelant ses concepts de base ainsi que sa dérivation, que ce soit par des arguments

heuristiques, ou par des démonstrations plus rigoureuses, j'expliquerai la façon dont sont traités les couplages entre la dynamique du solvant et celle des ions. Les premières tentatives d'implantation de tels couplages furent infructueuses à cause de l'apparition artificielle de flux d'ions aux interfaces [114, 115]. Pour remédier à ce problème, on utilise la méthode Link-Flux (LF) pour assurer la conservation des flux d'ions [68, 116]. Ceci permet d'éviter la création de flux d'ions au travers des interfaces lorsque l'équilibre est atteint. Ce n'est que très récemment qu'une solution uniquement basée sur l'algorithme de Lattice-Boltzmann a vu le jour [117]. Cet algorithme possède deux avantages qui peuvent être déterminants dans la simulation du transport électrocinétique en milieu poreux : l'étude de géométries complexes serait facilitée grâce au fait qu'un tel algorithme est entièrement parallélisable et que les conditions aux bords sont simples et aisément implémentables.

2.3.1 | Algorithme de Lattice-Boltzmann

Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann peut faire l'objet d'une démonstration rigoureuse du point de vue mathématique (et qui reste néanmoins basée sur des arguments physiques) [118]. Ici, je reprends seulement des arguments physiques exposés par exemple dans [119]. L'équation de Boltzmann trouve son origine dans la théorie cinétique des gaz où les systèmes physiques sont décrits à l'échelle microscopique comme des nuages de particules. Elle décrit l'évolution de la fonction de distribution à une particule $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ qui représente la densité de probabilité d'avoir une particule ayant la vitesse $\mathbf{c}$ au point $\mathbf{r}$ au temps t . La probabilité à un instant donné de trouver une particule entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ avec une vitesse comprise entre $\mathbf{c}$ et $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$ est donc naturellement $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{c}$. Dans ce cadre, c'est à partir des différents moments de cette fonction que nous pouvons calculer les grandeurs observables telles que la densité, la vitesse, l'énergie cinétique et le tenseur des contraintes :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} , \quad (2.48)$$

$$\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{c} f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} , \quad (2.49)$$

$$E_c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \int |\mathbf{c}|^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} , \quad (2.50)$$

$$\Pi_{ij}(\mathbf{r}, t) = \int (c_i - v_i)(c_j - v_j) f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} , \quad (2.51)$$

où la masse m d'une particule a déjà été fixée à 1. Ici, les indices i et j indiquent les directions x , y ou z de l'espace des positions. Les intégrales portent sur l'ensemble de l'espace des vitesses que peuvent prendre les particules, qui est une partie de l'espace des phases. D'autres quantités peuvent être exprimées en faisant appel aux moments d'ordres supérieurs de la fonction f comme le flux de chaleur, mais nous négligeons les variations de température dans cette étude. L'équation de Boltzmann peut être simplement retrouvée à partir d'arguments physiques simples. On commence par faire le bilan détaillé d'un élément de volume infinitésimal $d\mathbf{r}d\mathbf{c}$ de l'espace des phases. La variation au cours du temps du nombre de particule $\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ se trouvant dans ce volume d'espace des phases est donnée par

$$\partial_t \mathcal{N} = \partial_t f d\mathbf{r}d\mathbf{c} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t + dt) - \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)}{dt} . \quad (2.52)$$

Les collisions seront traitées dans un second temps comme un terme de source. Entre deux chocs, les particules sont simplement soumises à la mécanique classique. On peut donc écrire que $\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t + dt) = \mathcal{N}(\mathbf{r} - \mathbf{c}dt, \mathbf{c} - \mathbf{a}dt, t)$, avec $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$ l'accélération des particules soumises à une force extérieure $\mathbf{F}$. Ainsi l'équation précédente (2.52) s'écrit

$$\partial_t \mathcal{N} = \frac{\mathcal{N}(\mathbf{r} - \mathbf{c}dt, \mathbf{c} - \mathbf{a}dt, t) - \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)}{dt} \quad (2.53)$$

$$= (-\mathbf{c} \cdot \nabla f - \mathbf{a} \cdot \nabla_c f) d\mathbf{r} d\mathbf{c} . \quad (2.54)$$

avec ∇_c le vecteur dérivé $(\partial_{c_x}, \partial_{c_y}, \partial_{c_z})$ par rapport à la vitesse $\mathbf{c}$. On peut maintenant écrire une équation de conservation de la fonction de distribution à une particule dans l'espace des phases en incluant un terme source I_c prenant en compte les collisions. Si une particule appartenant à un élément de volume de l'espace des phases $d\mathbf{r}d\mathbf{c}$ entre en collision avec une particule issue d'un autre élément (c'est-à-dire ayant la même position mais avec une vitesse différente) elle voit sa vitesse modifiée et sort donc du volume $d\mathbf{r}d\mathbf{c}$. De la même manière, d'autres particules peuvent rentrer dans ce volume. Ainsi, le terme source est défini comme la différence entre le nombre de particules qui sortent de $d\mathbf{r}d\mathbf{c}$ et qui y rentrent par le biais des collisions. On peut maintenant écrire

$$\partial_t f + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \mathbf{a} \cdot \nabla_c f = I_c[f] \quad (2.55)$$

Les collisions sont décrites comme des processus élastiques impliquant simultanément la conservation de la masse et de l'énergie cinétique au cours des chocs, ce qui interdit la création de nouvelles particules par exemple. Pour expliciter cette contribution, nous devons faire une hypothèse supplémentaire dite de chaos moléculaire : les vitesses des

particules qui vont entrer en collision sont supposées décorréées, ce qui permet d'écrire la distribution à deux particules comme le produit de deux distributions à une particule. C'est ainsi que l'on introduit l'irréversibilité dans l'équation de Boltzmann (2.55). L'opérateur de collision de Boltzmann peut alors être écrit sous forme intégrale :

$$I_c[f] = \iint |\mathbf{c} - \mathbf{c}_\star| \Gamma(\Omega) [f(\mathbf{c}')f(\mathbf{c}'_\star) - f(\mathbf{c})f(\mathbf{c}_\star)] d\Omega d\mathbf{c}_\star . \quad (2.56)$$

Γ est la section différentielle de collision qui dépend de Ω , l'angle solide défini par les paramètres de collision. $\mathbf{c}'$ représente les vitesses de particules qui entrent dans $d\mathbf{c}$ suite à une collision avec une particule de vitesse $\mathbf{c}'_\star$. $\mathbf{c}_\star$ représente les vitesses des particules qui font sortir des particules de $d\mathbf{c}$ par collision. Les collisions impliquant trois particules ou plus sont négligées dans le cas de cet opérateur. Cette intégrale étant impossible à évaluer pour des systèmes réalistes, en pratique on utilise souvent le modèle phénoménologique Bhatnagar–Gross–Krook (BGK [120]) qui donne une forme simplifiée du terme de collision :

$$I_c[f] = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) - f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)}{\tau} , \quad (2.57)$$

avec τ un temps de relaxation globale du système vers l'équilibre local discuté ci-dessous. Dans ce modèle les collisions sont vues comme un processus irréversible permettant de ramener le système à l'équilibre. Contrairement à l'opérateur de collision de Boltzmann les collisions impliquant plus de deux particules ne sont pas négligées.

Équilibre et invariance par collisions

L'équilibre est défini lorsque le terme de collision (2.56) est annulé, c'est-à-dire lorsque les collisions font sortir autant de particules d'un volume de l'espace des vitesses qu'elles n'en font rentrer. Dans ce cas la distribution à l'équilibre f^{eq} vérifie

$$f^{\text{eq}}(\mathbf{c}')f^{\text{eq}}(\mathbf{c}'_\star) - f^{\text{eq}}(\mathbf{c})f^{\text{eq}}(\mathbf{c}_\star) = 0 \quad (2.58)$$

$$\Rightarrow \ln f^{\text{eq}}(\mathbf{c}') + \ln f^{\text{eq}}(\mathbf{c}'_\star) = \ln f^{\text{eq}}(\mathbf{c}) + \ln f^{\text{eq}}(\mathbf{c}_\star) . \quad (2.59)$$

On remarque que le logarithme de la distribution d'équilibre est invariant par collision. La forme générale des invariants par collisions est obtenue en constatant que la masse, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique sont conservées au cours de collisions élastiques. De manière générale on traduit cette conservation sous la forme intégrale par

$$\int (b_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + b_4 |\mathbf{c}|^2) I_c d\mathbf{c} = 0 , \quad (2.60)$$

avec $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ où les b_i sont des scalaires. b_0 , $\mathbf{b}$ et b_4 sont les degrés de liberté respectivement associés à la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de

l'énergie cinétique au cours du processus de collisions. Une des conséquences de ces lois de conservation est que l'on peut exprimer les grandeurs conservées à l'aide de f^{eq} à la place de f . La distribution à l'équilibre prend ainsi la forme générale

$$f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = \exp(b_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + b_4 |\mathbf{c}|^2) \quad (2.61)$$

où les b_i sont calculés en injectant cette fonction dans (2.48), (2.49), (2.50), on obtient alors la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{\beta m}{2} (\mathbf{c} - \mathbf{v}(\mathbf{r}, t))^2 \right] \quad (2.62)$$

La distribution à l'équilibre dépend de la position et du temps au travers de la densité locale et de la vitesse locale. L'expression de cette distribution d'équilibre peut être dérivée d'une manière plus rigoureuse directement à partir du théorème H de Boltzmann [121].

L'équation discrétisée dans la méthode LB est l'équation de Boltzmann avec l'opérateur de collision BGK :

$$\partial_t f + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \mathbf{a} \cdot \nabla_c f = -\frac{f - f^{\text{eq}}}{\tau} . \quad (2.63)$$

Les observables telles que la densité, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique calculés à partir des moments de cette équation vérifient les équations de conservation macroscopiques. Pour la quantité de mouvement, cela correspond à l'équation de Navier-Stokes à l'échelle hydrodynamique. Cela peut être démontré en utilisant un développement multi-échelle introduit simultanément par Chapman et Enskog dans les années 1910 [122]. Pour un fluide incompressible sans fluctuations thermiques on doit alors imposer les relations de fermeture suivantes sur la pression P et la viscosité cinématique ν :

$$P = \rho c_s^2 \quad \text{et} \quad \nu = \tau c_s^2 \quad (2.64)$$

avec $c_s = \sqrt{1/\beta m}$ la vitesse du son dans le fluide. La première relation correspond à l'équation d'état du gaz parfait. Il est à noter que ce choix a pour conséquence d'introduire artificiellement une viscosité volumique. Heureusement, ceci n'est pas problématique dans la limite des fluides incompressibles.

Discrétisation en temps

Pour des raisons de simplicité le terme de forçage $\mathbf{a} \cdot \nabla_c f$ ne sera pas inclus dans la démonstration présentée dans ce paragraphe. La discrétisation en temps se fait en introduisant un pas de temps Δ_t . La discrétisation à l'ordre un en Δ_t de (2.63) permet

d'obtenir l'équation de Lattice-BGK :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{c}\Delta_t, \mathbf{c}, t + \Delta_t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = -\frac{\Delta_t}{\tau}(f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) - f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)) . \quad (2.65)$$

On peut aussi obtenir un schéma numérique avec une précision au deuxième ordre en Δ_t au prix d'une redéfinition de la distribution f utilisée. Je n'aborderai pas ici en détail ce raffinement [112, 113].

Outre la simplicité de cette équation (2.65), une caractéristique fondamentale de la méthode Lattice-Boltzmann est la discrétisation de l'espace des phases et donc de l'espace des vitesses accessibles par les particules.

Discrétisation en espace

Pour ce qui est de la discrétisation de l'espace, on choisit un réseau régulier, la plupart du temps cubique. C'est le cas de l'algorithme LBE utilisé ici. Les particules ne peuvent se déplacer que d'un nœud à un autre du réseau en un pas de temps Δ_t . Dans le cas d'un réseau cubique où les plus proches voisins sont distants d'un pas Δ_x , les vitesses accessibles vérifient $|\mathbf{c}| = \Delta_x/\Delta_t$. Il y a deux types de nœuds, les nœuds du solide et les nœuds du fluide. Des algorithmes LB ont été implémentés avec des réseaux non réguliers [123]. Par exemple le problème de convection-diffusion a été résolu avec un algorithme LB en coordonnées curvilinéaires [124].

Discrétisation en vitesse

À partir d'un espace des vitesses continu il faut choisir un jeu de vitesses accessibles $\mathbf{c}_i$ en accord avec le réseau utilisé pour discrétiser l'espace des positions. Les vitesses accessibles doivent au moins permettre aux particules de passer d'un nœud à un nœud voisin en un pas de temps. La discrétisation en vitesse se fait dans l'objectif de préserver l'isotropie de l'équation de Boltzmann tout en ayant un minimum de vitesses accessibles. Le principe de la méthode est d'exprimer la distribution à l'équilibre à l'aide des polynômes de Hermite $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \partial_x^n e^{-x^2}$ qui constituent une base orthonormale pour l'espace des fonctions et de tronquer le développement à l'ordre m . La distribution (2.62) s'écrit dans ce cas :

$$f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{(2\pi c_s^2)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{c}|^2}{2c_s^2}\right) \prod_{i=1}^3 \left[\sum_{n=0}^m \frac{1}{n!} \left(\frac{v_i}{c_s}\right)^n H_n(c_i) \right] \quad (2.66)$$

avec v_i et c_i les composantes (spatiales) des vecteurs $\mathbf{v}$ et $\mathbf{c}$. La troncature nous assure que les moments d'ordres strictement supérieurs à m , calculés à partir de cette fonction, sont nuls. Cette forme correspond à un développement de la dépendance en la vitesse du

fluide à bas nombre de Mach $|\mathbf{v}|/c_s$. En toute généralité, un moment M_k non nul s'écrit :

$$\begin{aligned} M_k &= \int c_1^{k_1} c_2^{k_2} c_3^{k_3} f^{\text{eq}} d\mathbf{c} \\ &= \frac{\rho}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \prod_{i=1}^3 \left[\sum_{n=0}^m \frac{1}{n!} \left(\frac{v_i}{c_s} \right)^n \int c_i^{k_i} \exp \left(-\frac{c_i^2}{2c_s^2} \right) H_n(c_i) d\mathbf{c} \right] \end{aligned} \quad (2.67)$$

avec $m \geq \max(k_1, k_2, k_3)$. À ce stade, l'espace des vitesses n'est toujours pas discrétisé. L'intégrale du second membre de la précédente équation reste la seule quantité à être évaluée avec précaution si on utilise un jeu de vitesses discrètes. Pour cela on utilise la quadrature de Gauss-Hermite qui permet de calculer exactement cette intégrale à l'aide d'une somme :

$$\sum_{k=0}^{n_q-1} w_k^{m_i} H_n(\xi_k) , \quad (2.68)$$

avec les n_q racines ξ_k du polynôme H_{n_q} auxquelles sont associés les poids

$$w_k = \frac{2^{n_q-1} n_q! \sqrt{\pi}}{n_q^2 H_{n_q-1}(\xi_k)} \quad (2.69)$$

de la quadrature [125]. C'est à partir de ces racines qu'un jeu de n_q^3 vitesses $\mathbf{c}_\alpha = (\xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3})$ est construit, les poids relatifs à ces vitesses sont donc

$$\omega_\alpha = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} w_{\alpha_1} w_{\alpha_2} w_{\alpha_3} \exp \left(-\frac{|\mathbf{c}_\alpha|^2}{2c_s^2} \right) . \quad (2.70)$$

On remarque que les vitesses de même norme ont donc le même poids. Dans la suite, nous utiliserons le réseau D3Q19 (3 dimensions et 19 vitesses dont la vitesse nulle) construit à partir du réseau D3Q27 ($n_q = 3$) [127]. Pour le réseau D3Q19 la vitesse du son s'écrit en unité du réseau

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\Delta_x}{\Delta_t} . \quad (2.71)$$

Le système d'unité de l'algorithme LBE est détaillé dans l'annexe (C). Les 19 vitesses de ce réseau sont présentées sur la figure 2.3 et sont associées aux poids

$$\omega_\alpha = \begin{cases} \frac{1}{18} & \alpha = 1 \dots 6 \\ \frac{1}{36} & \alpha = 7 \dots 18 \\ \frac{1}{3} & \alpha = 19 \end{cases} . \quad (2.72)$$

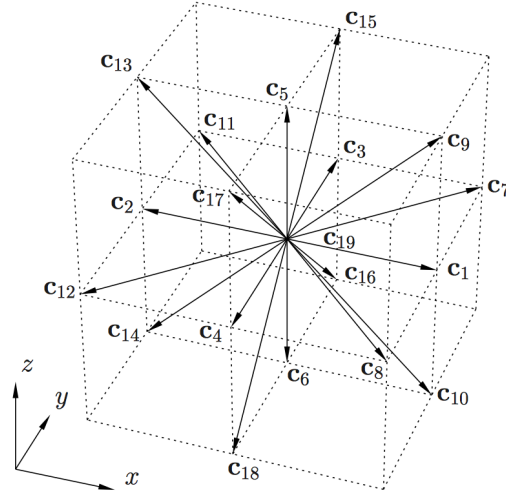


FIGURE 2.3 | Représentation des vitesses accessibles $\mathbf{c}_\alpha$ du réseau D3Q19 issue de [126]. La vitesse $\mathbf{c}_{19}$ est la vitesse nulle. On note l'absence des 8 vitesses permettant de rejoindre les nœuds aux coins du cube. Elles font (initialement) partie du réseau D3Q27 mais ne sont pas nécessaires pour la quadrature.

En écrivant $f_\alpha(\mathbf{r}, t) = \omega_\alpha f(\mathbf{r}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ l'équation (2.65) devient

$$f_\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) - f_\alpha(\mathbf{r}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau} (f_\alpha(\mathbf{r}, t) - f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)) + F_\alpha(\mathbf{r}) , \quad (2.73)$$

à laquelle le terme F_α a été ajouté pour prendre en compte l'action d'une force $\mathbf{F}$ externe mais aussi celle des forces internes au fluide décrites par l'équation de Gibbs-Duhem (2.6). Ce terme de forçage satisfait

$$\sum_\alpha F_\alpha = 0 \quad \text{et} \quad \sum_\alpha \mathbf{c}_\alpha F_\alpha = \mathbf{F} . \quad (2.74)$$

Je reviendrai sur ce terme qui permet de traiter le couplage entre le fluide et les solutés au paragraphe suivant. La distribution à l'équilibre du réseau D3Q19, c'est-à-dire pour une quadrature en $n_q = 3$ avec une troncature à l'ordre $m = 2$, s'écrit

$$f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) = \omega_\alpha \rho \left[1 + \frac{\mathbf{c}_\alpha \cdot \mathbf{v}}{c_s^2} + \frac{(\mathbf{c}_\alpha \cdot \mathbf{v})^2}{2c_s^4} - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2c_s^2} \right] . \quad (2.75)$$

Les grandeurs observables s'expriment finalement sous la forme suivante :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_\alpha f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) , \quad (2.76)$$

$$\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \mathbf{c}_{\alpha} f_{\alpha}^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) , \quad (2.77)$$

$$E_c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} |\mathbf{c}_{\alpha}|^2 f_{\alpha}^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.78)$$

L'algorithme Lattice-Boltzmann présenté ici permet donc de simuler la dynamique d'un fluide et de retrouver l'équation de Navier-Stokes. Cet algorithme n'est valide que pour des vitesses faibles (à bas nombre de Mach). De plus, les variations de température ne peuvent pas être correctement prises en compte avec l'algorithme LB présenté ici. L'utilisation d'un opérateur de collision plus complexe avec des temps de relaxation différents selon les vitesses $\mathbf{c}_{\alpha}$ permet de dépasser ces limitations [128, 129].

2.3.2 | Lattice-Boltzmann Electrokinetics

Dans cette partie, je décris l'algorithme numérique utilisé pour simuler le transport couplé du solvant et des ions à l'échelle microscopique. Les coefficients de transport de la matrice de couplage (2.23) sont calculés par cette méthode sans faire appel à la linéarisation de l'équation de Poisson, ni en supposant l'équilibre pour les profils de concentration ionique contrairement à [130]. L'approche LBE fait intervenir la méthode Lattice-Boltzmann pour assurer la conservation des moments dans le fluide ainsi que la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps pour prendre en compte l'évolution de la composition ionique locale [68, 116, 131]. L'idée est de résoudre simultanément l'équation Lattice-Boltzmann (2.73) ainsi que les versions discrétisées des équations de Nernst-Planck et de Poisson. Il est à noter que ce n'est pas l'équation de Poisson-Boltzmann qui est résolue et a fortiori pas sa version linéarisée. Dans l'algorithme, on utilise la méthode Link-Flux (LF) introduite par Capuani *et al.* [68, 116] dans le but d'éviter la création des flux artificiels de solutés au travers de l'interface fluide-solide qui subsistaient à l'équilibre lors des précédentes méthodes basées sur la méthode LB [114, 115]. J'ai étendu cette approche afin de prendre en compte l'effet d'un gradient externe de pression osmotique $-k_B T(\rho_+ + \rho_-) \nabla \ln \rho_{\text{sel}}$, ce qui n'avait pas été pris en considération lors des précédentes implantations de la méthode LBE.

Transport de solutés : diffusion-migration

Les premières tentatives d'implantation d'algorithme de type LB pour traiter le couplage entre la dynamique des ions et celle du solvant n'ont pas abouti à cause de l'apparition de flux d'ions dirigés vers le solide alors que l'état stationnaire est atteint [114, 115]. L'utilisation directe d'un algorithme LB pour décrire la dynamique des ions ne respecte donc pas la conservation des espèces. C'est pour remédier à ce problème que Capuani *et al* ont développé la méthode LF qui se concentre sur les flux de solutés entre

les nœuds du réseau plutôt que sur la quantité de solutés à chaque nœud. Dans cette méthode on dérive un algorithme respectant explicitement la conservation des ions en chacun des nœuds du réseau. Pour cela, on écrit dans un premier temps l'équation de continuité (2.1) sous forme intégrale

$$\partial_t N_{\pm}(\mathbf{r}, t) = - \int_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\pm}(\mathbf{r}, t) d\Omega \quad (2.79)$$

où $N_{\pm}(\mathbf{r}, t)$ est le nombre d'ions contenus dans une cellule de Wigner-Seitz Ω centrée au nœud $\mathbf{r}$ enveloppée par une surface $\partial\Omega$. Une telle cellule correspond au volume de l'espace plus proche d'un nœud que des autres nœuds du réseau. L'intégrale porte sur tout le volume de cette cellule. Dans la méthode LF, la partie advective des flux est traitée différemment de la diffusion-migration, on a donc : $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D_k \rho_k \nabla \ln \rho_k - z_k D_k \rho_k \nabla \psi$. À l'aide du théorème de Green-Ostrogradski on réécrit cette intégrale comme un bilan détaillé des espèces dans la cellule :

$$\partial_t N_{\pm}(\mathbf{r}, t) = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{j}_{\pm}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} d\Omega \quad (2.80)$$

où l'intégrale porte sur la surface de la cellule et le vecteur unitaire $\mathbf{n}$ est perpendiculaire à cette surface et dirigé vers l'extérieur de la cellule. L'intégrale est ici la somme des flux d'ions rentrants dans la cellule. Dans l'algorithme, les concentrations sont mises à jour selon la version discrétisée

$$\frac{\rho_{\pm}(\mathbf{r}, t + \Delta_t) - \rho_{\pm}(\mathbf{r}, t)}{\Delta_t} \Delta_x^3 = -A_0 \sum_{\alpha} j_{\pm}^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.81)$$

où l'indice α renvoie aux vitesses discrètes et $j_{\pm}^{\alpha}$ correspond à la contribution du lien α entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + \mathbf{c}_{\alpha} \Delta_t$ du flux sortant $\mathbf{j}_{\pm}$ traversant la surface de la cellule autour du nœud $\mathbf{r}$. A_0 est un coefficient dépendant de la géométrie du réseau utilisé, pour D3Q19 $A_0 = 1 + 2\sqrt{2}$ (pour plus de détails, voir Réf. [68]).

Dans le but de garantir que les ions suivent une distribution de Boltzmann à l'équilibre, les flux d'ions sont réécrits sous la forme

$$\mathbf{j}_{\pm} = -D_{\pm} e^{-\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}} \nabla [\rho_{\pm} e^{\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}}] \quad (2.82)$$

pour pouvoir être discrétisés de manière symétrique. On a introduit ici la partie d'excès $\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r})$ du potentiel électrochimique. En présence d'un gradient macroscopique de concentration en sel ou de potentiel électrostatique, le potentiel chimique des ions contient un terme d'excès de la forme

$$\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r}) = \ln \rho_{\text{sel}}(\mathbf{r}) \pm (\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})) . \quad (2.83)$$

Les termes ajoutés, varient de manière linéaire dans la direction des gradients imposés afin d'exercer une force constante au travers du réseau. L'ajout du terme $\ln \rho_{\text{sel}}$ nous permet maintenant de prendre en compte l'effet d'un gradient de concentration en sel sur le fluide dans son ensemble (osmose). Les flux passant par les liens α sont calculés dans l'algorithme LBE selon

$$j_{\pm}^{\alpha}(\mathbf{r}) = -d_{\pm} \frac{e^{-\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r})} + e^{-\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r}+\mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t)}}{2} \left[\frac{\rho_{\pm}(\mathbf{r} + \mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t) e^{\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r}+\mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t)} - \rho_{\pm}(\mathbf{r}) e^{\beta\mu_{\pm}^{\text{ex}}(\mathbf{r})}}{\Delta_{\alpha}} \right] \quad (2.84)$$

avec $d_{\pm} = D_{\pm}/A_0$ et $\Delta_{\alpha} = ||\mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t||$. Cette forme symétrisée permet d'assurer la conservation des solutés, à chaque lien on a $j_{\pm}^{\alpha}(\mathbf{r}) = -j_{\pm}^{\alpha'}(\mathbf{r} + \mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t)$ avec $\mathbf{c}_{\alpha'}$ la vitesse opposée à $\mathbf{c}_{\alpha}$. Concernant les liens qui traversent l'interface liquide-solide (i.e. tels que $\mathbf{r} + \mathbf{c}_{\alpha}\Delta_t$ est un nœud solide) on impose $j_{\pm}^{\alpha} = 0$ de manière à ce que les solutés ne soient pas transportés dans le solide. De cette manière, l'état d'équilibre atteint par le système n'est pas entaché de flux artificiels à l'interface.

Transport de solutés : advection

Les flux advectifs $\rho_{\pm}\mathbf{v}$ de l'équation (2.3) sont traités séparément [68] : la quantité de particules transférée est proportionnelle au chevauchement entre la cellule translatée virtuellement de $\mathbf{v}\Delta_t$ et chacune des cellules voisines (voir figure 2.4). Les densités d'ions sont recalculées en faisant un bilan détaillé à chacun des nœuds. On constate aussi que les densités utilisées pour le calcul des flux diffusifs sont modifiées par l'advection, ce qui a pour conséquence d'engendrer de la diffusion artificielle. Ceci conduit à un coefficient de diffusion dû à l'advection

$$D^{\text{ad}} = \frac{1}{2} \sum_{i=x,y,z} v_i(1 - v_i) , \quad (2.85)$$

exprimé en unité du réseau. En choisissant un coefficient de diffusion grand et une vitesse du fluide faible ce coefficient de diffusion artificielle est négligeable.

Forces exercées sur le fluide

Enfin, le terme de forçage (2.74) lié à l'action des ions sur le fluide est facilement évalué à partir des flux :

$$F_{\alpha}(\mathbf{r}) = -c_s \Delta_t \omega_{\alpha} \left[\frac{j_{+}^{\alpha}(\mathbf{r})}{d_{+}} + \frac{j_{-}^{\alpha}(\mathbf{r})}{d_{-}} \right] . \quad (2.86)$$

Cette force exerce ainsi une influence sur la dynamique du fluide qui dépend de la diffusion des solutés. Concrètement, cela a pour effet d'augmenter la densité de probabilité de

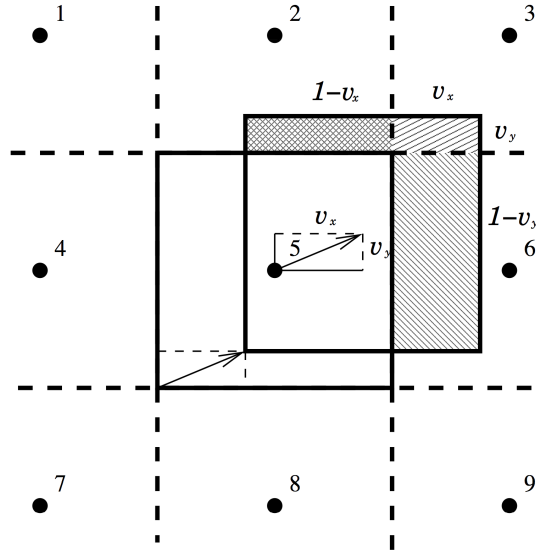


FIGURE 2.4 | Cellule tradatée d'une vitesse v . La quantité de solutés transférés aux nœuds voisins au cours d'un pas de temps Δ_t est proportionnelle à l'intersection entre les cellules voisines et la cellule tradatée. En unité du réseau ($\Delta_t = \Delta_x = 1$), la quantité de solutés transmise du nœud 5 au nœud 6 au cours d'un pas de temps est proportionnelle à $v_x(1 - v_y)$ où v est la vitesse du fluide au nœud 5. La quantité de solvant qui reste au nœud 5 est quant à elle proportionnelle à $(1 - v_x)(1 - v_y)$. Ce schéma issu de [68] ne représente que les vitesses en deux dimensions par souci de clarté.

trouver une particule de fluide dont la vitesse est colinéaire à cette force. C'est par ce biais que l'advection est simulée. Notons au passage que contrairement aux précédentes implantations de LBE, dans lesquelles une contribution idéale est soustraite [68, 131], on prend en compte le mouvement du fluide sous l'action d'un gradient local de concentration (osmose).

Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique ψ est calculé à l'aide des distributions de charges sur le réseau en résolvant l'équation de Poisson (2.7) au moyen de la méthode de sur-relaxation successive (SOR [132]) dont le principe est rappelé dans l'annexe D.6, qui nécessite d'évaluer le Laplacien de ψ . Ce dernier est déterminé de la manière suivante :

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Delta_t^2} \sum_i \frac{w_i}{c_s^2} [\psi(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta_t) - \psi(\mathbf{r})] . \quad (2.87)$$

Ce choix est motivé par des considérations de précision numérique, mais aussi par le fait qu'il est entièrement compatible avec la discrétisation utilisée pour la partie Lattice-Boltzmann de la méthode LBE. Le potentiel est mis à jour à chaque pas de temps en résolvant cette équation à l'aide d'une méthode itérative.

Conditions au bord

La boîte de simulation dans laquelle le réseau est placé est répliquée périodiquement dans les trois directions de l'espace. On utilise donc des conditions aux bords périodiques. Pour ce qui est de l'interface entre le solide et le fluide on doit imposer des conditions pour le solvant (la partie LB de l'algorithme) et pour les ions (la partie LF). Les conditions hydrodynamiques de non glissement aux bords sont implémentées via les règles de rebonds arrières à l'interface. Cela signifie que si un flux de solvant est dirigé contre un nœud solide, il est redirigé vers son nœud d'origine. Si $\mathbf{r} + \mathbf{c}_\alpha \Delta_t$ est un nœud solide et que $f_\alpha(\mathbf{r}, t)$ est non nul alors on impose $f_{\alpha'}(\mathbf{r} + \mathbf{c}_\alpha \Delta_t, t) = f_\alpha(\mathbf{r}, t)$ avec $\mathbf{c}'_\alpha$ la vitesse opposée à $\mathbf{c}_\alpha$. Les conditions aux bords nécessitent que les flux d'ions pénétrants l'interface doivent être annulés. Ainsi, la forme symétrisée de l'expression des flux (2.84) s'annule en imposant simplement $j_\pm^\alpha = 0$.

Algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics

La méthode LBE est une méthode hybride où la dynamique du solvant est simulée par l'algorithme Lattice-Boltzmann et celle des ions via la méthode Link-Flux. Dans la partie LB, la mise à jour de la fonction de distribution $f_\alpha(\mathbf{r}, t)$ qui évolue selon (2.73) se fait en deux étapes : une de collision et une d'écoulement. Premièrement, on met à jour une distribution intermédiaire f_α^* dite de collision :

$$f_\alpha^*(\mathbf{r}, t) = f_\alpha(\mathbf{r}, t) - \frac{\Delta_t}{\tau} (f_\alpha(\mathbf{r}, t) - f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)) . \quad (2.88)$$

Cette étape de collision a pour but de relaxer le système localement vers un état d'équilibre $f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)$ en un temps de relaxation global τ . Deuxièmement, on déplace les particules de fluide sur le réseau :

$$f_\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{c}_\alpha \Delta_t, t + \Delta_t) = f_\alpha^*(\mathbf{r}, t) + F_\alpha(\mathbf{r}, t) . \quad (2.89)$$

Après l'étape de collision, lorsqu'une particule en $\mathbf{r}$ se déplace de ce nœud avec une vitesse $\mathbf{c}_\alpha$ vers un nœud voisin $\mathbf{r} + \mathbf{c}_\alpha \Delta_t$ elle conserve la même vitesse à ce nœud au pas de temps suivant (jusqu'à l'étape de collision suivante). La fonction de distribution est ici modifiée par le terme de forçage prenant en compte la force (2.86) que les ions exercent sur le fluide ainsi que le gradient de pression appliqué. On calcule facilement les forces internes au fluide à chaque pas de temps Δ_t de l'algorithme à partir des flux d'ions (2.84) au niveau de chacun des liens. Ceci nécessite de mettre à jour les densités d'ions selon (2.81) en prenant en compte l'effet de l'advection et de recalculer le potentiel électrique (2.87) pour tous les nœuds. Au préalable, l'algorithme comporte une phase d'initialisation qui a pour but de placer le solvant et les ions en équilibre. Avant de mettre en mouvement le solvant par le biais de la méthode LB, les ions doivent être répartis sur le réseau de manière à

ce qu'aucun flux d'ions n'apparaisse. Une fois cet équilibre atteint pour les ions, il faut aussi vérifier que cet équilibre soit stable lorsque la dynamique du solvant est calculée via les étapes (2.88) et (2.89). Lors de cette vérification, aucune force externe n'est encore appliquée. L'algorithme LBE peut être résumé comme suit :

1. On définit les nœuds de la phase solide et les nœuds de la phase fluide dans la boîte de simulation. On attribue une charge électrique aux nœuds du solide en fonction de la charge électrique totale du solide. On peut choisir de répartir la charge du solide sur tous les nœuds du solide ou uniquement à ceux au bord du fluide. Dans le second cas, les nœuds seront plus chargés.
2. On choisit les densités initiales $\rho_{\pm}(\mathbf{r}, t=0)$ de cations et d'anions. Elles sont prises homogènes mais peuvent très bien déjà correspondre à un état d'équilibre si la solution est connue par avance.
3. On calcule la répartition des ions à l'équilibre en résolvant autant de fois qu'il le faut l'équation de Poisson discrétisée (2.87) et en mettant à jour les densités d'ions jusqu'à ce que les flux d'ions soient nuls. À cette étape, il n'y a pas d'advection. La partie LB qui simule la dynamique du fluide n'est pas encore en fonction.
4. On initialise la partie LB en choisissant une fonction de distribution $f_{\alpha}(\mathbf{r}, t=0)$ homogène. L'algorithme LBE fonctionne alors en prenant en compte les couplages entre la dynamique du fluide et celles des ions sans imposer de forces extérieures. Cela permet de vérifier que l'état d'équilibre des ions est stable ; aucun flux ne doit apparaître.
5. On impose les forces extérieures ∇P , $\nabla \ln \rho_{\text{sel}}$ et ∇V . On calcule à la fois la dynamique des ions et celle du solvant en ajoutant le gradient de pression directement dans le terme de forçage tandis que les gradients de concentration et de potentiel interviennent indirectement via les flux d'ions, qui permettent de déterminer la force que les ions exercent sur le fluide. L'état stationnaire est atteint lorsque les flux d'espèces n'évoluent plus au cours du temps.

La dynamique du système ainsi que l'état stationnaire dépendent des paramètres physiques des canaux que l'on veut étudier : le rayon, la densité surfacique de charge et la concentration en sel. Il faut avant tout choisir correctement les paramètres inhérents à la méthode LBE, c'est-à-dire le pas Δ_x du réseau et la taille de la boîte de simulation.

2.4 | Mise en oeuvre des simulations LBE

Dans cette partie, on discute l'influence des conditions de simulation sur la précision de la méthode numérique LBE utilisée, dans le cas de l'électro-osmose. Plus précisément, on regarde l'effet de la distribution des charges à l'intérieur du solide sur la densité de contre-ions dans le fluide. L'influence du pas du réseau et de la concentration en sel sur

le coefficient électro-osmotique est analysée. On choisit d'étudier l'électro-osmose car la simulation de ce phénomène implique de calculer à la fois le profil de concentration et celui de vitesse. Le système, un canal cylindrique de rayon R , est simulé dans une boîte rectangulaire qui contient les nœuds solides et liquides en utilisant les conditions aux bord périodiques dans toutes les directions. Dans la direction z , le long du canal, la boîte fait 3 nœuds d'épaisseur, la section de la boîte est présentée sur la figure (2.5).

Les paramètres de simulation sont choisis de manière à représenter du chlorure de sodium dans de l'eau à température ambiante $T = 300$ K, avec les coefficients de diffusion $D_+ = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_- = 2.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, la densité du solvant $\rho_s = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, la viscosité $\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$ et la constante diélectrique $\epsilon_r = 78.5$ (qui est la même dans le solide). Bien que la méthode numérique LBE permette de simuler toute la dynamique du système on ne s'intéressera qu'à l'état stationnaire afin de déterminer les coefficients de la matrice de transport (2.23). Afin d'accélérer la convergence du système vers l'état stationnaire, on diminue la densité du solvant et on augmente les coefficients de diffusion des ions avec le même facteur d'échelle (10^2 dans notre cas). L'état stationnaire ne s'en trouve pas modifié et les simulations s'exécutent plus rapidement. La dynamique est donc modifiée mais ce n'est pas l'objet de l'étude. Les résultats finaux sont remis à l'échelle. Dans la suite le rayon varie entre 2 et 20 nm, la densité surfacique de charge est comprise entre -0.01 et -0.1 e nm^{-2} et la concentration en sel entre 0 et 0.2 mol L^{-1} .

2.4.1 | Répartition de la charge dans le solide

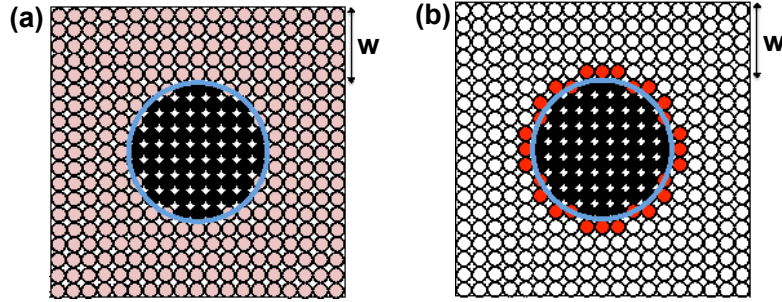


FIGURE 2.5 | Boîte de simulation pour un cylindre chargé, avec une distribution volumique (a) ou surfacique (b) des charges dans le solide. Les nœuds du fluide sont en noir, les nœuds du solide sont blancs (non chargés), roses (faiblement chargés) ou rouges (fortement chargés). Les conditions aux limites périodiques sont utilisées dans toutes les directions.

Dans ce chapitre, on veut simuler un système avec une densité surfacique de charge constante. On analysera donc en premier lieu l'effet de la distribution de charge à l'intérieur du solide sur les profils de concentration dans le fluide. Deux types de simulations sont réalisés pour un rayon donné ($R = 5 \text{ nm}$) et une densité surfacique de charge réaliste ($\sigma = -0.08 \text{ e.nm}^{-2}$) en l'absence de sel ajouté. Ceci correspond à un système à fort potentiel électrostatique. La charge totale du solide est répartie de manière homogène dans

tout le volume ou seulement sur les nœuds solides à l'interface (voir Figure 2.5). On utilise ici un pas de réseau $\Delta_x = 0.208$ nm. Les effets de la finesse du réseau seront discutés dans la prochaine partie. Du fait des conditions aux bords périodiques, les résultats peuvent aussi dépendre de l'épaisseur w du solide autour du canal cylindrique (voir Figure 2.5).

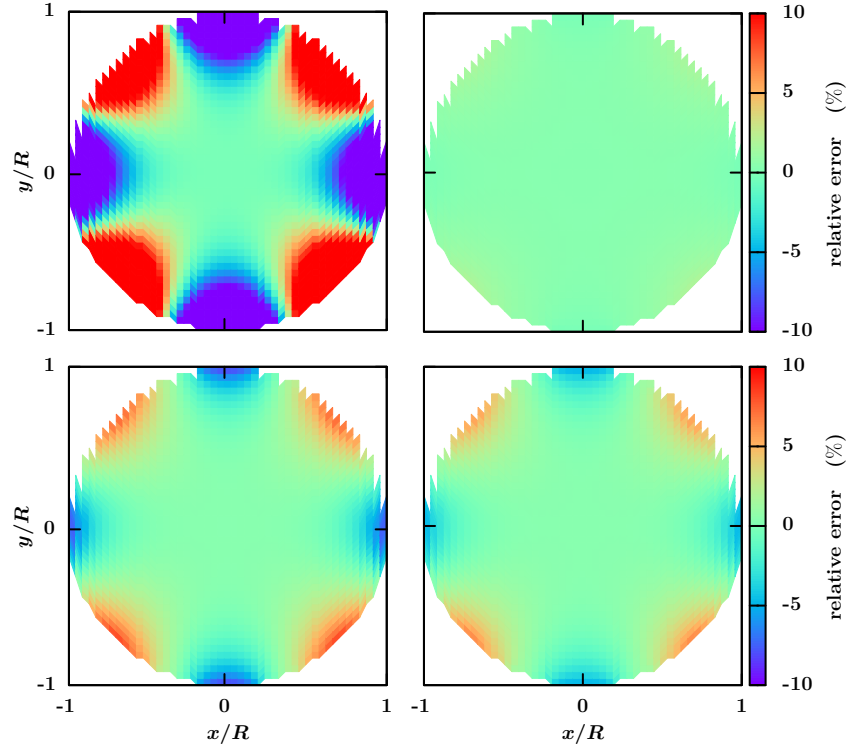


FIGURE 2.6 | Erreur relative sur la densité de contre-ions obtenue par les simulations LBE comparée aux résultats analytiques exacts (Eq. 2.42) dans un canal de rayon $R = 5$ nm avec une densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e \text{ nm}^{-2}$, en l'absence de sel ajouté. Les résultats de simulations dépendent de la répartition des charges dans le solide (volumique, en haut, ou surfacique, en bas) et de l'épaisseur du solide dans lequel s'inscrit le canal ($w = \Delta_x$, à gauche et $50\Delta_x$, à droite, voir figure 2.5). Afin d'utiliser la même échelle de couleur dans tous les cas, toutes les erreurs supérieures à $\pm 10\%$, dans la partie en haut à gauche, apparaissent en bleu ou en rouge (elles peuvent atteindre $\pm 60\%$).

L'effet de la distribution de charge et de l'épaisseur de solide ($w = \Delta_x$ et $50\Delta_x$) sur les contre-ions est présenté sur la figure 2.6, qui indique les erreurs $(\rho_+^{\text{sim}} - \rho_+^{\text{ana}})/\rho_+^{\text{ana}}$ relatives au résultat analytique de l'équation (2.42). Comme on pouvait s'y attendre, l'effet des conditions aux bords périodiques est plus prononcé à mesure que l'épaisseur w de solide diminue. Dans tous les cas, les plus grands écarts par rapport au profil de concentration analytique sont observés près de la surface. Notons que pour $w = \Delta_x$ l'erreur est plus grande pour une distribution volumique de la charge tandis que pour $w = 50\Delta_x$ une telle distribution engendre une erreur plus faible. De plus, l'effet de l'épaisseur w est plus prononcé dans le cas de la distribution volumique de la charge.

Finalement, on trouve que les erreurs les plus faibles sont obtenues avec une distribution de charge volumique dans le solide d'épaisseur $w = 50\Delta_x$. La conclusion est la même lorsqu'on réalise la même étude — qu'on ne montre pas ici — pour le profil de vitesse électro-osmotique. Dans la suite nous utiliserons cette configuration pour le calcul des coefficients de transport, pour lesquels l'erreur est moins grande que pour les profils. En effet, les erreurs les plus grandes sont localisées au voisinage de la surface, où les vitesses sont les plus faibles. Les résultats pour tous les coefficients de transport déterminés en utilisant une répartition de la charge surfacique avec $w = \Delta_x$ sont quasiment identiques (on observe une différence maximum de 0.04%) à ceux obtenus dans les conditions optimales (répartition volumique et $w = 50\Delta_x$) et sont beaucoup moins coûteux en temps de calcul.

2.4.2 | Concentration en sel et pas du réseau

Le pas du réseau Δ_x joue un rôle important sur la précision de l'algorithme LBE, quelle que soit la quantité évaluée. Nous discutons ici plus quantitativement son influence sur la perméabilité électro-osmotique K_+^{eo} , pour laquelle les effets sont plus prononcés que pour les autres coefficients (K_+^{NE} ou K_s^ψ). La figure 2.7 montre K_+^{eo} en fonction de

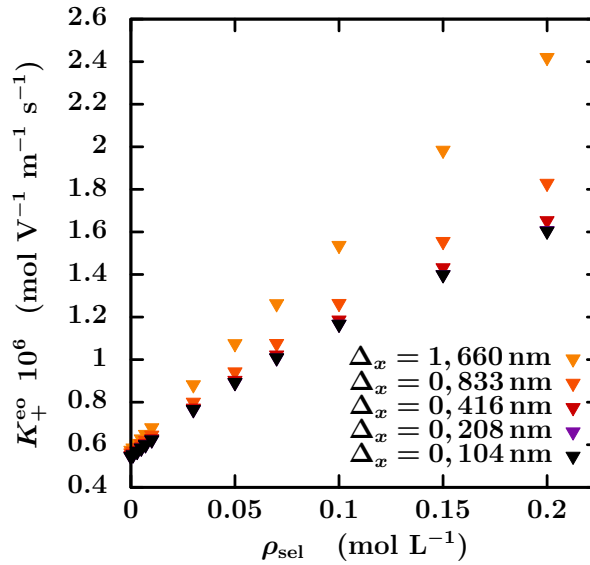


FIGURE 2.7 | Perméabilité électro-osmotique des cations K_+^{eo} dans un canal cylindrique de rayon $R = 5$ nm avec une densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e.\text{nm}^{-2}$, en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} . Les résultats de LBE sont donnés pour différents pas de réseau Δ_x .

la concentration en sel ajouté ρ_{sel} , pour plusieurs pas de réseau. À l'exception du cas où $\rho_{\text{sel}} = 0$, les résultats analytiques ne peuvent être utilisés comme référence, car ils s'appuient sur la linéarisation de PB. L'effet de la linéarisation sera discuté plus loin. Les résultats pour K_+^{eo} convergent quand le pas du réseau diminue jusqu'à ce que l'on

ne puisse plus les distinguer (figure 2.7) pour les pas les plus petits. Les plus grandes erreurs engendrées par la discrétisation sont observées à fortes concentrations en sel, pour lesquelles l'écrantage du potentiel électrostatique est le plus fort. Le critère pour une discrétisation précise correspond finalement à un pas de réseau plus petit que la longueur de Bjerrum ($l_B \sim 0.7$ nm) : ici $\Delta_x = 0.208$ nm suffit et sera utilisé dans toutes les simulations présentées dans la suite de ce travail. Il est à noter que pour une longueur de Debye $\lambda_D = \kappa^{-1}$ inférieure à la longueur de Bjerrum il devient impossible de simuler des flux électrocinétiques. En effet, si la taille de la double couche électrique est inférieure à la longueur pour laquelle les interactions électrostatiques entre deux charges deviennent comparables à l'énergie thermique $k_B T$, le modèle à solvant continu n'est plus valable. La figure 2.8 montre le rapport entre la longueur de Debye et la longueur de Bjerrum en fonction des paramètres des canaux R et ρ_{sel} pour $\sigma = -0.1$ e.nm⁻². La ligne de niveau correspondant à l'égalité entre les deux longueurs définit le domaine pour lequel on peut utiliser le modèle PNP et par extension l'algorithme LBE. On voit que pour une concentration en sel de 0.2 mol.L⁻¹ avec les plages de paramètres étudiés ici on ne peut simuler de flux électrocinétiques. De plus, le modèle de Poisson-Nernst-Planck n'est plus valable à ces concentrations car les écarts à l'idéalité sont trop importants.

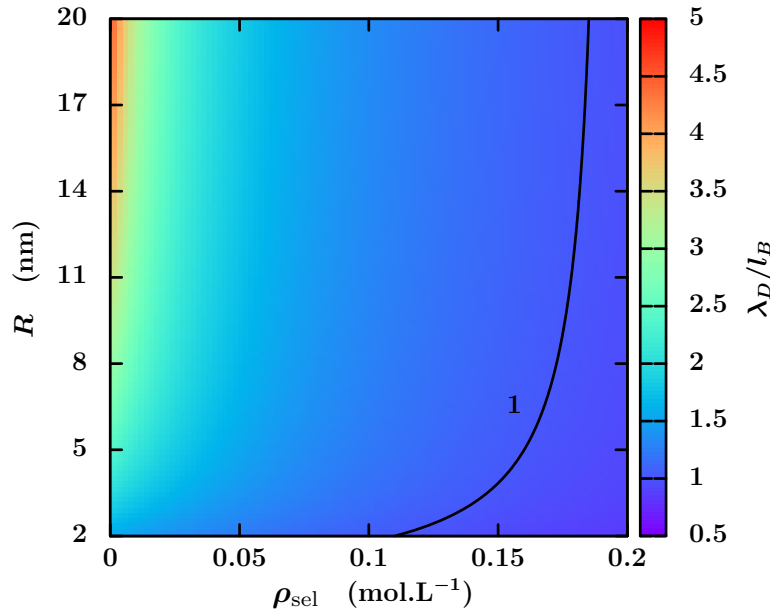


FIGURE 2.8 | Longueur de Debye divisée par la longueur de Bjerrum en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} et du rayon du canal R pour une densité surfacique de charge $\sigma = -0.1$ e.nm⁻². Lorsque ce rapport est inférieur à 1 le modèle PNP ne peut être utilisé pour décrire le transport ionique.

2.5 | Validation de l'algorithme LBE

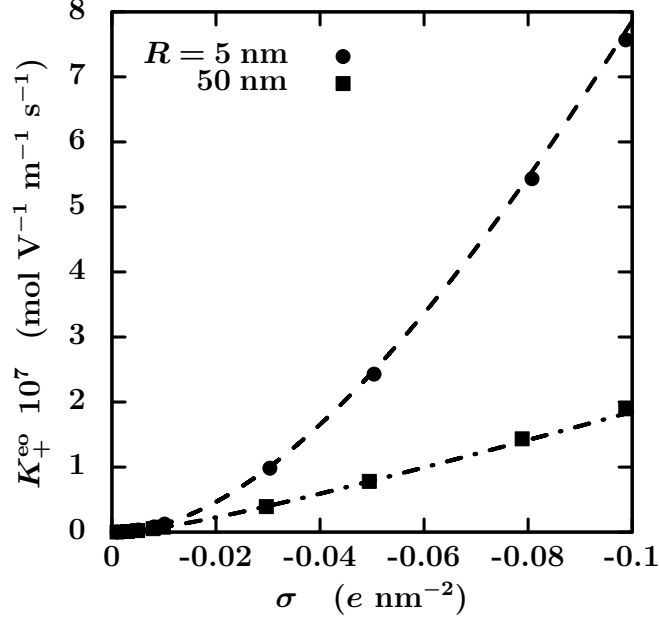


FIGURE 2.9 | Perméabilité électro-osmotique des cations K_+^{eo} dans un canal cylindrique sans sel ajouté ($\rho_{\text{sel}} = 0$) en fonction de la densité surfacique de charge σ . Les simulations LBE (● pour $R = 5 \text{ nm}$ et ■ pour $R = 50 \text{ nm}$) sont comparées aux résultats analytiques (2.47) obtenus avec l'équation de PB non linéaire (pointillés).

Pour un pas de réseau donné, la précision des simulations numériques dépend aussi de la densité surfacique de charge et du rayon. En l'absence de sel ajouté, on peut comparer les résultats simulés avec la solution analytique exacte du problème non linéaire. Les résultats pour le coefficient de transport électro-osmotique des cations K_+^{eo} en fonction de la densité surfacique de charge σ , pour des canaux cylindriques de rayon $R = 5$ et 50 nm , sont indiqués sur la figure 2.9. Sans surprise, K_+^{eo} augmente avec la densité surfacique de charge, puisque le nombre de contre-ions qui accélèrent le fluide sous champ électrique augmente également. Le flux électro-osmotique est moins fort pour $R = 50 \text{ nm}$ que pour $R = 5 \text{ nm}$: la concentration en cations diminue lorsque le rayon augmente à densité surfacique de charge fixée.

Les résultats de la simulation LBE sont en excellent accord avec les résultats analytiques dans ces conditions, même pour les fortes valeurs de la densité surfacique de charge pour lesquelles la linéarisation de PB n'est plus valable. Une étude plus systématique de l'erreur relative à la solution analytique exacte en fonction de la densité surfacique de charge σ et du rayon R , toujours en l'absence de sel ajouté ($\rho_{\text{sel}} = 0$), est résumée sur la figure 2.10. Sur cette figure qui montre l'erreur due à la discrétisation dans l'algorithme LBE, on constate que l'erreur diminue avec l'augmentation de R et augmente légèrement avec σ .

Il est à noter que pour de très faibles valeurs de R c'est l'ensemble du modèle PNP qui est à remettre en cause puisque pour des rayons proches du nanomètre on ne peut plus considérer le solvant comme continu et les ions comme ponctuels. Les simulations LBE sont suffisamment précises pour pouvoir reproduire la solution exacte.

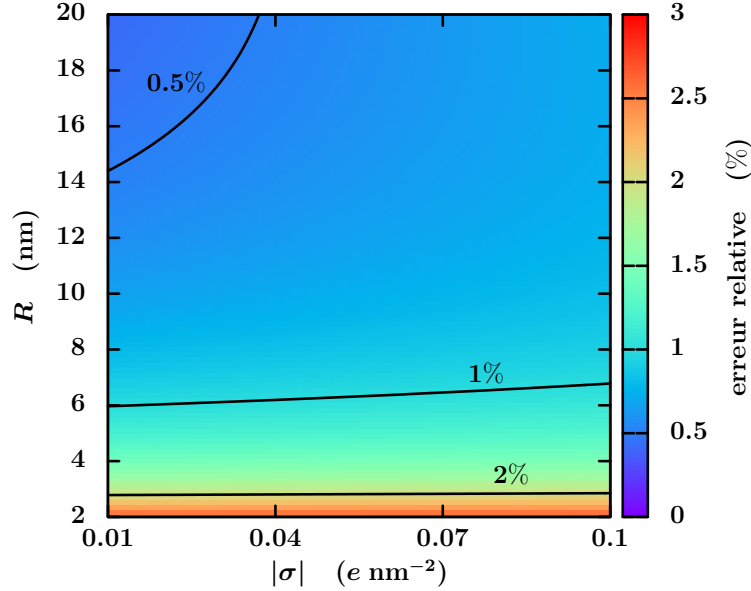


FIGURE 2.10 | Erreur relative des simulations LBE comparées à la solution exacte (2.47) pour la perméabilité électro-osmotique K_+^{eo} , en fonction de la densité surfacique de charge σ et du rayon R , en l'absence de sel ajouté ($\rho_{\text{sel}} = 0$). Les simulations sont réalisées avec les paramètres indiqués dans le texte, en particulier avec un pas de réseau $\Delta_x = 0.208$ nm.

2.6 | Domaine de validité de la solution approchée

Nous examinons maintenant plus en détail l'effet de la linéarisation en calculant systématiquement l'erreur relative sur K_+^{eo} induite par cette approximation en fonction de la densité surfacique de charge et de la concentration en sel. Ce coefficient est choisi à cause de sa sensibilité à la fois au profils de concentration et de vitesse qui dépendent tous deux de la linéarisation de PB. Ainsi, ce coefficient est le plus sensible aux effets de l'approximation.

Une étude systématique de l'erreur relative à la solution analytique exacte en fonction de la densité surfacique de charge σ et du rayon R , toujours en l'absence de sel ajouté ($\rho_{\text{sel}} = 0$), est présentée sur la figure 2.11. On constate sur cette figure que l'erreur due à

la linéarisation augmente à la fois avec σ et R . Naturellement, cette erreur augmente avec le potentiel électrostatique puisque la linéarisation est de moins en moins valable.

Maintenant que la méthode LBE est validée on peut utiliser cette dernière comme référence pour évaluer l'erreur due à la linéarisation de l'équation de PB en présence de sel ajouté. Comme on peut le constater sur la figure 2.12, cette erreur augmente avec la densité surfacique de charge et diminue avec l'augmentation de la concentration en sel. Dans la gamme de paramètres étudiée, la linéarisation donne de bons résultats, mais devient moins fiable quand la densité de densité surfacique de charge est proche de 0.1 e nm^{-2} . Cependant, pour l'application visée dans le cadre de cette thèse, la concentration en sel dans la couche géologique est assez forte (0.1 mol L^{-1}) pour que l'approximation reste viable. Enfin, bien que l'erreur engendrée par la linéarisation soit faible à des concentrations élevées en sel, il faut également garder à l'esprit que même le modèle de Poisson-Nernst-Planck est une description simplifiée et que pour ces concentrations, l'écart à l'idéalité du système (comprenant notamment l'effet de la taille des ions), ainsi que la variation de la viscosité ou de la permittivité en fonction de la concentration en sel doivent être pris en compte.

L'erreur engendrée par la linéarisation sur le calcul des coefficients de transport est connue très précisément grâce à l'algorithme LBE en fonction des paramètres du canal. On regarde maintenant l'influence de la concentration en sel sur les différents coefficients de la matrice de transport calculés à l'aide de la méthode LBE et de la solution analytique approchée.

2.7 | Coefficients de transport du canal cylindrique

Nous discutons maintenant le calcul des coefficients de transport de la matrice de couplage (2.23) plus en détail, pour un rayon fixe de $R = 5 \text{ nm}$, en insistant sur le rôle de la concentration en sel. Qui plus est, nous analysons la pertinence de la linéarisation pour l'ensemble de ces coefficients de transport.

2.7.1 | Effet d'un gradient de pression

Le flux de solvant résultant d'un gradient de pression (flux de Poiseuille) ne dépend ni de la densité surfacique de charge ni de la présence d'ions. Il est bien simulé par l'algorithme LBE ; la perméabilité hydraulique K_S^P donnée par l'équation (2.34) est bien reproduite (non représenté). Le transport des ions induit par ce flux est plus intéressant ; la perméabilité hydrodynamique $K_{\pm}^P$ pour les cations et anions est présentée dans la figure 2.13. Elle augmente presque linéairement avec la concentration en sel, c'est-à-dire lorsque de plus en plus d'ions sont advectés par l'écoulement. Il est à noter que K_+^P n'est pas nul lorsqu'il n'y a pas de sel dans le canal (contrairement à K_-^P) : en l'absence de sel ajouté

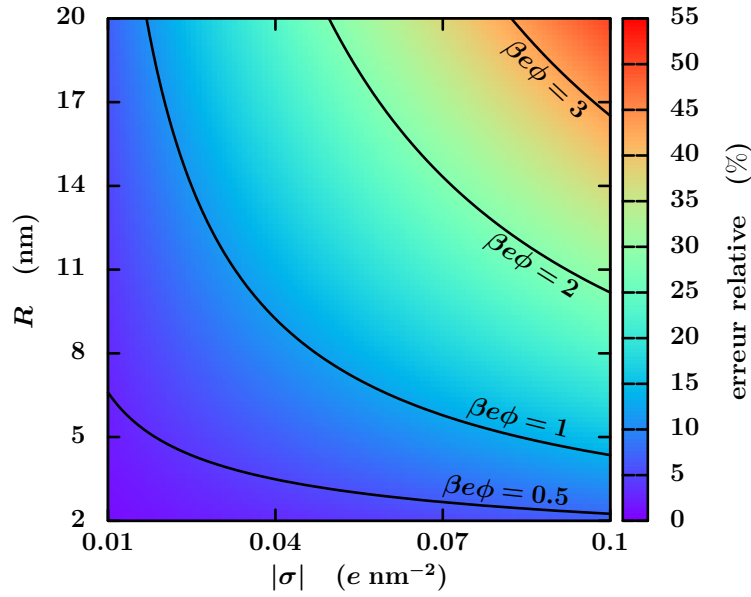


FIGURE 2.11 | Erreur relative due à la linéarisation de l'équation de PB sur le coefficient de perméabilité électro-osmotique K_+^{eo} , en fonction de la densité surfacique de charge σ et du rayon R , en l'absence de sel ajouté ($\rho_{\text{sel}} = 0$). La solution analytique est connue dans le cas linéarisé (Éq. 2.40) et non linéaire (Éq. 2.47). Les lignes de niveau indiquent la valeur du potentiel électrique en fonction de R et $|\sigma|$.

la concentration en cations est déjà de $2\sigma/R \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats linéarisés de l'équation (2.35) sont une assez bonne approximation de $K_{\pm}^P$ dans ces conditions. Comme le profil de vitesse ne dépend pas des charges dans ce cas, toutes les différences observées proviennent seulement de l'erreur réalisée sur les profils de concentration en ions. Rappelons que cette erreur est maximale près de l'interface, là où la vitesse du fluide est la plus faible (ce qui atténue l'erreur globale sur $K_{\pm}^P$).

2.7.2 | Effet d'un gradient de potentiel

Comme mentionné plus tôt, l'effet d'un gradient de potentiel peut être décomposé en une contribution directe $K_{\pm}^{\text{NE}}$ (voir 2.47) et en une contribution électro-osmotique $K_{\pm,s}^{\text{eo}}$ qui dépend à la fois du profil de vitesse induit par la distribution locale de charges et de la localisation des différentes espèces en fonction de leur charge. Pour le solvant, il n'y a pas d'effet direct du champ électrique : seule l'électro-osmose contribue à K_s^{ψ} qui est représentée en fonction de la concentration en sel sur la figure 2.14. La perméabilité électro-osmotique du solvant diminue avec l'augmentation de la concentration en sel, ce qui est le résultat d'un écrantage plus fort à l'interface et qui se traduit par une vitesse de fluide plus petite. La solution issue de la linéarisation de PB (2.46) est assez précise dans

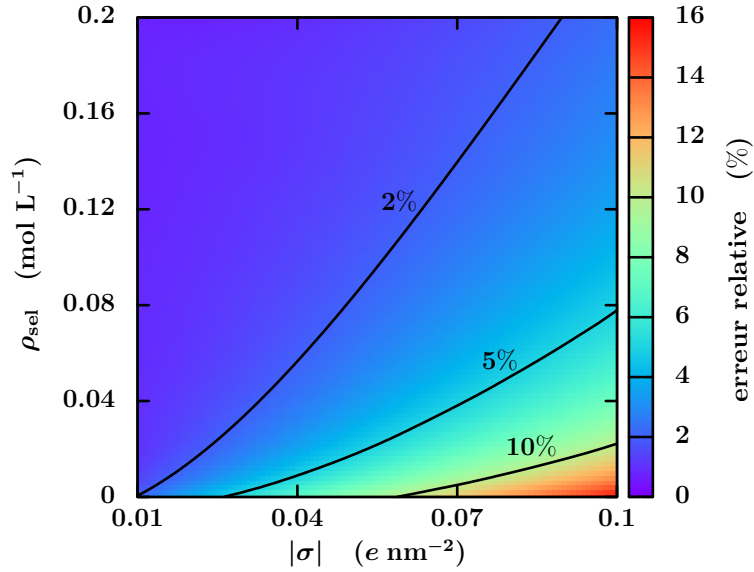


FIGURE 2.12 | Erreur relative sur la perméabilité électro-osmotique pour les cations K_+^{eo} des résultats analytiques obtenus après linéarisation de l'équation de PB comparés aux résultats numériques (simulations LBE), en fonction de la densité surfacique de charge σ et de la concentration en sel ρ_{sel} . Le rayon du canal est toujours $R = 5$ nm.

ce cas : comme le profil de densité de solvant est homogène, seul l'effet sur le profil de vitesse intervient et celui-ci est plus important à proximité de la surface où la contribution à l'écoulement global est faible.

La figure 2.15 montre les effets d'un gradient de potentiel sur les flux d'ions. Dans ces conditions, la contribution majeure à $K_{\pm}^V$ est celle de Nernst-Einstein $K_{\pm}^{\text{NE}}$ qui est ici bien reproduite (elle ne dépend pas du profil de concentration ionique mais uniquement de la concentration moyenne). Néanmoins, la contribution électro-osmotique $K_{\pm}^{\text{eo}}$ ne peut pas être négligée. L'électro-osmose conduit les cations et les anions dans la même direction, ce qui amplifie le flux de cations et modère celui des anions. Contrairement au cas du solvant, $K_{\pm}^{\text{eo}}$ augmente avec la concentration en sel ; la perte de vitesse du fluide n'est pas suffisante pour compenser l'augmentation du flux liée à l'augmentation de la quantité d'ions. L'équation (2.40) issue de la linéarisation donne de meilleurs résultats à des concentrations plus grandes, ceci est dû à un écrantage plus fort des interactions électrostatiques.

2.7.3 | Effet d'un gradient de concentration en sel

On étudie enfin l'effet d'un gradient de concentration. Les résultats concernant les coefficients de transport K_s^C et $K_{\pm}^C$ sont rassemblés dans la figure 2.16. Ils sont très bien repro-

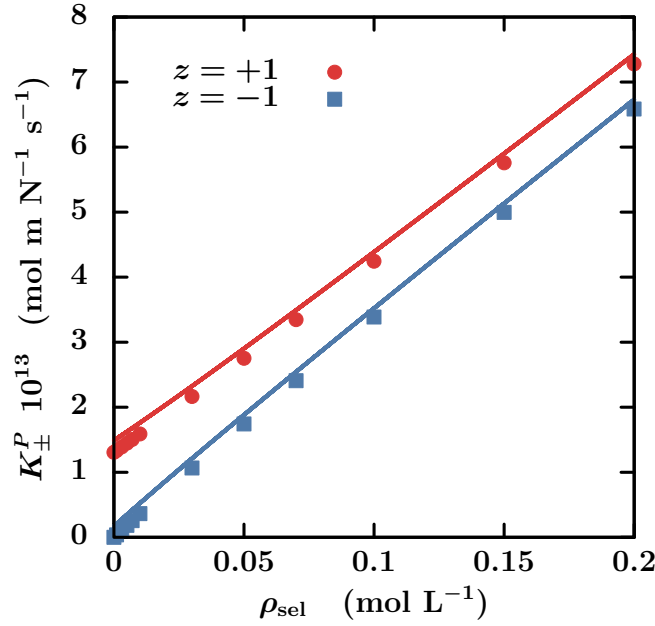


FIGURE 2.13 | Perméabilité hydrodynamique $K_{\pm}^P$ pour les cations et les anions dans un canal cylindrique de rayon $R = 5 \text{ nm}$ et de densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 \text{ e.nm}^{-2}$, en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} . Les simulations LBE (symboles) sont comparées aux résultats analytiques (2.35) obtenus en linéarisant l'équation de PB (lignes).

duits, pour les rayons et les charges de surface considérés, par les équations (2.36) et (2.37) obtenues après linéarisation de PB. En particulier, le flux de solvant sous l'action d'un gradient de concentration en sel est proportionnel à la concentration en ions à l'intérieur du canal (qui contient des contre-ions même en l'absence de sel ajouté). Les flux ioniques contiennent la contribution de Fick (2.37) proportionnelle à la concentration moyenne — qui ne dépend pas de la linéarisation — et la contribution osmotique (2.38) très dépendante de la linéarisation, mais qui donne néanmoins de bons résultats. Pour de faibles charges de surface, $K_{\pm}^{\text{co}}$ augmente de façon quadratique avec la concentration. Pour de faibles concentrations en sel ajouté, $K_{\pm}^C$ est dominé par le terme de Fick $K_{\pm}^{\text{d}}$, tandis que $K_{\pm}^{\text{co}}$ prend le dessus à forte concentration en sel. En comparant les équations (2.37) et (2.38) on peut observer que le changement de régime (diffusif ou advectif) ne dépend pas uniquement de la densité surfacique de charge et du rayon, mais aussi de $R/\beta D_{\pm} \eta$ qui peut être interprété comme le rapport entre le rayon du canal et celui de l'ion (suivant la relation de Stokes-Einstein $D_{\pm} = k_B T / 6\pi \eta r_{\pm}$). Les coefficients de transport K_s^C et $K_{\pm}^C$, pour les rayons et les charges de surface considérés, sont très bien reproduits par les équations (2.36) et (2.37) obtenues après linéarisation de l'équation de PB.

On peut constater que lorsque la concentration en sel est faible, la concentration ionique locale $\rho_+ + \rho_-$ n'est pas homogène, de sorte que la force locale agissant sur le liquide en raison d'un gradient de concentration diffère de la force homogène apparaissant

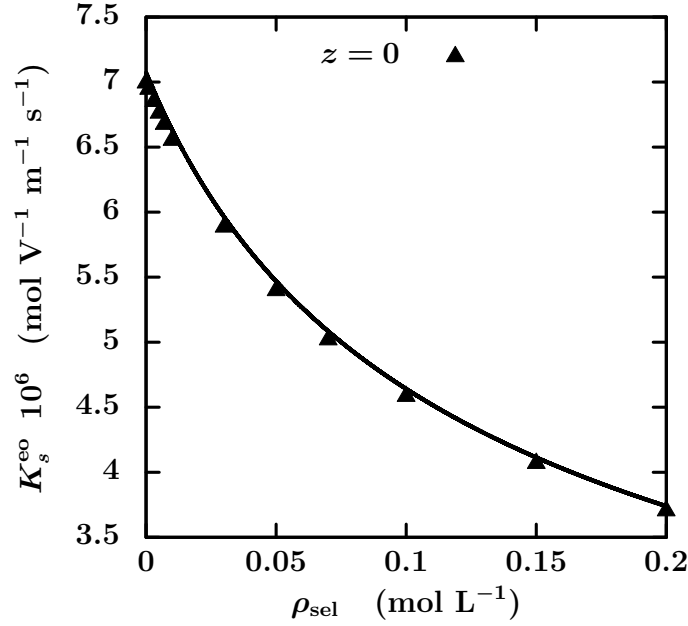


FIGURE 2.14 | Perméabilité électro-osmotique pour le solvant K_s^{eo} en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} dans un canal cylindrique de rayon $R = 5$ nm. Les simulations LBE (triangles) sont comparées aux résultats analytiques (2.46) obtenus en linéarisant l'équation de PB (ligne).

sous l'effet d'un gradient de pression. Dans de tels cas, les profils de vitesse ne sont pas paraboliques et $K_{s,\pm}^C$ n'est plus simplement lié à $K_{s,\pm}^P$ comme dans les équations (2.36) et (2.37) (Je reviendrai sur ce point dans l'annexe B). La méthode LBE donne néanmoins une bonne solution.

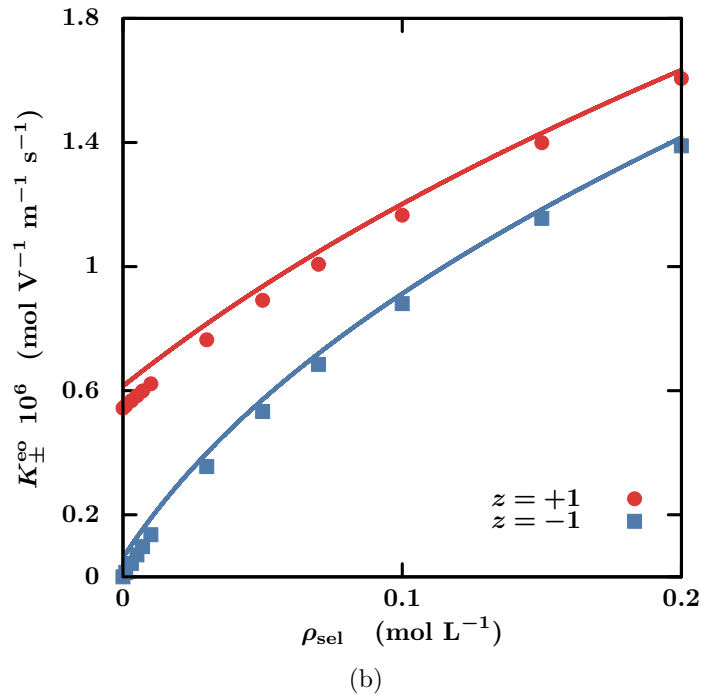
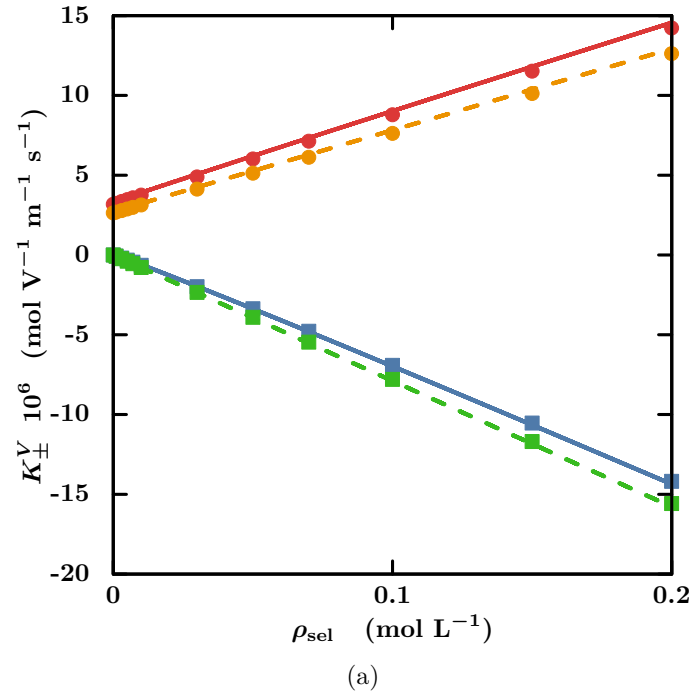


FIGURE 2.15 | Effet d'un gradient de potentiel sur les cations (●) et les anions (■) dans un canal cylindrique de rayon $R = 5$ nm et de densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e \text{ nm}^{-2}$, en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} . La perméabilité électrique totale $K_{\pm}^V = K_{\pm}^{\text{eo}} + K_{\pm}^{\text{NE}}$ (figure (a), les lignes solides en rouge et en bleu pour les cations et les anions, respectivement) ainsi que celle de Nernst-Einstein $K_{\pm}^{\text{NE}}$ (figure (a), pointillés oranges et verts pour les cations et les anions, respectivement) et la contribution électro-osmotique $K_{\pm}^{\text{eo}}$ sont montrées sur la figure (b). Les simulations LBE (symboles) sont comparées aux résultats analytiques des équations (2.47) et (2.40) obtenus en linéarisant l'équation de PB (lignes).

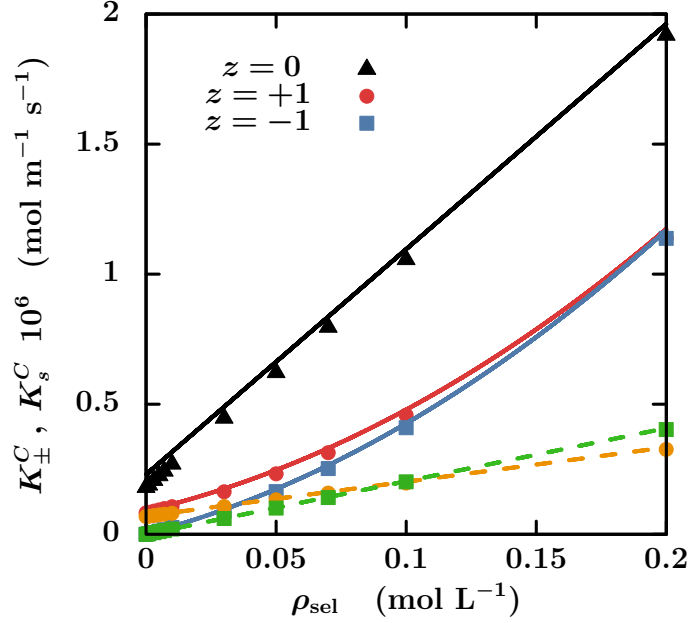


FIGURE 2.16 | Effet d'un gradient de concentration en sel sur le solvant ($\blacktriangle$) et les ions ($\bullet$, $\blacksquare$) dans un canal cylindrique de rayon $R = 5$ nm, avec une densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e.\text{nm}^{-2}$, en fonction de la concentration en sel ρ_{sel} . Pour les ions, la perméabilité totale $K_{\pm}^p = K_{\pm}^d + K_{\pm}^{\text{co}}$ (rouge pour les cations et bleu pour les anions) et la contribution de Fick $K_{\pm}^d$ (pointillés oranges et verts pour les cations et les anions, respectivement) sont indiquées. Les simulations LBE (symboles) sont comparées aux résultats analytiques des équations (2.36) et (2.37) obtenus après linéarisation de l'équation de PB (lignes).

2.8 | Canal connectant deux pores

2.8.1 | Équilibre de Donnan

À ce stade, la matrice de transport électrocinétique est déterminée analytiquement à l'aide d'une approximation qui reste réaliste pour des systèmes tels que l'argile si on considère que la charge électrique du solide est largement compensée par les contre-ions condensés en surface. Les coefficients de cette matrice dépendent des paramètres du canal : le diamètre $d = 2R$, la densité surfacique de charge σ mais aussi de la concentration en sel ρ_{sel} à l'intérieur du canal qui n'est pas connue a priori. En situation réaliste, c'est-à-dire lorsque le canal est placé entre deux pores qui peuvent avoir des concentrations en sel et des potentiels électrostatiques différents, la concentration en sel à l'intérieur du canal dépend de ces variables de pores. Ainsi, pour déterminer la concentration en sel à l'intérieur d'un canal on suppose que l'équilibre de Donnan est atteint, ce qui se vérifie lorsque des gradients de concentration en sel suffisamment faibles sont appliqués au canal. Dans ce

cas, on regarde la réponse linéaire au voisinage de l'équilibre. On suppose aussi que les variables de pores sont homogènes à l'intérieur d'un pore.

Pour un canal ij reliant deux pores i et j avec des concentrations en sel différentes ρ_i et ρ_j et des potentiels électriques V_i et V_j différents on peut écrire l'égalité des potentiels électrochimiques entre l'intérieur du canal et les pores. Dans le canal on a

$$\beta\mu_{\pm} = \ln\langle\rho_{\pm}\rangle \pm V_D, \quad (2.90)$$

où V_D est le potentiel de Donnan réduit (par $1/\beta e$). Dans le réservoir $\bar{ij}$ équivalent aux deux pores i et j

$$\beta\bar{\mu}_{\pm} = \frac{\ln\rho_i + \ln\rho_j}{2} \pm \frac{V_i + V_j}{2}. \quad (2.91)$$

Le potentiel électrochimique de ce réservoir moyen est, en fait, la moyenne des potentiels électrochimiques des deux pores i et j . Pour chaque ion, l'égalité de ces deux potentiels électrochimiques ($\mu_{\pm} = \bar{\mu}_{\pm}$) permet d'écrire les concentrations moyennes en ions au sein du canal en fonction des variables de pores et du potentiel électrostatique de Donnan. On a ainsi

$$\langle\rho_{\pm}\rangle = \sqrt{\rho_i\rho_j} \exp\pm(\bar{V} - V_D) \quad (2.92)$$

avec $\bar{V} = (V_i + V_j)/2$. La concentration en contre-ions est connue (puisque nous l'imposons avec la densité surfacique de charge et la taille du canal) et nous permet d'écrire la relation

$$\langle\rho_c\rangle = \langle\rho_+\rangle - \langle\rho_-\rangle \quad (2.93)$$

En introduisant les expressions (2.92) dans (2.93), on obtient le potentiel de Donnan en fonction des paramètres du canal et des variables de pores :

$$V_D = \bar{V} - \ln\left(\frac{\langle\rho_c\rangle}{2\sqrt{\rho_i\rho_j}} + \sqrt{1 + \frac{\langle\rho_c\rangle^2}{4\rho_i\rho_j}}\right). \quad (2.94)$$

Ce potentiel détermine les concentrations en ions au sein du canal. Ainsi, on peut exprimer les concentrations (2.92) en fonction des variables de pores :

$$\langle\rho_{\pm}\rangle = \sqrt{\rho_i\rho_j + \frac{\langle\rho_c\rangle^2}{4}} \pm \frac{\langle\rho_c\rangle}{2}. \quad (2.95)$$

Ceci fixe la concentration en sel dans le canal en fonction des concentrations en sel dans les pores adjacents. On constate que cette concentration ne dépend pas des potentiels électriques des pores.

Dans le cas du cylindre chargé, la concentration en contre-ions dans le canal est connue

$$\langle \rho_c \rangle = \frac{2|\sigma|}{R} \quad (2.96)$$

et permet de déterminer complètement la longueur de Debye en fonction des caractéristiques du canal et des variables de pores. Ainsi, l'inverse de la longueur de la longueur de Debye au carré s'écrit

$$\kappa^2 = 8\pi l_B \sqrt{\rho_i \rho_j + \frac{|\sigma|^2}{R^2}}. \quad (2.97)$$

Nous pouvons donc désormais déterminer les coefficients de transport à l'échelle du canal en fonction des paramètres du canal ainsi que des concentrations en sel des pores. C'est en cela que le problème d'homogénéisation que je traiterai dans la suite est non-linéaire.

2.8.2 | Matrice de transport à l'échelle du canal

Finalement, pour un canal ij reliant deux pores i et j , on peut donc exprimer tous les coefficients de la matrice de transport obtenus en linéarisant les équations de PNP. Les gradients de variables de pores locaux sont

$$\nabla_{ij} P = \frac{P_j - P_i}{L_{ij}} \quad (2.98)$$

$$\nabla_{ij} C = \frac{C_j - C_i}{L_{ij}} \quad (2.99)$$

$$\nabla_{ij} V = \frac{V_j - V_i}{L_{ij}}, \quad (2.100)$$

avec L_{ij} la longueur sur laquelle sont appliqués les gradients au canal. Cette longueur du canal doit être très grande devant le diamètre de ce dernier car les coefficients de transport sont valables pour des canaux considérés infinis.

Désormais nous introduisons une matrice de transport symétrique. On redéfinit ici la matrice (2.23) en considérant non plus des flux d'espèces mais des débits dont nous imposerons la conservation. De plus, les débits d'ions et de solvant sont réorganisés pour permettre de réécrire la matrice de transport sous sa forme symétrique. Les débits

$$q_k^\gamma = \pi R^2 J_k^\gamma \quad (2.101)$$

sont ainsi redéfinis et on considère à partir de maintenant le débit volumique de solvant (sa vitesse)

$$q_0^\gamma = \pi R^2 J_0^\gamma , \quad (2.102)$$

le débit de solutés

$$q_1^\gamma = \pi R^2 (J_+^\gamma + J_-^\gamma) \quad (2.103)$$

et le débit de charges

$$q_2^\gamma = \pi R^2 (J_+^\gamma - J_-^\gamma) , \quad (2.104)$$

au travers d'un canal provenant des gradients de variables de pores $X^\gamma = (P, C, V)$. Enfin, au niveau des coefficients de transport, on redéfinit

$$g_0^\gamma = \frac{K_s^\gamma}{\rho_s} , \quad (2.105)$$

$$g_1^\gamma = K_+^\gamma + K_-^\gamma , \quad (2.106)$$

$$g_2^\gamma = K_+^\gamma - K_-^\gamma . \quad (2.107)$$

De cette réorganisation des notations résulte la matrice de transport à l'échelle du canal utilisée dans la suite :

$$\begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}_{ij} = -\frac{\pi d^2}{4\eta L} \begin{pmatrix} \frac{d^2}{32} & \frac{\kappa^2 d^2}{128\pi l_B} & -\frac{4\sigma}{\kappa} \frac{I_2}{I_1} \\ \frac{\kappa^2 d^2}{128\pi l_B} & \beta\eta(D_+c^+ + D_-c^-) + \frac{\kappa^4 d^2}{512\pi^2 l_B^2} & \beta\eta(D_+c^+ - D_-c^-) - \frac{\sigma\kappa}{4l_B} \frac{I_2}{I_1} \\ -\frac{4\sigma}{\kappa} \frac{I_2}{I_1} & \beta\eta(D_+c^+ - D_-c^-) - \frac{\sigma\kappa}{4l_B} \frac{I_2}{I_1} & \beta\eta(D_+c^+ + D_-c^-) - \sigma^2 \left[1 - \frac{I_0 I_2}{I_1^2} \right] \end{pmatrix}_{ij} \begin{pmatrix} P_j - P_i \\ C_j - C_i \\ V_j - V_i \end{pmatrix} . \quad (2.108)$$

Le diamètre $d = 2R$ a été utilisé ainsi que des notations plus compactes pour les concentrations en ions $c^\pm = \langle \rho_\pm \rangle$ et pour les fonctions de Bessel $I_n = I_n(\kappa R)$. La notation ij du canal a été omise pour le diamètre d , la longueur L , la densité surfacique de charge σ , les concentrations en ions $c^\pm$ et la longueur de Debye κ^{-1} (voir 2.97).

2.9 | Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai rappelé en détail le modèle de Poisson-Nernst-Planck utilisé pour décrire le transport couplé des ions et du solvant, sous l'influence de gradients de pression, de concentration en sel et de potentiel électrostatique, dans un milieu poreux chargé. Ensuite, le calcul des coefficients de transport analytiques pour des canaux cylindriques a été réalisé en linéarisant l'équation de Poisson-Boltzmann, ce qui constitue une approximation.

Une deuxième solution analytique, cette fois ci exacte mais dans le cas sans sel ajouté a été dérivée. Cette solution nous a permis de valider l'algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics dans des cas où le potentiel électrostatique à l'intérieur du canal est tel ($\varphi > 1$) qu'il ne permet plus d'utiliser l'équation de PB linéarisée. Il convient de souligner à nouveau que les implantations précédentes de l'algorithme LBE n'ont pas pris en compte les flux osmotiques. Ainsi, le bon accord entre les résultats numériques et analytiques, dans le régime où la linéarisation est une approximation raisonnable (comme l'a montré l'étude sur les autres coefficients), peut à l'inverse être considéré comme une validation de cette extension de l'approche LBE.

La méthode LBE fournit une solution numérique exacte du modèle PNP ; le calcul numérique de la matrice de transfert en fonction du rayon, de la densité surfacique de charge et de la concentration en sel est possible, et ce, pour une géométrie et une concentration en sel quelconques, même lorsque le potentiel électrique ne permet pas de linéariser l'équation de PB. L'algorithme permet de définir le domaine de validité de la solution approchée de PNP issue de la linéarisation de l'équation de PB. Nous avons aussi constaté que pour les paramètres réalistes d'argile dans la couche géologique, cette solution reste valable. Ceci est en partie dû à l'utilisation d'une densité surfacique de charge effective pour décrire le milieu.

De ce chapitre, nous tirons principalement la matrice de transport électrocinétique qui sera utilisée dans la suite. Cette matrice peut déjà être vue comme une solution homogénéisée à l'échelle du canal du modèle de PNP dans l'état stationnaire. C'est donc une matrice déjà homogénéisée pour une géométrie cylindrique qui sera homogénéisée à l'échelle du réseau, mais cette fois ci de façon numérique. Le prochain chapitre explique en détail cette procédure numérique.

Homogénéisation numérique des coefficients de transport

Sommaire

3.1	Approche par réseaux de pores	65
3.1.1	Réseaux de pores chargés	66
3.1.2	Principe et exemple	67
3.1.3	Extension au transport électrocinétique couplé	70
3.1.4	Construction des réseaux de pores	72
3.2	Résolution du problème non linéaire	73
3.2.1	Algorithme de Newton	73
3.2.2	Implémentation de la Jacobienne en tant que matrice creuse	75
3.3	Convergence et validation de la méthode numérique	78
3.4	Matrice de transport à l'échelle du réseau	81
3.4.1	Symétrie de la matrice de transport électrocinétique	81
3.4.2	Influence de la concentration en sel et de la densité surfacique de charge	82
3.4.3	Influence de l'hétérogénéité du milieu	87
3.4.4	Liens avec la théorie de l'homogénéisation	91
3.5	Modèle à deux canaux	92
3.5.1	Présentation du modèle simplifié	92
3.5.2	Solution générale	93
3.5.3	Influence des couplages sur les coefficients de transport du réseau	94
3.6	Conclusion	97

L'objectif de ce chapitre est de déterminer numériquement les coefficients de transport électrocinétique pour des échantillons hétérogènes de matériaux poreux chargés et d'étudier les couplages entre ces coefficients, ainsi que les différences qui peuvent survenir entre l'échelle du canal et celle de l'échantillon. Pour ce faire, j'utilise une approche par réseaux de pores (Pore Network Model, PNM) qui fait le lien entre l'échelle du canal (chapitre 2) et celle de l'échantillon. Au paragraphe 3.1, j'explique le principe de la méthode ainsi que la façon de traiter des phénomènes de transport couplés à l'aide d'une telle approche. La procédure numérique d'homogénéisation des coefficients de transport qui en résulte (EPNM, Electrokinetic Pore Network Model) impose de résoudre un grand système d'équations non linéaires, ce qui nécessite un solveur suffisamment robuste. L'algorithme que j'ai implémenté spécifiquement pour la résolution de ce type de problème est décrit en détail au paragraphe 3.2. La validation de la méthode EPNM est présentée au paragraphe 3.3. Le paragraphe suivant (3.4) est consacré à la présentation des résultats obtenus à l'aide de la méthode EPNM. Je montre la variation des coefficients de transport à l'échelle du réseau en fonction des paramètres tels que la densité surfacique de charge des canaux et la concentration en sel. Une étude de l'influence de la distribution de diamètres de canaux est réalisée, notamment sur la perméabilité et l'électro-osmose. Enfin, je discute plus en détail les différences entre les coefficients de transport à l'échelle du canal et de l'échantillon. Un modèle simple à deux canaux est utilisé pour la compréhension des phénomènes observés au sein des réseaux (paragraphe 3.5).

3.1 | Approche par réseaux de pores

Dans ce travail, je propose une méthode numérique décrivant le transport électrocinétique au travers de matériaux poreux électriquement chargés, et ce, pour un coût en terme de calcul relativement bas. Ceci permet de mener une étude systématique de l'influence des effets de l'hétérogénéité de l'échantillon et du couplage entre les flux de solvant, de solutés et de charges dans les canaux induits par des gradients de pression, de concentration en sel et de potentiel électrique (chapitre 2), sur le transport macroscopique. Bien entendu, tout cela n'est possible qu'au prix d'une simplification de la description du transport dans de tels milieux complexes. La procédure numérique développée ici pour homogénéiser la matrice de transport à l'échelle de l'échantillon se base sur les modèles à réseaux de pores. Ce type d'approche multi-échelle a été introduit initialement par Fatt [78] pour étudier le transport multiphasique dans les matériaux poreux, en décrivant la porosité comme un réseau de pores connectés entre eux par des canaux. Durant ces dernières décennies, le modèle à réseaux de pores a beaucoup été utilisé par la communauté des pétrophysiciens dans de nombreuses situations : capillarité et transport multiphasique en milieu poreux [79–83], évolution de la porosité et influence sur les propriétés pétrophysiques due à l'accumulation et à la dissémination de particules [84], combustion de gaz en milieu poreux [85], dissolution et précipitation de minéraux dans le cadre du stockage de CO₂ [86] et processus d'adsorption et de réaction en milieu poreux [87, 88]. Encore récemment, Varloteaux *et al.* [89, 90] utilisaient le PNM pour étudier le transport réactif. Bernabé *et al.* [133] ont proposé un modèle à réseaux de pores pour l'étude du potentiel d'écoulement en géophysique, reposant sur la description des effets électrocinétiques en milieu poreux de Revil *et al.* [134].

En bref, l'approche PNM revient à résoudre un système d'équations de conservation aux nœuds du réseau (en analogie avec les lois de Kirchhoff pour un circuit de résistances électriques) alors que les espèces sont mises en mouvement au travers des canaux par l'application de gradients macroscopiques à l'échelle du réseau. Mis à part quelques études [89, 135–137], les cas de transport traités jusque là à l'aide d'une approche PNM impliquaient la résolution d'un système d'équations linéaires.

À l'échelle du canal, j'utilise dans cette approche les coefficients de transport (2.108) déterminés pour des canaux cylindriques infinis. Je tire profit, dans ce cas, des observations de Gupta *et al.* [76] qui ont montré que les effets électrocinétiques dans des géométries complexes pouvaient être pris en compte dans des géométries simplifiées. Il suffit pour cela de renormaliser les coefficients de transport électrocinétiques par une longueur d'échelle introduite en premier par Johnson *et al.* [77].

3.1.1 | Réseaux de pores chargés

Dans ce chapitre je détermine la réponse en régime linéaire d'un échantillon macroscopique saturé par un électrolyte symétrique soumis à diverses perturbations. Ces dernières, gradients de pression, de concentration et de potentiel électrique, sont à l'origine de flux de solvant $\mathcal{Q}_0$, de solutés $\mathcal{Q}_1 = \mathcal{Q}_+ + \mathcal{Q}_-$ et de charges $\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}_+ - \mathcal{Q}_-$ au travers de l'échantillon. Ces flux globaux sont dirigés du réservoir macroscopique de gauche vers celui de droite (dans la direction x , voir figure 3.1). Ces flux, à l'état stationnaire, sont proportionnels aux gradients macroscopiques qui les ont engendrés. On peut donc définir la matrice de transport à l'échelle de l'échantillon par :

$$\begin{pmatrix} \mathcal{Q}_0 \\ \mathcal{Q}_1 \\ \mathcal{Q}_2 \end{pmatrix} = -\frac{S}{\eta} \begin{pmatrix} K_0^P & K_0^C & K_0^V \\ K_1^P & K_1^C & K_1^V \\ K_2^P & K_2^C & K_2^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla P \\ \nabla C \\ \nabla V \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

avec $S = L_y L_z$ la surface de l'échantillon en contact avec le réservoir macroscopique gauche (ou droit), pour un réseau cubique $S = L_n^2$. Cette longueur est la même dans toutes les directions pour des réseaux cubiques. Dans une approche de type PNM, l'échantillon en question est représenté par un réseau de pores connectés entre eux par des canaux. Chacun des éléments du réseau, les pores et les canaux, est rempli par un électrolyte. Cela vaut aussi pour les deux réservoirs macroscopiques en contact avec l'échantillon. La figure 3.1 illustre les caractéristiques principales d'un réseau de pores encadré par deux réservoirs macroscopiques. Afin d'unifier les notations, les réservoirs macroscopiques gauche et droit sont numérotés comme étant les pores 0 et $N + 1$. Les pressions et les potentiels électrochimiques de ces derniers définissent les gradients appliqués au réseau.

Les pores sont caractérisés par les variables de pores, c'est-à-dire la pression P , la partie idéale du potentiel électrochimique C et le potentiel électrique V . Ces quantités sont considérées comme homogènes au sein de chaque pore. Le mélange dans les pores a lieu instantanément lorsque du solvant, des solutés ou des charges y sont ajoutés. La méthode PNM implique de calculer les variables de pores qui assurent la conservation des espèces en chacun des pores lorsque des perturbations macroscopiques sont imposées au réseau. La valeur des variables de pores à l'état stationnaire permet ainsi de calculer les flux globaux d'espèces au travers de l'échantillon.

À l'échelle du canal, on utilise la matrice de transport (2.108) pour décrire le transport électrocinétique. En l'absence de gradient macroscopique, les canaux restent en équilibre de Donnan avec les pores auxquels ils sont reliés. On suppose que ceci reste vrai pour des gradients locaux, appliqués aux canaux, suffisamment faibles. La taille des pores est supposée très grande par rapport à celle des canaux. Dans ce cas, on peut donc négliger la résistance que les pores opposent au transport des espèces. Par ailleurs, on néglige les interactions qui peuvent survenir au niveau des jonctions entre les canaux et les pores, en cohérence avec le modèle du cylindre infini utilisé pour calculer la matrice de transport

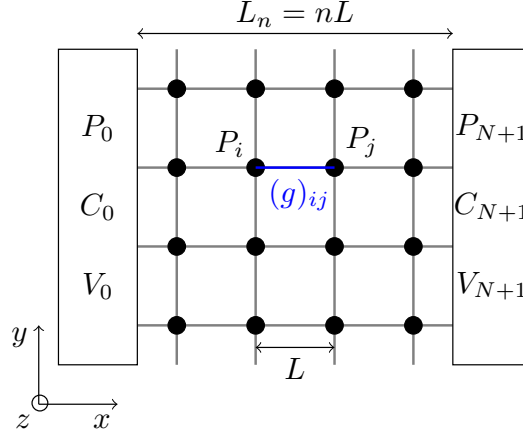


FIGURE 3.1 | Représentation en deux dimensions d'un réseau cubique de $N = n \times n \times n$ pores, encadré par deux réservoirs macroscopiques, dénotés 0 pour celui de gauche et $N + 1$ pour celui de droite. Chaque pore est caractérisé par une pression P_i , une concentration en sel ρ_i qui détermine la partie idéale de son potentiel chimique $C_i = k_B T \ln(c_i/c_{N+1})$, et un potentiel électrique V_i . Deux pores connectés i et j ($i \sim j$) sont séparés d'une longueur dite de maille L (pour une longueur totale du réseau $L_n = nL$). Les flux de solvant, de solutés et de charges entre ces deux pores sous l'effet d'une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique, dans le régime de la réponse linéaire, sont déterminés par la matrice de transport $(g)_{ij}$, qui dépend du diamètre, de la densité surfacique de charge et de la concentration en sel à l'intérieur du canal.

à l'échelle du canal. Ces interactions peuvent être traitées implicitement (et de manière approchée) à travers la longueur du canal. Cette dernière n'est en fait que la longueur sur laquelle sont appliquées les différences de variables de pores.

3.1.2 | Principe et exemple

Calcul de la perméabilité d'un réseau

À titre d'exemple, on considère le cas simple du transport de solvant seul au travers d'un réseau. La perméabilité du réseau s'évalue naturellement via la loi de Darcy

$$\mathcal{Q} = \frac{KL_n^2}{\eta} \frac{P_0 - P_{N+1}}{L_n}, \quad (3.2)$$

avec $\mathcal{Q}$ le débit total de fluide traversant le réseau à l'état stationnaire et L_n^2 la surface de contact entre le coté gauche (ou droit) de l'échantillon et le réservoir macroscopique indiqué par l'indice 0 (ou $N + 1$). Les pressions fixées pour ces deux réservoirs P_0 et P_{N+1} définissent le gradient de pression appliqué au réseau. Dans le réseau, les débits de solvant q_{ij} entre deux pores i et j sont proportionnels aux différences de pression, on a

ainsi

$$q_{ij} = g_{ij}(P_i - P_j) \quad (3.3)$$

avec

$$g_{ij} = \frac{\pi d_{ij}^4}{128\eta L_{ij}} \quad (3.4)$$

la conductance de Poiseuille pour des canaux cylindriques. d_{ij} et L_{ij} sont respectivement le diamètre du canal ij et la longueur sur laquelle est appliquée la différence de pression au canal.

Une fois connues les conductances de chacun des canaux du réseau, on cherche le champ de pression du réseau correspondant à l'état stationnaire en présence d'un gradient de pression macroscopique. Pour ce faire, on impose la conservation des débits totaux de solvant entrants en chacun des pores ($\sum_j q_{ij} = 0$). Les équations de conservation s'écrivent

$$\sum_{j \sim i} g_{ij}(P_i - P_j) = 0 \quad \forall i = 1 \dots N, \quad (3.5)$$

où la somme porte sur les n_i pores j voisins du pore i (j évidemment distinct de i). n_i est le nombre de coordinnence du pore i . Pour un réseau cubique $n_i = 6$. La conservation du solvant engendre ainsi un système linéaire de N équations. Dans ce cas particulier, le système est linéaire car la perméabilité des canaux ne dépend pas des variables des pores. La conservation des débits n'est pas appliquée aux réservoirs, la valeur de la pression y est constante. Cela fixe les conditions aux bords du système dans la direction x . Dans les directions y et z , des conditions aux bords périodiques sont utilisées. Le système d'équations linéaires à résoudre peut s'écrire sous forme matricielle

$$GP = S \quad (3.6)$$

avec $P = (P_1, \dots, P_i, \dots, P_N)$ le vecteur des pressions que l'on cherche à calculer à l'état stationnaire. Le vecteur S est un vecteur "source", dont les composantes S_i sont : 0 si le pore i n'est pas connecté à un réservoir macroscopique, $g_{i0}P_0$ ou $g_{iN+1}P_{N+1}$ selon que le pore i est connecté au réservoir de gauche ou à celui de droite. Enfin, la matrice G de taille $N \times N$, souvent appelée matrice des conductances, s'écrit pour ses éléments

$$G_{ij} = \delta_{ij} \sum_{k \sim i} g_{ik} - \delta_{i \sim j} g_{ij}. \quad (3.7)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui vaut 1 si $i = j$ ou 0 sinon. Le symbole $\delta_{i \sim j}$ vaut 1 uniquement si le pore j est voisin (et bien sûr, distinct) du pore i . Au niveau matriciel,

δ_{ij} correspond à la matrice identité et le symbole $\delta_{i\sim j}$ à une matrice de connectivité. La matrice $\delta_{i\sim j}$ est symétrique à diagonale nulle avec des composantes non nulles et égales à 1 selon que les pores sont connectés entre eux ou non. Puisque chaque pore n'est connecté qu'à un petit nombre d'autres pores, la plupart des éléments de la matrice G sont nuls (matrice dite "creuse"). Le système linéaire (3.6) peut être résolu numériquement à l'aide de l'algorithme du gradient biconjugué dont le principe est rappelé dans l'annexe D.2.

Une fois les pressions des pores (en réponse à un gradient de pression macroscopique) connues à l'état stationnaire, on peut calculer le débit global de solvant $\mathcal{Q}$ traversant le réseau dans la direction x . Ce débit peut être calculé à l'entrée du réseau, à sa sortie ou en faisant le bilan des débits pour une tranche de réseau. L'égalité de ces trois façons de calculer ce débit peut servir à vérifier que le système est correctement résolu. Le débit de solvant entrant dans le réseau s'écrit alors

$$\mathcal{Q} = \sum_{j=1}^{n_x n_y} g_{0j} (P_0 - P_j) \quad (3.8)$$

en sommant sur tous les pores connectés au réservoir de gauche. Pour des perturbations suffisamment faibles, ce débit est proportionnel à la différence de pression appliquée en régime linéaire via la perméabilité K que l'on peut calculer selon la loi de Darcy (3.2).

Exemple de résolution d'un champ de pression dans un cas simple

À titre d'illustration, on considère le cas d'un réseau $2 \times 2 \times 1$ bidimensionnel où les pores 1 et 2 sont en contact avec le réservoir 0 et les pores 3 et 4 avec le réservoir 5 (voir figure 3.2).

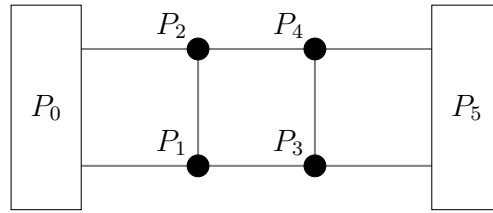


FIGURE 3.2 | Réseau bidimensionnel 2×2 encadré par deux réservoirs macroscopiques de pression P_0 et P_5 . La connection par périodicité entre les pores 1 et 2 a été omise par soucis de simplicité. Il en va de même pour les pores 3 et 4.

Le système d'équations (3.6) s'écrit dans ce cas

$$\begin{bmatrix} g_{10} + g_{12} + g_{13} & -g_{12} & -g_{13} & 0 \\ -g_{21} & g_{20} + g_{21} + g_{24} & 0 & -g_{24} \\ -g_{31} & 0 & g_{35} + g_{31} + g_{34} & -g_{34} \\ 0 & -g_{42} & -g_{43} & g_{45} + g_{42} + g_{43} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{10}P_0 \\ g_{20}P_0 \\ g_{35}P_5 \\ g_{45}P_5 \end{bmatrix}$$

où les liens entre les pores dus à la périodicité ont été enlevés pour des raisons de clarté. Le vecteur S ne contient aucun terme nul puisque les quatre pores sont tous connectés à l'un des réservoirs macroscopiques. Si on fixe $g_{ij} = 1$, $P_0 = 1$ et $P_5 = 0$, le vecteur P solution de ce système est simplement

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2/3 \\ 2/3 \\ 1/3 \\ 1/3 \end{bmatrix}. \quad (3.9)$$

On constate que le champ de pression qui en résulte est linéaire dans la direction de l'écoulement. Pour des réseaux réalistes, avec des g_{ij} ayant des valeurs différentes, c'est la pression moyenne par tranche du réseau qui est linéaire.

Ce système très simple permet de fixer les idées sur les notations utilisées et de comprendre la construction du système matriciel associé à la résolution du champ de pression dans le cas linéaire. On constate que cette matrice est symétrique ($g_{ij} = g_{ji}$) et que sa structure est déterminée par la connectivité des pores. Dans la suite j'utilise des réseaux en trois dimensions avec les coefficients de transport analytiques du chapitre précédent (2.108). Ces quantités dépendent des variables de pores via le potentiel de Donnan, ce qui rend le problème non linéaire. J'explique dans le paragraphe qui suit comment généraliser le problème linéaire avec une seule variable de pores au problème non linéaire couplé avec trois variables de pores.

3.1.3 | Extension au transport électrocinétique couplé

La prise en compte des effets électrocinétiques dans l'approche par modèle à réseaux de pores fait intervenir des variables de pores autres que la pression P . En effet, pour étudier les effets osmotique et électro-osmotique, on doit considérer des gradients de potentiel électrochimique. On définit donc pour chaque pore une concentration en sel ρ et un potentiel électrostatique ψ . En pratique, on utilise le potentiel électrostatique $V = \psi - \psi_{N+1}$ et la partie idéale du potentiel électrochimique $C = k_B T \ln(\rho/\rho_{N+1})$. On

prend comme potentiel électrochimique de référence celui du réservoir macroscopique de droite (indiqué par l'indice $N + 1$) : dans ce cas, on a $V_{N+1} = C_{N+1} = 0$. On fixe par convention la pression dans le réservoir de droite à zéro, $P_{N+1} = 0$. En plus du débit de solvant Q_0 , le débit de solutés $Q_1 = Q_+ + Q_-$ et le débit de charges $Q_2 = Q_+ - Q_-$ doivent être déterminés à l'échelle du réseau lorsque l'on impose un gradient macroscopique de pression, mais aussi de concentration en sel et de potentiel électrostatique. Au niveau d'un canal, au lieu de (3.3), on a pour les débits

$$\begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}_{ij} = \frac{\pi d_{ij}^2}{4\eta L_{ij}} \begin{pmatrix} g_0^P & g_0^C & g_0^V \\ g_1^P & g_1^C & g_1^V \\ g_2^P & g_2^C & g_2^V \end{pmatrix}_{ij} \begin{pmatrix} P_i - P_j \\ C_i - C_j \\ V_i - V_j \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

avec les conductances g_α^γ (2.108) définies au chapitre précédent et $\alpha \in \{0, 1, 2\}$ indiquant respectivement les quantités liées au solvant, au soluté et aux charges électriques. Il faut maintenant calculer trois champs de variables associés à la conservation simultanée des trois espèces en chacun des pores. Dans le cas du transport électrocinétique, l'équation de conservation (3.5) devient

$$\begin{pmatrix} Q_0 \\ Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix}_i = \sum_{j \sim i} \begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}_{ij} = \mathbf{0} \quad \forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad (3.11)$$

avec $Q_{\alpha|i}$ le débit total d'espèce α entrant dans le pore i . En plus de tripler la taille du système d'équations à résoudre, ce système d'équations n'est plus linéaire, car la plupart des coefficients g_α^γ dépendent de la concentration en sel dans les canaux (donc de celle des pores, via l'équilibre de Donnan). On doit maintenant faire appel à une méthode de résolution non linéaire pour obtenir la solution à l'état stationnaire. Dans la suite, les notations sont réorganisées pour écrire les $3N$ débits $Q_{\alpha|i}$ à annuler sous la forme d'un seul vecteur Q . Les composantes de ce vecteur s'écrivent $Q_l(X) = Q_{\alpha|i}$ avec $l = i + \alpha N$. Les variables de pores dont dépendent ces débits sont elles aussi regroupées dans un seul vecteur

$$X = (P_1, \dots, P_N, C_1, \dots, C_N, V_1, \dots, V_N). \quad (3.12)$$

Le système d'équation (3.11) s'écrit alors

$$Q_l(X) = 0 \quad \forall i \in \llbracket 1, 3N \rrbracket. \quad (3.13)$$

Les N premières composantes correspondent aux débits de solvant, les N suivantes aux débits de solutés et les N dernières aux débits de charges électriques. Le paragraphe suivant (3.2) est dédié à la méthode de résolution non linéaire utilisée pour résoudre ce

problème. Une fois que les variables de pores qui assurent l'état stationnaire du système sont connues, on calcule les débits d'espèces Q_α à travers le réseau. On exprime ces débits comme la somme des débits qui entrent dans le réseau directement depuis le réservoir de gauche, ce qui donne :

$$\begin{pmatrix} Q_0 \\ Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \sum_{j \sim 0} \begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}_{0j} = \sum_{j \sim N+1} \begin{pmatrix} q_0 \\ q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}_{N+1j}, \quad (3.14)$$

avec bien entendu l'égalité entre le débit entrant et le débit sortant des pores en contact avec le réservoir de droite $N + 1$. C'est à partir de ces trois débits que les coefficients de transport sont calculés. Par exemple, pour le calcul de la première colonne de la matrice de transport (3.1), c'est-à-dire lorsque le réseau répond à un gradient de pression ∇P (avec $\nabla C = \nabla V = 0$) on utilise une loi de Darcy généralisée

$$K_\alpha^P = -\frac{\eta Q_\alpha}{L_n^2 \nabla P}, \quad \alpha \in \{0, 1, 2\}. \quad (3.15)$$

Ici, pour $\alpha = 0$ on retrouve la loi de Darcy (3.2). Ainsi le calcul des coefficients de la matrice de transport se fait colonne par colonne en appliquant successivement un gradient de pression, de concentration et de potentiel électrique. Cela nécessite de résoudre trois fois le système non linéaire (3.11).

3.1.4 | Construction des réseaux de pores

L'objectif des modèles à réseaux de pores est de rendre compte de la complexité des milieux étudiés. Pour cela, on utilise dans ce travail des réseaux stochastiques dont les caractéristiques sont attribuées aléatoirement selon des fonctions de distribution correspondantes à un matériau donné. Dans ce cas, les coefficients de transport associés à une distribution de paramètres, et correspondant donc aux coefficients du milieu étudié, doivent être déterminés pour des réseaux suffisamment grands afin d'être représentatifs du milieu en question. De manière générale, les coefficients de transport à l'échelle du canal

$$g_\alpha^\gamma(d_{ij}, L_{ij}, \sigma_{ij}; \rho_i, \rho_j) \quad (3.16)$$

déterminées au chapitre précédent dépendent des diamètres, des longueurs et des densités surfaciques de charge des canaux. Les concentrations en sel dans les pores connectés par le canal ont aussi une influence sur le transport dans le canal. Les coefficients de transport macroscopiques

$$K_\alpha^\gamma(\bar{d}, \delta_d, \bar{L}, \delta_L, \bar{\sigma}, \delta_\sigma; \rho) \quad (3.17)$$

dépendent quant à eux des distributions utilisées pour attribuer les paramètres des canaux dans les réseaux. Pour simplifier, les distributions sont représentées par leurs valeurs moyennes (symboles coiffés d'une barre) et leurs écarts-types δ . On peut donc attribuer aléatoirement le diamètre, la longueur et la densité surfacique de charge des canaux. La concentration en sel dans les canaux dépend de ces paramètres, ainsi que des concentrations dans les pores qui ne sont donc pas connues a priori. Ces dernières dépendent de la concentration en sel ρ dans le réservoir de droite et de manière générale des paramètres des canaux.

Les distributions utilisées lors de ce travail pour étudier l'influence de l'hétérogénéité sur le transport sont des distributions de Weibull W dont l'utilisation est répandue dans la communauté des pétrophysiciens [82, 86, 92]. Elle est définie comme suit :

$$W(x; x_{\min}, k, \lambda) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x - x_{\min}}{\lambda} \right)^{k-1} \exp \left[- \left(\frac{x - x_{\min}}{\lambda} \right)^k \right], \quad (3.18)$$

avec x la variable aléatoire, $x_{\min}$ un seuil en dessous duquel la distribution est nulle, k et λ deux paramètres positifs. C'est à partir de ces deux paramètres que l'on détermine la valeur moyenne $\bar{x} = \lambda \Gamma(1 + 1/k)$ et la variance $\delta_x^2 = \lambda^2 \Gamma(1 + 2/k) - \bar{x}^2$ de la distribution, avec Γ la fonction Gamma. Les distributions utilisées dans la suite pour étudier l'influence de la distribution de diamètres sont représentées sur la figure 3.3. Pour une distribution donnée, il faut générer aléatoirement un grand nombre M de réseaux pour lesquels on calcule la matrice de transport. Puis, les coefficients de transport associés à la distribution utilisée sont évalués en réalisant la moyenne sur les M réseaux. On calcule aussi les écarts-types autour de ces valeurs moyennes.

3.2 | Résolution du problème non linéaire

3.2.1 | Algorithme de Newton

Dans ce paragraphe, j'expose la méthode numérique utilisée pour résoudre le système d'équations non linéaires (3.13) que je rappelle ici sous sa forme condensée

$$Q_i(X) = 0. \quad (3.19)$$

On utilise la méthode de Newton-Krylov, qui est une généralisation de la méthode de Newton-Raphson pour des systèmes de grande dimension [138–141], afin d'annuler ces $3N$ fonctions. Il s'agit d'une méthode itérative : à chaque itération, on dispose d'une estimation de la solution que l'on cherche à affiner. On linéarise les fonctions à annuler autour de cette estimation, l'estimation du pas suivant correspond au point de l'espace des variables qui annule les fonctions linéarisées. Pour cela, on développe pour chacun des

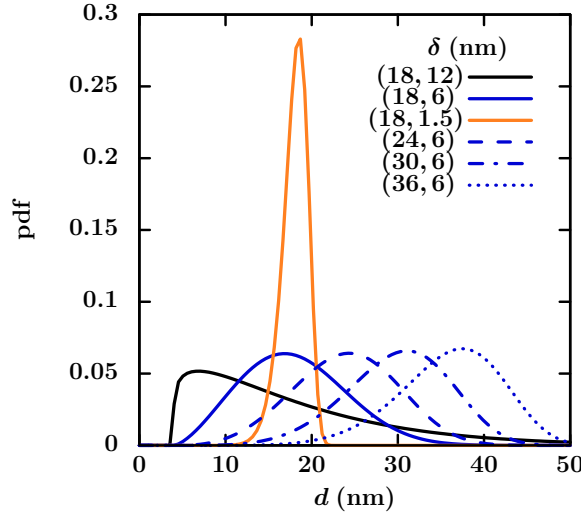


FIGURE 3.3 | Distributions de Weibull utilisées pour attribuer les diamètres des canaux, indiquées par leur diamètre moyen et leur variance ($\bar{d}$, δ). Les lignes continues correspondent au même diamètre moyen $\bar{d} = 18$ nm, tandis que les lignes discontinues correspondent à la même variance $\delta = 6$ nm. Le diamètre minimum est $d_{min} = 4$ nm.

pores et des espèces les débits suivant les variables X :

$$Q_i(X + dX) = Q_i(X) + \frac{\partial Q_i}{\partial X_j} dX_j + O(dX^2) . \quad (3.20)$$

La nouvelle estimation $X + dX$ de la solution à l'itération suivante est obtenue en annulant les débits linéarisés $Q_i(X + dX)$. La correction dX (aussi appelée “pas”) à apporter à l'estimation X est donc solution de

$$J_{ij} dX_j = -Q_i(X) . \quad (3.21)$$

avec $J_{ij} = \frac{\partial Q_i}{\partial X_j}$ la matrice jacobienne associée au vecteur Q évalué en X .

À chaque itération du solveur non linéaire, il faut donc résoudre un système d'équation linéaire de taille $3N$. La résolution de ce système d'équation linéaire se fait par un algorithme de type gradient biconjugué puisque cette matrice n'est pas symétrique. Pour des raisons de robustesse, de simplicité et de performances, l'algorithme BiCGstab($\ell = 4$) a été retenu pour calculer le pas (voir annexe D.5). L'algorithme de Newton-Krylov (NK) peut se résumer de la manière suivante :

$X_0, Q(X_0)$	estimation initiale de la solution et calcul des flux
Tant que $\ dX_k\ > \text{tolX}$ ou $\ Q(X_k)\ > \text{tolNK}$	
$Q(X_k), J_k$	calcul des flux et de la Jacobienne
dX_k tel que $\ J_k dX_k + Q(X_k)\ < \text{tolCG}_k$	calcul du pas

$$X_{k+1} = X_k + \alpha_k dX_k$$

mise à jour de la solution

Les indices 0 et k indiquent le numéro de l'itération. L'algorithme s'arrête lorsqu'il ne propose plus d'évolution pour les champs de variables ($\|dX_k\| \leq \text{tolX}$ avec tolX la précision voulue pour le calcul des variables de pores X) ou lorsque les flux sont annulés avec une précision de tolNK ($\|Q(X_k)\| \leq \text{tolNK}$). À chaque itération du solveur non linéaire, le pas (3.21) est calculé avec une précision tolCG_k . Cette précision peut être changée en fonction du nombre d'itérations k du solveur non linéaire effectuées. En effet, la correction apportée à la solution étant de plus en plus petite, une trop grande précision dans les premières itérations du solveur NK serait inutile et coûteuse en temps alors qu'une précision insuffisante lors d'itérations avancées peut mener à une stagnation de la convergence. On choisira une précision respectant les critères précédents [141], augmentant avec le nombre d'itérations et avec une valeur initiale de 10^{-7} (erreur absolue) :

$$\text{tolCG}_k = \frac{10^{-7}}{(k+1)^\theta} \frac{\|Q(X_k)\|}{\max(\|Q(X_0)\|, \|Q(X_{k-1})\|)} . \quad (3.22)$$

La précision augmente donc proportionnellement à la diminution de l'erreur, elle peut aussi augmenter en cas "d'incident de convergence" en fonction de l'importance de ce dernier. En effet, si à l'itération $k-1$ la solution proposée est moins bonne que l'estimation initiale alors il faut augmenter la précision de la correction. L'exposant θ est choisi entre 1 et 2, une valeur proche de 2 renforce l'importance du nombre d'itérations sur la précision du pas dX . Dans notre cas, $\theta = 1$ suffit. La réactualisation de la solution X peut être modifiée par un facteur d'amortissement α_k . Ce dernier sera pris constant au cours des itérations successives. Cette valeur peut néanmoins différer en fonction de l'algorithme utilisé pour calculer le pas.

Comme on pourra le constater dans le prochain paragraphe, ce type de solveur est très efficace même pour l'étude de grands systèmes, à condition d'utiliser des solveurs linéaires performants et stables pour la résolution du pas à chaque itération. Des améliorations au niveau de la méthode de Newton peuvent être apportées, des méthodes modifiées de Newton ont vu le jour (High-order Newton-Krylov methods [142]) et des versions ne nécessitant plus la connaissance et la mise en mémoire de la matrice jacobienne sont possibles (Jacobian-free Newton-Krylov methods [143]). Il pourrait être judicieux à l'avenir d'utiliser ces dernières versions, bien que complexes à mettre en œuvre, afin d'éviter la fastidieuse étape d'implémentation de la matrice jacobienne.

3.2.2 | Implémentation de la Jacobienne en tant que matrice creuse

À chaque itération du solveur non linéaire, on doit évaluer la matrice jacobienne (aussi appelée Jacobienne), ce qui nécessite de mettre en mémoire un tableau de $3N \times 3N$

nombres. Ses éléments sont les dérivées des flux totaux entrants à chaque pore par rapport aux variables du pore lui-même ainsi que celles des pores qui lui sont connectés. La Jacobienne reflète donc la connectivité des pores. Schématiquement, la Jacobienne peut être représentée par une matrice 3×3 par blocs de taille $N \times N$

$$\begin{bmatrix} \partial_P Q_0 & \partial_C Q_0 & \partial_\psi Q_0 \\ \partial_P Q_1 & \partial_C Q_1 & \partial_\psi Q_1 \\ \partial_P Q_2 & \partial_C Q_2 & \partial_\psi Q_2 \end{bmatrix}. \quad (3.23)$$

Les colonnes correspondent aux dérivées par rapport aux différentes variables de pores, tandis que les lignes correspondent aux différentes espèces. Afin d'explicitier cette notation, on écrira par exemple pour deux pores le premier bloc

$$\partial_P Q_0 = \begin{bmatrix} \partial_{P_1} Q_0^1 & \partial_{P_2} Q_0^1 \\ \partial_{P_1} Q_0^2 & \partial_{P_2} Q_0^2 \end{bmatrix}. \quad (3.24)$$

Sachant que les pores ne sont connectés que localement entre eux, cette matrice possède un grand nombre de coefficients nuls (pour des réseaux de grandes tailles). La figure 3.4 montre le schéma de remplissage d'un bloc de la Jacobienne. Les termes non nuls sont très peu nombreux (d'où le terme de matrice creuse) et disposés de manière régulière dans la matrice selon la connectivité du réseau. Une telle matrice possède une structure par bande symétrique où les bandes sont numérotées en fonction des liens qui connectent les pores entre eux. Cependant, cette matrice n'est pas symétrique. La structure de cette matrice est dépendante de la façon dont les pores sont numérotés (voir figure 3.5). Par exemple, pour la bande numéro 2, on voit que cette bande est discontinue : tous les $n_y - 1$ pores on numérote un pore de bord j qui est connecté par périodicité au pore $j - n_y$ et non plus au pore $j + 1$. Puisque le réseau n'est pas périodique selon l'axe x , la bande numéro 1 est discontinue non pas par périodicité mais parce que tous les $n_y(n_x - 1)$ pores il y a n_x pores connectés au réservoir de droite. La bande numéro 5 n'est pas discontinue puisque tous les pores connectés par périodicité selon l'axe z sont numérotés en un seul bloc.

L'écriture de la Jacobienne dans la mémoire vive se fait donc en utilisant des techniques d'implémentations spécifiques aux matrices creuses permettant d'éviter l'écriture de zéros et donc de gagner de la mémoire et du temps de calcul. Le stockage se fait en deux tableaux : un pour les coefficients non nuls (Jacobienne réduite) de la matrice et l'autre pour la position de ces derniers dans la Jacobienne. La matrice jacobienne n'étant utilisée que lors de la multiplication de vecteurs, le tableau de position doit juste indiquer avec quelle composante du vecteur multiplier le coefficient de la Jacobienne réduite. La matrice des positions et la Jacobienne réduite sont toutes deux de taille $3N \times 21$ avec $21 = 3(n_c + 1)$

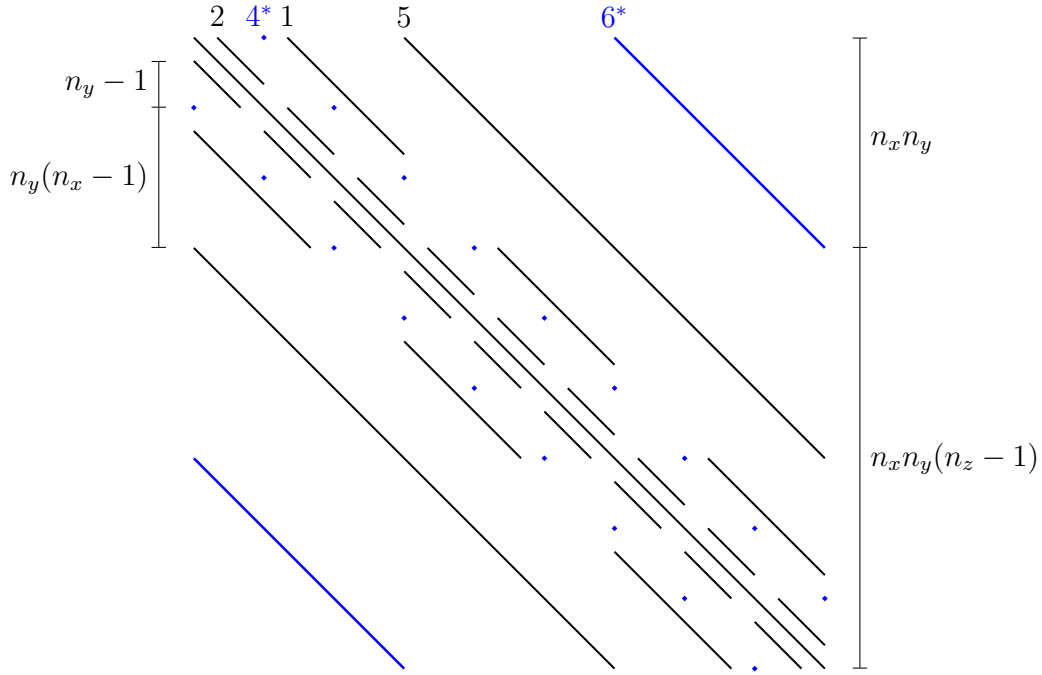


FIGURE 3.4 | Représentation schématique d'un bloc de la Jacobienne pour un réseau tridimensionnel de $n_x \times n_y \times n_z$ pores. Les termes ajoutés par périodicité du réseau dans les directions y (points) et z sont en bleu (les bandes ajoutées par symétries sont indiquées avec des étoiles). Les numéros des bandes correspondent à ceux des liens connectant les pores (voir figure 3.5), les étoiles indiquent les bandes rajoutées par périodicité. Les bandes 4, 2*, 3, 6 et 5* (dont les numéros ne figurent pas sur le schéma) sont les symétriques des bandes numérotées sur le schéma.

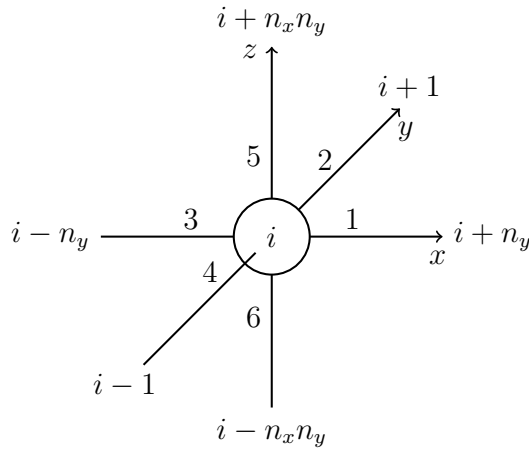


FIGURE 3.5 | Numérotation relative des pores selon les directions utilisées dans le code de simulation EPNM. Les pores sont numérotés à partir de 1 jusqu'à N de manière croissante dans les directions y , puis x et enfin z . Par exemple, le pore i est connecté au pore $i + n_y$ par le lien numéro 1.

($n_c = 6$ est le nombre de voisins dans un réseau cubique). Pour un échantillon de $20 \times 20 \times 20$ pores on passe d'une matrice contenant 24000 colonnes à deux matrices de seulement 21 colonnes chacune. L'implémentation de la matrice réduite est réalisée en ordonnant les éléments par rapport aux directions dans lesquelles les pores voisins se trouvent, plutôt que par les numéros des pores. Par exemple, pour un bloc $N \times N$ de la Jacobienne (figure 3.4), les colonnes du bloc ($N \times 7$) correspondant de la Jacobienne réduite sont les bandes numérotées de la figure 3.4. Le bloc correspondant de la matrice des positions indique les numéros des pores connectés au pore indiqué par le numéro de la ligne par le lien indiqué par le numéro de la colonne. La structure par bloc de la matrice jacobienne est conservée par les matrices utilisées lors de l'implémentation.

En pratique on préconditionne partiellement le système d'équations à résoudre pour la résolution du pas, ce qui revient à multiplier (3.21) par une matrice diagonale dont les termes correspondent aux termes diagonaux de la Jacobienne. En fait, on résout donc

$$\frac{1}{J_{ii}} J_{ij} dX_j = -\frac{1}{J_{ii}} Q_i(X) . \quad (3.25)$$

Cette étape sert à améliorer la convergence de l'algorithme utilisé pour résoudre le système d'équation. Pour certains problèmes, le préconditionnement d'un système d'équations peut être nécessaire afin de converger vers la solution. Des méthodes de préconditionnement plus élaborées peuvent apporter des gains de performance importants [144], mais ces méthodes rendent les algorithmes difficiles à coder. De plus, l'utilisation d'un solveur linéaire de type gradient biconjugué suffit pour obtenir des coûts faibles en temps de calcul.

3.3 | Convergence et validation de la méthode numérique

À l'échelle du réseau, la matrice de transport est connue à l'avance dans deux cas :

- lorsque le problème de transport est linéaire (les coefficients des canaux ne dépendent pas des variables de pores), la pression moyenne par tranche de réseau varie linéairement dans la direction de l'écoulement lorsque la taille du réseau est grande dans les directions transverses,
- dans le cas du transport électrocinétique couplé, même si le problème est non linéaire, pour des réseaux homogènes où les canaux sont tous identiques, la matrice de transport à l'échelle du réseau est la même que celle du canal.

Le premier cas, où seul le champ de pression est considéré (ainsi que les flux de solvant), est utilisé pour vérifier l'implémentation du solveur.

Dans un premier temps, on considère des échantillons numériques de différentes tailles, avec des distributions uniformes de diamètres et de longueur. Les diamètres sont compris entre 2 et 100 nm et les longueurs entre 5 et 500 nm. De telles distributions uniformes conduisent à des milieux très hétérogènes et constituent un test pour le solveur. Les pressions P_0 et P_{N+1} des réservoirs macroscopiques sont fixés respectivement à 1 et à 0. Les pressions initiales sont fixées aléatoirement entre 0 et 1. De cette manière on crée un problème difficile à résoudre pour le solveur puisque l'initialisation est éloignée de la solution. Les calculs sont réalisés sur un seul réseau ($M=1$). La figure 3.6 montre la pression moyenne par tranches de réseau perpendiculaires à l'axe x de l'écoulement. Les réseaux utilisés ici ont les tailles suivantes : $n_x = 10$, $n_y = n_z = 5, 25, 50$. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types autour des pressions moyennes par tranches. Les symboles sans barres d'erreur représentent les pressions moyennes initiales (aléatoires). Cette pression moyenne varie linéairement en fonction de x pour des réseaux infinis. On constate que pour des réseaux de plus en plus grand dans les directions perpendiculaires à l'écoulement (la taille selon x est maintenue constante par simplicité), la pression moyenne devient linéaire. Les écarts à la linéarité sont dus à des distributions de tailles de canaux aléatoires. En prenant des tailles fixes sur l'ensemble du réseau on aurait un champ de pression moyenne totalement linéaire. Ainsi, de grands réseaux de pores peuvent réduire ces écarts lors de distributions de tailles uniformes. L'implémentation de l'algorithme de Newton-Krylov utilisé est donc validé à ce stade.

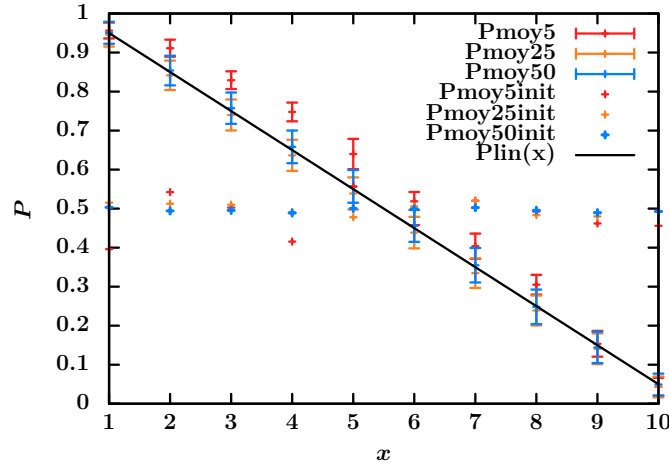


FIGURE 3.6 | Pression moyenne par tranche de réseau selon x . Les tranches sont dans les directions transverses y et z . Les suffixes 5, 25 et 50 font référence à la taille des réseaux selon les axes y et z . La ligne solide indique la droite passant par 1 en 0, et par 0 en 1. Pour de grands échantillons, la pression moyenne est linéaire dans la direction de l'écoulement.

Il faut maintenant passer à la validation numérique du modèle prenant en compte la totalité des couplages électrocinétiques dans le cadre d'une approche par réseaux de pores. À cet effet, on choisit des paramètres physiques en lien avec l'argilite du COx.

Plus spécifiquement, on considère comme au chapitre précédent un système à $T = 298$ K composé d'eau comme solvant ($\eta = 10^{-3}$ Pa s et $\epsilon = 78.5$) et de chlorure de sodium comme sel monovalent ($D_+ = 1.3 \cdot 10^{-9}$ m² s⁻¹ et $D_- = 2.0 \cdot 10^{-9}$ m² s⁻¹). La densité surfacique de charge est comprise dans l'intervalle $\sigma \in [-0.1, 0]$ e nm⁻², et la concentration en sel dans l'intervalle $c \in [10^{-3}, 10^{-1}]$ mol L⁻¹. La longueur des canaux est fixée à $L = 160$ nm, et le diamètre minimum est $d_{min} = 4$ nm. De plus petits pores se trouvent dans les argiles, mais le modèle PNP utilisé ici pour décrire l'électrolyte à l'échelle du canal n'est pas adéquat en dessous de cette limite.

On utilise plusieurs distributions de diamètres avec comme diamètres moyens $\bar{d} = 18, 24, 30$ et 36 nm et comme écarts-types $\delta = 1.5, 6$ et 12 nm. Pour ces plages de paramètres, un nombre $M = 80$ de réalisations pour calculer les moyennes sur les réseaux pour une distribution donnée est un bon compromis entre la précision et le temps de calcul. Ce paramètre sera fixe dans toute la suite. Afin de rester dans le régime de la réponse linéaire, on applique uniquement de faibles gradients macroscopiques. Plus précisément, les résultats présentés dans la suite ont été réalisés avec $\nabla P = 10^{-6}$ Pa nm⁻¹, $\nabla C = 10^{-9}$ J nm⁻¹ et $\nabla V = 10^{-14}$ V nm⁻¹. Une autre conséquence du régime de la réponse linéaire est que les flux calculés en présence de plusieurs gradients doivent en principe s'additionner. À l'échelle du réseau, la somme des flux calculés pour des gradients appliqués séparément est bien égale aux flux calculés en présence des trois gradients en même temps (avec des erreurs relatives inférieures à 10^{-5} %).

Le dernier paramètre qui doit être choisi avec précaution est le nombre de pores $N=n^3$ dans les réseaux. Il doit être suffisamment grand pour assurer un bon échantillonnage de la fonction de distribution. La matrice de transport K_n , calculée pour des réseaux de taille n , doit converger pour des grandes tailles de réseaux vers une limite K_∞ , qui est la "vraie" matrice de transport associée à la distribution utilisée pour construire les réseaux. On devrait aussi considérer la limite pour un nombre infini M de réseaux. Afin de présenter la convergence, la perméabilité K_0^P en fonction de n est représentée sur la figure 3.7, pour un diamètre moyen $\bar{d} = 18$ nm et plusieurs valeurs pour l'écart-type δ de la distribution de diamètres. Pour chacune des tailles n , la moyenne ainsi que l'écart-type de la perméabilité calculées à partir de M réseaux sont indiqués.

La perméabilité converge bien vers une valeur K_∞ pour des grandes tailles n , et l'écart-type autour de la perméabilité diminue lorsque l'on augmente le nombre de pores dans les réseaux. On constate que la convergence est plus difficile pour des distributions à grande variance. Il est à noter que dans le cas simple où tous les canaux sont identiques ($\delta = 0$) la matrice de transport doit être égale à celle du canal. C'est en effet le cas, pour les paramètres utilisés ici, avec une erreur relative inférieure à 10^{-5} %, pour des tailles $n < 30$. Dans la suite, on fixe $n = 20$, ce qui fournit une estimation de K_∞ précise à 1% près. Ceci est en accord avec les études précédentes par PNM pour d'autres phénomènes de transport (voir [145]).

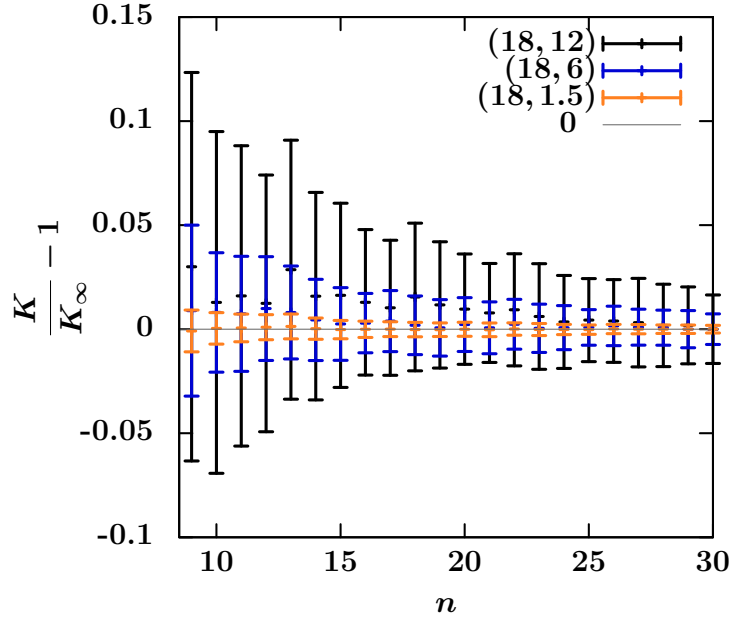


FIGURE 3.7 | Perméabilité K_0^P en fonction de la taille des réseaux n pour une densité surfacique de charge $\sigma = -0.1 \text{ e nm}^{-2}$ et une concentration en sel dans le réservoir $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats sont comparés à K_∞ (calculé pour $n = 30$), pour des distributions de diamètre de moyenne $\bar{d} = 18 \text{ nm}$ et d'écart-type $\delta_d = 12 \text{ nm}$ (noir), 6 nm (bleu), et 1.5 nm (orange). Les moyennes et les écarts-types sont calculées pour $M = 80$ réseaux. Les résultats obtenus pour d'autres valeurs de c et σ sont très similaires.

3.4 | Matrice de transport à l'échelle du réseau

Nous passons maintenant au calcul numérique des coefficients de la matrice de transport (3.1) à l'échelle du réseau. En premier lieu, pour une distribution de diamètres donnée, on regarde l'influence de la densité surfacique de charge et de la concentration en sel dans le réservoir sur ces coefficients de transport. Dans un second temps, pour une densité surfacique de charge fixée, on étudie l'influence de la distribution de diamètres en fonction de la concentration en sel. Comme expliqué plus haut, les résultats correspondant à une distribution de diamètres donnée sont des moyennes réalisées sur 80 réseaux de taille $20 \times 20 \times 20$ construits à partir de la distribution. Dans ce paragraphe, la distribution de diamètres utilisée pour générer les réseaux est la distribution de Weibull avec un diamètre moyen $\bar{d} = 18 \text{ nm}$ et un écart-type $\delta_d = 12 \text{ nm}$.

3.4.1 | Symétrie de la matrice de transport électrocinétique

Tout d'abord, la matrice de transport macroscopique est symétrique, conformément aux prédictions théoriques [146, 147]. Cette propriété de la matrice est vérifiée pour toutes les gammes de paramètres utilisées lors de ce travail. Dans le pire des cas, l'erreur relative

des coefficients de transport non diagonaux, par exemple $(K_2^C - K_1^V)/K_1^V$, reste inférieure à 10^{-4} %, sinon cette erreur reste proche de 10^{-7} %.

3.4.2 | Influence de la concentration en sel et de la densité surfacique de charge

Perméabilité K_0^P

La figure 3.8 montre la perméabilité macroscopique K_0^P . Tandis que pour des canaux aux parois électriquement neutres ($\sigma = 0$) la perméabilité est indépendante de la concentration en sel c dans le réservoir, K_0^P diminue lorsque la densité surfacique de charge $|\sigma|$ augmente. De même, lorsque les canaux sont chargés, K_0^P diminue lorsque la concentration c en sel diminue. Un tel résultat peut paraître surprenant au premier abord, puisque la perméabilité (2.34) d'un seul canal ne dépend pas de la présence de charges électriques à la surface ou dans le fluide. Cette variation à l'échelle macroscopique est due au fait que les flux macroscopiques résultent d'un équilibre entre différents flux locaux, de solvant, de solutés ou de charges, devant assurer les lois de conservation à chaque pore. Par exemple, un gradient de pression macroscopique induit localement des courants d'écoulement qui tendent à séparer les charges à l'échelle du canal. En réaction, l'apparition de gradients locaux de potentiel électrostatique le long des canaux induisent des flux électro-osmotiques. Ces champs électriques assurent la non accumulation des charges dans les pores en s'opposant au flux global de solvant induit par le gradient de pression, ce qui a pour conséquence d'atténuer la perméabilité.

De tels couplages électrocinétiques sont plus prononcés lorsque la densité surfacique de charge $|\sigma|$ est élevée et que la concentration en sel c est faible. Pour des concentrations en sel élevées (proches de 0.1 mol L^{-1}), l'écrantage des interactions électrostatiques est si fort que les effets électrocinétiques ne sont plus perceptibles. Par conséquent, la perméabilité macroscopique est moins sensible à la concentration en sel et à la densité surfacique de charge. Comme on le verra ci-dessous, le couplage entre les différents types de flux locaux et la diminution de la perméabilité macroscopique K_0^P qui en résulte dépendent aussi de l'hétérogénéité du milieu.

Coefficients de transport K_0^C et K_1^P

Le coefficient osmotique macroscopique K_0^C , décrivant le flux de solvant induit par un gradient de concentration en sel, est représenté sur la figure 3.9. Sans surprise, le flux osmotique augmente avec la concentration en sel. De la même manière que pour la perméabilité macroscopique, l'effet de la densité surfacique de charge est plus prononcé pour des concentrations en sel faibles (c'est-à-dire lorsque l'écrantage électrostatique est faible). L'évolution de K_0^C en fonction de c et σ est qualitativement la même que celle du coefficient osmotique g_0^C correspondant à l'échelle du canal donné par (2.108). D'après la

symétrie de la matrice de transport macroscopique, ces résultats sont identiques pour le flux de solutés induit par un gradient de pression, quantifié par le coefficient K_1^P .

Coefficients de transport K_0^V et K_2^P

La figure 3.10 montre le coefficient électro-osmotique macroscopique K_0^V qui décrit le flux de solvant sous l'influence d'un champ électrique. Lorsque $\sigma = 0$, cet effet est évidemment absent ; il apparaît uniquement pour des canaux électriquement chargés. Comme pour le coefficient g_0^V (2.108) correspondant à l'échelle du canal, le coefficient macroscopique K_0^V diminue lorsque la concentration en sel augmente, à cause de l'écrantage de la charge de surface. Pour de fortes densités surfaciques de charge, diminuer la concentration en sel a pour conséquence d'affaiblir légèrement l'électro-osmose. Ceci contraste avec l'électro-osmose pour un canal seul, qui atteint un plateau lorsque la concentration en sel est proche de zéro (voir aussi la figure 3.15 en dessous).

Une telle diminution observée à l'échelle du réseau est aussi une conséquence de l'équilibre entre différents type de flux locaux, de manière similaire au cas de la perméabilité. Par exemple, un champ électrique macroscopique provoque localement des courants électriques au travers des canaux. L'électroneutralité au sein des pores est rétablie par l'apparition de gradients de pression locaux opposés aux champs électriques locaux, ce qui a pour conséquence d'affaiblir le flux de solvant global dû à l'électro-osmose. Par symétrie de la matrice de transport macroscopique, les résultats obtenus pour K_0^V sont

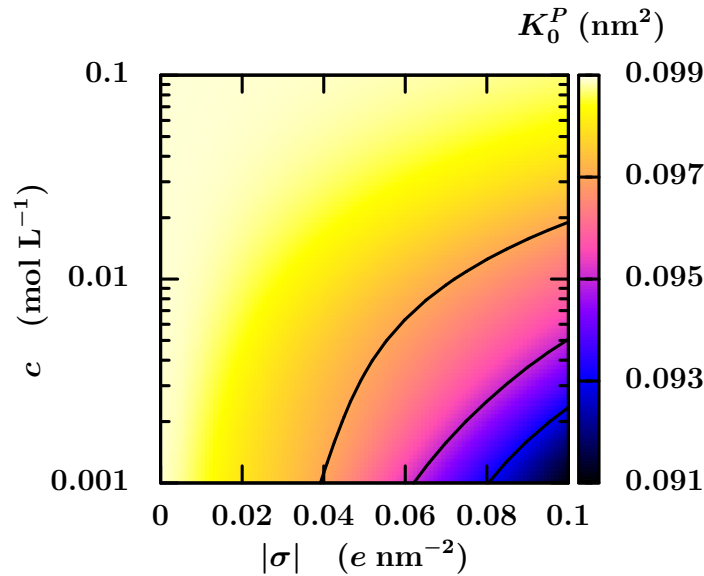


FIGURE 3.8 | Perméabilité macroscopique K_0^P (en nm^2) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

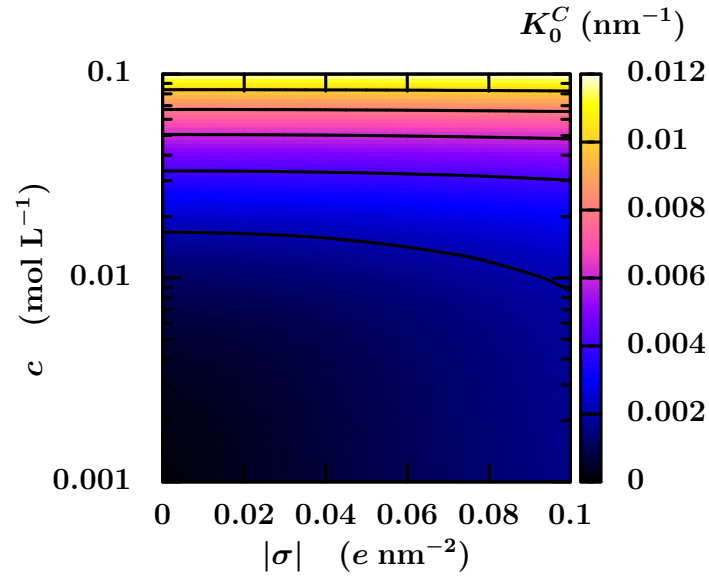


FIGURE 3.9 | Coefficient osmotique macroscopique K_0^C (en nm^{-1}) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

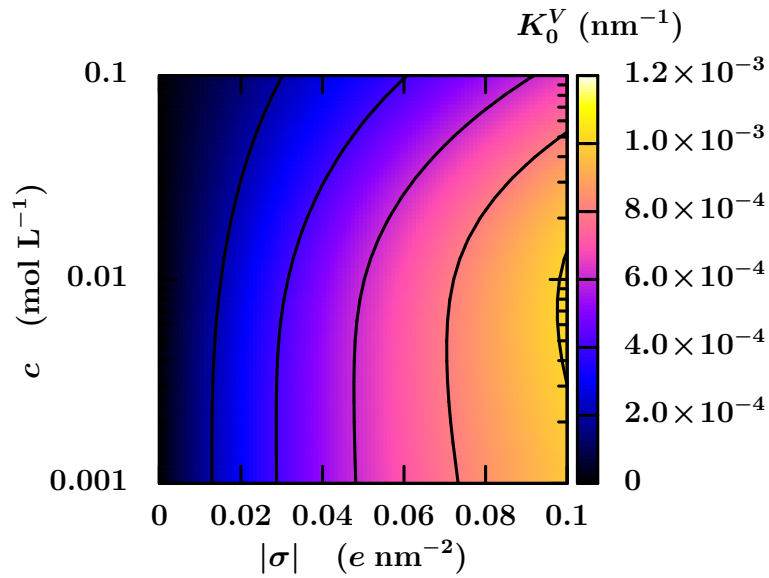


FIGURE 3.10 | Coefficient électro-osmotique macroscopique K_0^V (en nm^{-1}) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

aussi valables pour K_2^P , le coefficient macroscopique décrivant le courant électrique induit par un gradient de pression (courant d'écoulement).

Coefficient de transport K_1^C

Le coefficient macroscopique K_1^C , représenté sur la figure 3.11, décrit le flux de soluté sous l'effet d'un gradient de concentration en sel. Ce coefficient effectif prend en compte à la fois la diffusion et l'advection par le biais du flux osmotique. Il varie principalement avec la concentration en sel c . Pour de très fortes densités surfaciques de charge on peut noter une très légère augmentation de K_1^C due à l'osmose. Ce coefficient évolue qualitativement de la même manière que le coefficient g_1^C (2.108) correspondant à l'échelle du canal.

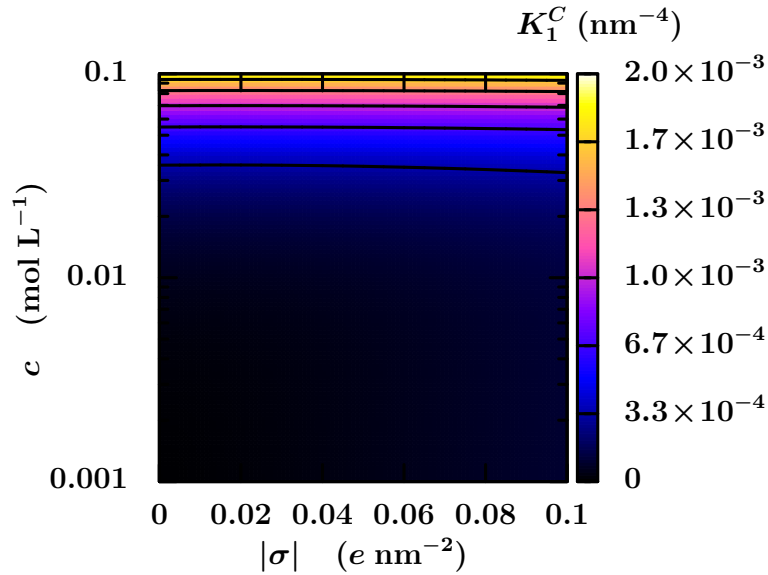


FIGURE 3.11 | Coefficient macroscopique K_1^C (en nm^{-4}) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

Coefficients de transport K_1^V et K_2^C

L'effet d'un champ électrique sur le transport macroscopique de soluté est décrit par le coefficient K_1^V , représenté sur la figure 3.12 en fonction de σ et de c . Une caractéristique propre à ce coefficient est l'existence de deux régions correspondantes à des valeurs négatives et positives. Cela vient du fait que les coefficients de diffusion sont différents ($D_- > D_+$) pour les ions sodium et chlorure considérés dans cette étude. En fonction de leurs concentrations relatives dans le milieu poreux, qui dépendent à la fois de la densité surfacique de charge et de la concentration de sel, le flux global de solutés peut

être dirigé soit dans la direction du champ électrique, soit dans la direction opposée. Il est à noter que la description du transport électrocinétique utilisée dans ce travail ne prend pas en compte les champs électriques internes pouvant apparaître à cause des mobilités différentes des ions (théorie de Nernst-Hartley [148]). Pour de fortes densités surfaciques de charge, abaisser la concentration en sel a pour conséquence de diminuer légèrement K_1^V . Contrairement à l'électro-osmose, cette diminution est déjà présente pour le coefficient g_1^V (2.108) correspondant à l'échelle du canal. Toujours grâce à la symétrie de la matrice de transport macroscopique, les observations faites sur le coefficient K_1^V sont aussi valables pour le coefficient K_2^C décrivant le flux de charge sous l'influence d'un gradient de concentration en sel.

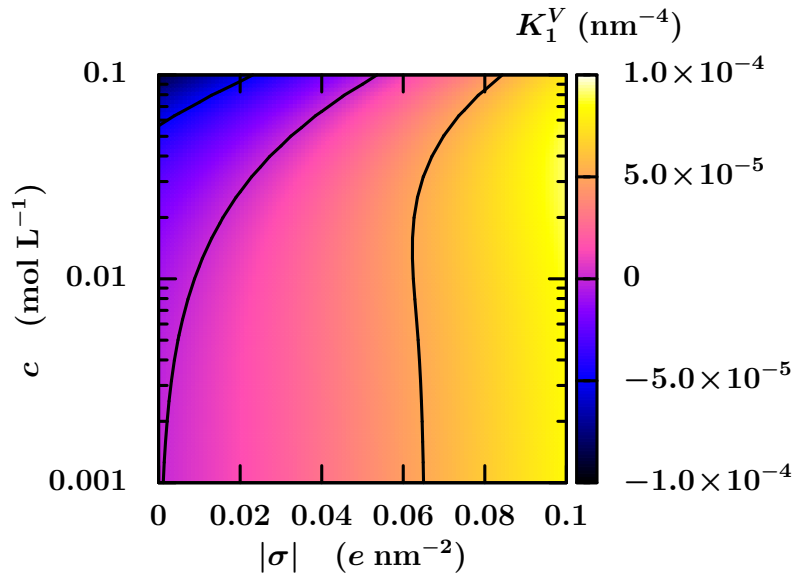


FIGURE 3.12 | Coefficient macroscopique K_1^V (en nm^{-4}) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

Conductance électrique K_2^V

Enfin, la conductance électrique macroscopique K_2^V est présentée sur la figure 3.13. Le courant électrique induit par un gradient de potentiel électrostatique augmente avec la concentration en sel et la densité surfacique de charge. Le coefficient K_2^V est de plus en plus sensible à la densité surfacique de charge à mesure que la concentration en sel diminue, c'est-à-dire lorsque l'écrantage des interactions électrostatiques est faible. La conductance électrique macroscopique évolue qualitativement de la même manière que le coefficient g_2^V (2.108) correspondant à l'échelle du canal.

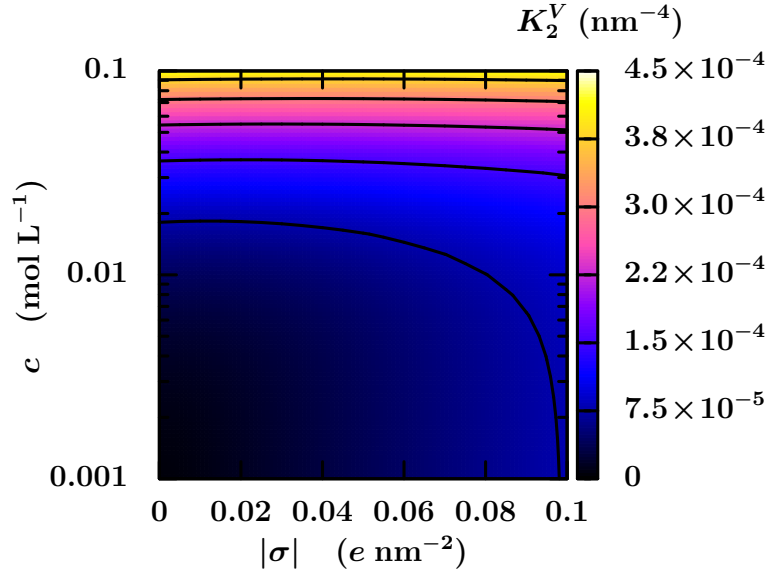


FIGURE 3.13 | Conductance électrique macroscopique K_2^V (en nm^{-4}) en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir en équilibre avec le matériau poreux chargé, et de la densité surfacique de charge σ des canaux.

En conclusion, excepté pour la perméabilité et l'électro-osmose, les coefficients de transport à l'échelle du réseau se comportent qualitativement de la même manière que les coefficients pour un seul canal de diamètre $d = \bar{d}$, le diamètre moyen de la distribution. Les différences de comportement entre l'échelle du canal et celle du réseau trouvent leur origine dans la présence simultanée des couplages et d'hétérogénéités dans l'échantillon. Pour un réseau constitué d'un seul et unique canal (variance de la distribution de diamètres nulle), la matrice de transport électrocinétique à l'échelle du canal est identique à celle du réseau. Il en va de même pour des réseaux hétérogènes lorsque il n'y a pas de couplage entre les flux.

3.4.3 | Influence de l'hétérogénéité du milieu

Distribution de diamètres

On étudie maintenant l'influence de la distribution de diamètres sur le transport électrocinétique à l'échelle du réseau. Plus précisément, on regarde l'évolution de la perméabilité K_0^P et du coefficient de couplage électro-osmotique K_0^V en fonction du diamètre moyen et de la variance de la distribution de diamètres. L'étude numérique présentée dans ce paragraphe est conduite pour une densité surfacique de charge $\sigma = -0.08 e \text{ nm}^{-2}$.

Au paragraphe précédent, on a montré que la perméabilité d'un réseau de canaux chargés dépend de la concentration en sel, à cause de la conservation locale des différents

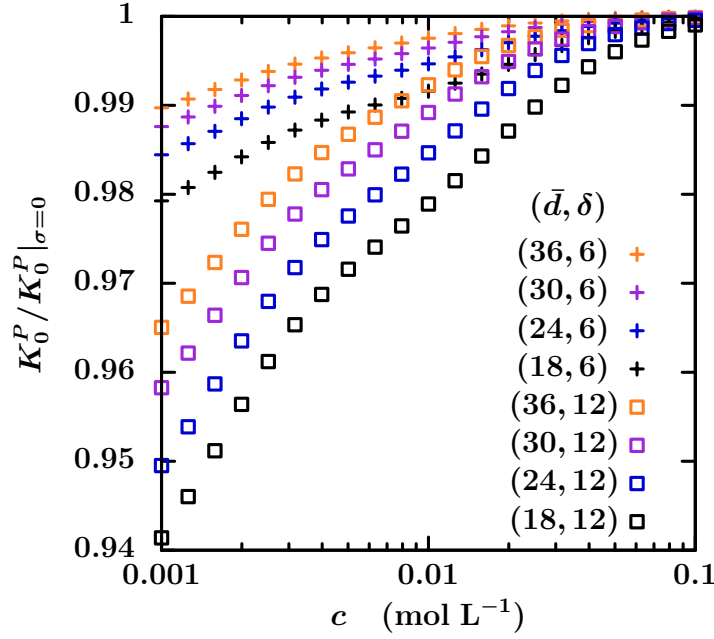


FIGURE 3.14 | Perméabilité macroscopique, normalisée par la perméabilité calculée pour des canaux électriquement neutres ($\sigma = 0$), en fonction de la concentration en sel c , pour des distributions de Weibull pour plusieurs diamètres moyens et écarts-types $(\bar{d}, \delta_d)$. Les symboles correspondent à des distributions pour des écarts-types $\delta_d = 6$ nm (+) et 12 nm ($\square$). Les couleurs indiquent le diamètre moyen $\bar{d}$: 18 nm (noir), 24 nm (bleu), 30 nm (violet), et 36 nm (orange).

types de flux couplés entre eux. Ceci n'est pas vrai pour des canaux neutres. Sur la figure 3.14, on montre les variations de la perméabilité macroscopique en fonction de la concentration en sel c dans le réservoir, pour diverses distributions de diamètres. On remarque que la diminution de la perméabilité due à l'apparition de flux électrocinétiques locaux est plus importante pour de faibles concentrations en sel. Ceci est dû au fait que les couplages sont d'autant plus forts que l'écrantage électrostatique est faible. De plus, la diminution de la perméabilité est plus prononcée pour de petits diamètres moyens, et pour de grandes variances de la distribution de diamètres. On remarque aussi que l'écart-type de la distribution a plus d'influence sur la diminution de la perméabilité que le diamètre moyen. Dans les cas où le diamètre moyen est petit et l'écart-type est grand, il y a un plus grand nombre de petits canaux dans lesquels les couplages sont plus importants. En effet, pour une distribution de Weibull avec un diamètre moyen de 18 nm, le diamètre médian passe de 13.6 nm à 10.8 nm lorsque l'écart-type passe de 6 à 12 nm.

L'influence de la distribution de diamètres sur le coefficient électro-osmotique K_0^V à l'échelle du réseau est illustré sur la figure 3.15. K_0^V diminue lorsque la concentration en sel augmente ou lorsque le diamètre moyen augmente, de la même manière que pour un seul canal de diamètre $d = \bar{d}$, sauf pour des échantillons très homogènes avec de faibles concentrations en sel (dans ce cas, K_0^V est décroissant à mesure que la concentration

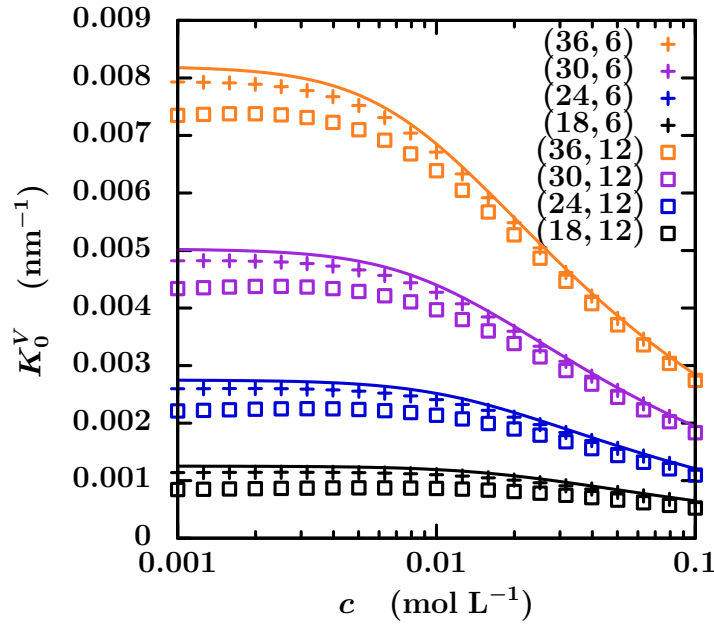


FIGURE 3.15 | Coefficient électro-osmotique macroscopique en fonction de la concentration en sel. Les lignes représentent l'électro-osmose (2.108) pour des canaux de diamètre $d = \bar{d}$. Les mêmes couleurs et symboles que ceux de la figure 3.14 sont utilisés.

baisse, au lieu d'augmenter). De même, le coefficient électro-osmotique macroscopique diminue par rapport au coefficient électro-osmotique du canal seul lorsque l'écart-type de la distribution augmente. Cette différence est de moins en moins marquée à mesure que la concentration en sel augmente. Pour de fortes concentrations en sel le coefficient de transport électro-osmotique à l'échelle de l'échantillon est bien reproduit par celui correspondant à l'échelle du canal.

Distribution de densité surfacique de charge

On utilise ici deux types de distribution de diamètres, soit une distribution de Weibull avec les paramètres $\bar{d} = 18$ nm et $\delta_d = 12$ nm, soit une distribution de Dirac (diamètre constant $\bar{d} = 18$ nm). Au lieu d'imposer une densité surfacique de charge constante pour tous les canaux ($\bar{\sigma} = -0.08$ e nm⁻², $\delta_\sigma = 0$), elle est attribuée selon une distribution de Weibull. L'écart-type de cette distribution de densité surfacique de charge est choisie de manière à conserver la même hétérogénéité que la distribution utilisée pour les diamètres, autrement dit : $\delta_\sigma / \bar{\sigma} = \delta_d / \bar{d}$ et donc $\delta_\sigma = 0.013$ e nm⁻².

Comme pour la figure 3.14, on représente sur la figure 3.16 la perméabilité normalisée par la perméabilité calculée en l'absence de couplages en fonction de la concentration en sel. Pour des échantillons où l'hétérogénéité provient uniquement de la distribution de densité surfacique de charge (diamètre constant), la diminution de la perméabilité est moins marquée que pour une distribution seule de diamètres (densité surfacique de charge

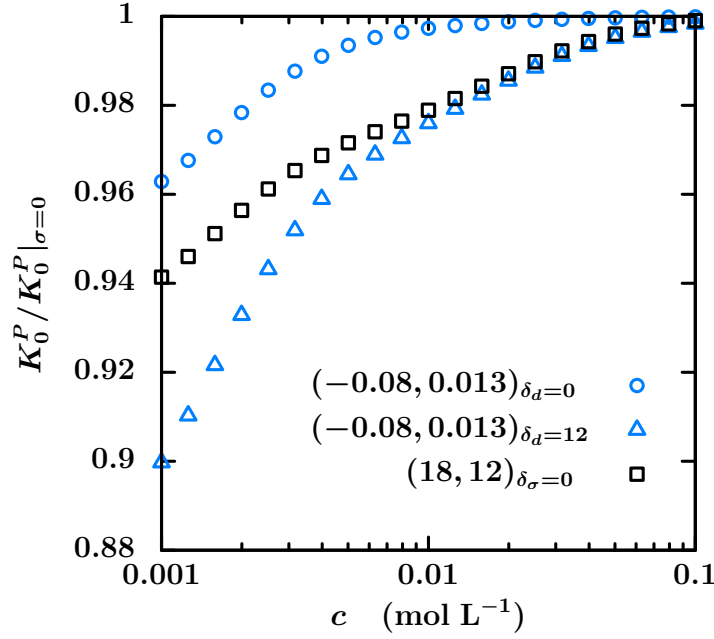


FIGURE 3.16 | Perméabilité macroscopique, normalisée par la perméabilité calculée pour des canaux électriquement neutres ($\sigma = 0$), en fonction de la concentration en sel c . Les symboles noirs ($\square$) correspondent à des distributions de diamètre uniquement ($\bar{d} = 18$ nm, $\delta_d = 12$ nm). Ces résultats sont déjà montrés sur la figure 3.15 (mêmes symboles). Les symboles bleu correspondent à des distributions de densité surfacique de charge pour une moyenne $\bar{\sigma} = -0.08$ e nm⁻² et un écart-type $\delta_\sigma = 0.013$ nm avec un diamètre constant ($\circ$) ou une distribution de diamètres ($\triangle$).

constante). Lorsque les réseaux sont générés à partir des distributions de diamètres et de densités surfaciques de charge, la diminution est encore plus importante que dans les deux autres cas. Néanmoins, l'effet provenant de la dispersité des densités surfaciques de charge devient remarquable uniquement pour de faibles concentrations en sel, lorsque l'écrantage électrostatique est lui aussi faible.

Sur la figure 3.17, le coefficient de transport électro-osmotique à l'échelle du réseau, pour les mêmes échantillons que sur la figure 3.16, est comparé au coefficient g_0^V correspondant à un canal de diamètre $d = \bar{d} = 18$ nm et de densité surfacique de charge $\sigma = \bar{\sigma} = -0.08$ e nm⁻². Dans le cas d'une distribution de densités surfaciques de charge avec un diamètre unique, K_0^V est bien décrit par g_0^V excepté pour de faibles concentrations en sel. Dans ce cas, le coefficient macroscopique diminue alors que le coefficient microscopique augmente légèrement lorsque la concentration en sel diminue, et avec elle la force de l'écrantage électrostatique. Dans le cas où on ajoute une distribution de diamètres pour construire les réseaux, la différence entre K_0^V et g_0^V est importante, le coefficient macroscopique est alors comparable aux résultats obtenus pour une distribution de diamètres uniquement.

Lorsque l'effet de l'écrantage électrostatique est élevé, l'hétérogénéité du milieu apportée

par la dispersité de la densité surfacique de charge n'a que très peu d'effet sur les coefficients de transport à l'échelle du réseau. Néanmoins, pour de faibles concentration en sel et lorsqu'une distribution de diamètres contribue à l'hétérogénéité de l'échantillon, on note une différence de comportement plus importante entre l'échelle du canal et celle de l'échantillon.

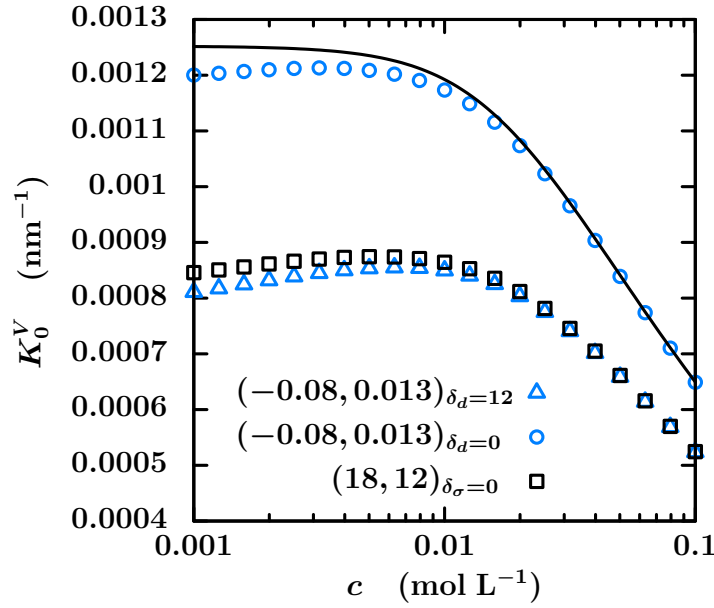


FIGURE 3.17 | Coefficient électro-osmotique macroscopique en fonction de la concentration en sel. La ligne représente le coefficient électro-osmotique (2.108) pour un canal de diamètre $d = \bar{d}$. Les mêmes couleurs et symboles que ceux de la figure 3.16 sont utilisés.

3.4.4 | Liens avec la théorie de l'homogénéisation

La tendance générale de cet effet combiné des couplages et de l'hétérogénéité est d'atténuer la valeur des coefficients de transport à l'échelle du réseau par rapport à ceux correspondants à l'échelle du canal. Ceci est cohérent avec le principe de Le Chatelier, puisque les flux globaux génèrent localement des flux couplés qui atténuent l'effet des gradients macroscopiques. Ainsi, on met en exergue le fait que les coefficients de transport de la matrice K homogénéisée à l'échelle du réseau ne sont pas seulement la version homogénéisée des coefficients de la matrice g à l'échelle du canal. Le modèle à réseaux de pores développé au cours de ce travail peut être directement relié à la théorie de l'homogénéisation. Les pores entrent dans le modèle uniquement par le biais des variables P , C et V . La matrice de transport est ensuite calculée en imposant la conservation locale

des espèces

$$\nabla \cdot q_\alpha = 0 \quad (3.26)$$

à chaque nœud du réseau. Ainsi, le modèle présenté dans ce chapitre peut aussi être vu comme la discrétisation du problème continu

$$\nabla \cdot [g_\alpha^\gamma(X) \nabla X_\gamma] = 0 \quad (3.27)$$

avec $(\alpha, \gamma) \in \{0, 1, 2\}$, $X_0 = P(\mathbf{r})$, $X_1 = C(\mathbf{r})$ et $X_2 = V(\mathbf{r})$, et en sommant sur l'indice γ . La matrice des couplages locaux $g(\mathbf{r})$ dépend de la valeur des champs de variable $X(\mathbf{r})$ par le biais de l'équilibre de Donnan local. Dans l'approche par homogénéisation, les flux locaux $q_\alpha(\mathbf{r})$ sont alors des quantités moyennes à l'échelle du canal. De plus, on peut faire l'analogie entre les variables de pores du modèle PNM et les variables équivalentes introduites par Moyne et Murad [69, 70].

3.5 | Modèle à deux canaux

Un modèle simple impliquant seulement deux canaux est présenté dans ce paragraphe pour montrer que c'est bien l'effet conjugué des couplages au sein des canaux et de l'hétérogénéité qui est à l'origine des différences de comportement des coefficients de transport entre l'échelle du canal et celle du réseau. En attribuant des valeurs différentes pour les coefficients électro-osmotiques des deux canaux, on s'aperçoit que la perméabilité du réseau dépend des autres coefficients de transport des canaux. De plus, si les coefficients de couplage sont identiques mais que les perméabilités des deux canaux sont différentes, on constate aussi que la perméabilité du réseau est modifiée par les couplages. Plus généralement, l'objet de ce modèle est de regarder l'influence des coefficients de couplages des canaux sur les coefficients de transport à l'échelle du réseau.

3.5.1 | Présentation du modèle simplifié

L'effet de l'association de l'hétérogénéité et des couplages peut être constaté avec un réseau constitué d'un seul pore connecté aux réservoirs macroscopiques. Ce réseau ne contient que deux canaux indiqués par les indices a ou b selon qu'ils sont reliés respectivement au réservoir de gauche ou de droite (voir figure 3.18).

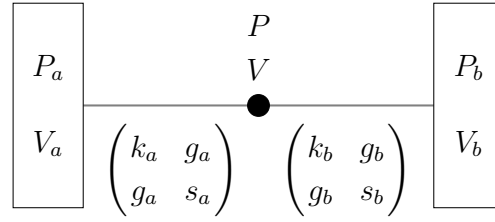


FIGURE 3.18 | Modèle simplifié à un pore et deux canaux. On ne considère ici que les flux de solvant et de charges induits par des différences de pression et de potentiel électrique. Les deux matrices de transport K_a et K_b sont symétriques et définies positives.

Dans ce paragraphe on se limite, par simplicité, au transport de solvant et de charges sous l'influence de gradients de pression ou de potentiel électrostatique. La matrice de transport du réseau est donc une matrice 2×2 avec K_0^P la perméabilité, K_2^V la conductance électrique et K_0^V le coefficient de couplage électro-osmotique. On suppose de plus, pour simplifier, que les coefficients de transport des canaux $k_{a,b}$, $g_{a,b}$ et $s_{a,b}$ sont des constantes, ce qui permet de ramener le problème du transport à un problème linéaire. La conservation du solvant et des charges s'écrit

$$\begin{cases} k_a(P_a - P) + g_a(V_a - V) + k_b(P_b - P) + g_b(V_b - V) = 0 \\ g_a(P_a - P) + s_a(V_a - V) + g_b(P_b - P) + s_b(V_b - V) = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

Sans perte de généralité, on fixe la valeur de la pression et du potentiel électrostatique à zéro dans le réservoir de droite : $P_b = 0$ et $V_b = 0$.

3.5.2 | Solution générale

On peut résoudre le problème du transport (3.28) en généralisant le calcul des conductances d'un réseau de canaux en série. La matrice du réseau est donnée par :

$$K = 2((K_a)^{-1} + (K_b)^{-1})^{-1} \quad (3.29)$$

où l'exposant -1 indique l'opération d'inversion d'une matrice et $K_{a,b}$ sont les matrices de transport des canaux indiquées sur la figure (3.18). On calcule ainsi, en une seule fois, tous les coefficients de transport :

$$K = \frac{2}{\Delta_{ab}} \begin{pmatrix} k_a \det(K_b) + k_b \det(K_a) & g_a \det(K_b) + g_b \det(K_a) \\ g_a \det(K_b) + g_b \det(K_a) & s_a \det(K_b) + s_b \det(K_a) \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

avec $\det(K_{a,b}) = k_{a,b}s_{a,b} - g_{a,b}^2$ les déterminants des matrices de transport des canaux et $\Delta_{ab} = (k_a + k_b)(s_a + s_b) - (g_a + g_b)^2$. La matrice est évidemment symétrique. On constate aussi que la conductance électrique K_2^V (terme inférieur droit de la matrice

K) du réseau peut être retrouvée en remplaçant dans l'expression de la perméabilité macroscopique (terme supérieur gauche de la matrice) les perméabilités $k_{a,b}$ des canaux par les conductances électriques $s_{a,b}$. Les matrices de transport des canaux sont définies positives, leurs déterminants sont ainsi strictement positifs.

Dans la discussion ci-dessous, on utilise le fait que Δ_{ab} est positif. Pour établir ce résultat, on remarque d'abord que le calcul direct du déterminant de la matrice de transport du réseau permet d'établir la relation suivante :

$$\Delta_{ab} = \frac{2 \det(K_a) \det(K_b)}{\det(K)}. \quad (3.31)$$

La somme de matrices définies positives ainsi que l'inverse d'une matrice définie positive sont elles aussi des matrices définies positives. Par définition de la matrice K (3.29), il vient directement que cette matrice est elle aussi définie positive, et donc que son déterminant est strictement positif. Le terme Δ_{ab} est donc bien strictement positif lui aussi.

3.5.3 | Influence des couplages sur les coefficients de transport du réseau

L'objet de ce modèle est de regarder l'influence des couplages $g_{a,b}$ sur les coefficients de transport à l'échelle du réseau. Lorsqu'il n'y a pas de couplage ($g_a = g_b = 0$), la perméabilité s'écrit

$$K_0^P|_{g=0} = \frac{2k_a k_b}{k_a + k_b} \quad (3.32)$$

et la conductance électrique

$$K_2^V|_{g=0} = \frac{2s_a s_b}{s_a + s_b}. \quad (3.33)$$

On réécrit la matrice (3.30) sous la forme $K = K|_{g=0} + \delta K$ avec la matrice de transport sans couplage

$$K|_{g=0} = \begin{pmatrix} \frac{2k_a k_b}{k_a + k_b} & 0 \\ 0 & \frac{2s_a s_b}{s_a + s_b} \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

et la matrice des corrections

$$\delta K = \begin{pmatrix} -\frac{2(g_a k_b - g_b k_a)^2}{\Delta_{ab}(k_a + k_b)} & \frac{2g_a g_b}{g_a + g_b} + \frac{2(g_a k_b - g_b k_a)(g_a s_b - g_b s_a)}{\Delta_{ab}(g_a + g_b)} \\ \delta K_2^P = \delta K_0^V & -\frac{2(g_a s_b - g_b s_a)^2}{\Delta_{ab}(s_a + s_b)} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

qui représente l'effet des couplages sur la matrice de transport du réseau.

On constate que l'absence de couplage n'est pas le seul régime dans lequel la perméabilité ne dépend pas des coefficients de couplage dans les canaux : la condition $g_a k_b = g_b k_a$ suffit pour annuler le terme correctif δK_0^P . C'est notamment le cas lorsque les deux canaux sont identiques ($K_a = K_b$) et on a alors $K = K_a = K_b$. L'effet des couplages, quels que soient les signes et les valeurs de g_{ab} , sur la perméabilité ne peut être que de diminuer cette dernière, car le terme correctif est négatif. En effet, les perméabilités des canaux et le terme au carré sont positifs et il est montré plus haut qu'il en est de même pour le terme Δ_{ab} . On a expliqué précédemment que l'atténuation de la perméabilité est due à l'apparition de champs électriques dont l'action principale est d'induire un flux électro-osmotique opposé au flux de solvant global. Si on applique uniquement un gradient de pression macroscopique ($P_a \neq 0$ et $V_a = 0$), le potentiel électrique du pore à l'état stationnaire s'écrit

$$V = P_a \frac{g_a k_b - g_b k_a}{\Delta_{ab}}. \quad (3.36)$$

On remarque qu'il n'y a pas de champ électrique lorsque le terme correctif δK_0^P s'annule, c'est-à-dire lorsque $g_a k_b = g_b k_a$. Dans le cas contraire, les champs électriques le long des canaux sont opposés et de même norme. À l'échelle du réseau le champ électrique est donc nul. Le sens des champs électriques est déterminé par les rapports g/k dans les deux canaux.

L'étude de l'influence des couplages sur la perméabilité menée ci-dessus est aussi valable pour la conductance électrique. L'influence des couplages sur la conductivité s'annule en fixant $g_a s_b = g_b s_a$. Dans ce cas, il n'apparaît pas de gradient de pression le long des canaux. En effet, si on applique un champ électrique macroscopique ($P_a = 0$ et $V_a \neq 0$), la pression du pore à l'état stationnaire s'écrit

$$P = V_a \frac{g_a s_b - g_b s_a}{\Delta_{ab}} \quad (3.37)$$

Dans les cas où les couplages n'influencent pas sur la perméabilité du réseau ($g_a k_b = g_b k_a$) ou sur la conductivité du réseau ($g_a s_b = g_b s_a$), le terme de couplage à l'échelle du réseau δK_0^V n'est pas forcément nul. Lorsque les coefficients de couplage sont de même signe il dépend alors uniquement des termes de couplage des canaux. Dans ce cas, le coefficient

de couplage du réseau s'écrit

$$\delta K_0^V = \frac{2g_a g_b}{g_a + g_b} . \quad (3.38)$$

Dans le cas où les couplages $g_{a,b}$ sont de même signe, le terme de couplage à l'échelle du réseau diminue en valeur absolue, par rapport à (3.38), uniquement lorsque

$$\frac{s_a}{s_b} < \frac{g_a}{g_b} < \frac{k_a}{k_b} \quad \text{ou} \quad \frac{k_a}{k_b} < \frac{g_a}{g_b} < \frac{s_a}{s_b} . \quad (3.39)$$

Dans le cas contraire, lorsque les coefficients de couplage $g_{a,b}$ sont de signes opposés, la valeur absolue du coefficient de couplage diminue systématiquement par rapport à (3.38).

Ainsi, grâce à ce modèle simple à deux canaux, on peut expliquer en détail les origines physiques de l'effet des couplages sur le transport dans un milieu hétérogène. De plus, on peut démontrer qualitativement que l'effet des couplages ne peut qu'atténuer les coefficients de transport à l'échelle du réseau par rapport au cas non couplé. Il apparaît que pour un tel système composé uniquement de deux canaux, l'absence de couplage dans les canaux n'est pas le seul cas où les couplages n'exercent aucune influence sur la perméabilité et la conductivité. Cependant, cela requiert des relations de proportionnalité entre les coefficients de transport des canaux. Ce résultat est donc difficilement généralisable pour des assemblages plus complexes de canaux, à l'exception du cas où tous les canaux sont identiques.

3.6 | Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai expliqué en détail le modèle à réseaux de pores (EPNM) développé afin de résoudre le transport électrocinétique à l'échelle de l'échantillon. Ce modèle permet de déterminer la réponse d'échantillons de matériaux poreux chargés à des gradients appliqués de pression, concentration en sel et potentiel électrostatique. L'efficacité de cette approche repose sur l'utilisation d'expressions simples pour les coefficients de transport à l'échelle du canal, solutions des équations de Poisson-Nernst-Planck en géométrie cylindrique. Ce nouvel outil a permis de conduire une étude numérique de l'influence de la densité surfacique de charge, de la concentration en sel et de la distribution de diamètres sur les coefficients de transport à l'échelle de l'échantillon. La symétrie de la matrice de transport est préservée par la méthode d'homogénéisation numérique que constitue le modèle EPNM, ce qui est cohérent avec la théorie d'Onsager. La symétrie de cette matrice peut être démontrée théoriquement par l'utilisation des outils de la théorie de l'homogénéisation [69, 70, 146], ou par des arguments de symétrie généraux [147]. La plupart des coefficients de cette matrice se comportent qualitativement de la même manière que leurs homologues à l'échelle du canal. Cependant, l'association de l'hétérogénéité de l'échantillon avec les couplages entre les différents types de flux a pour effet d'atténuer la valeur des coefficients de transport, en accord avec le principe de Le Chatelier. Pour les coefficients de transport qui, à l'échelle du canal, ne dépendent pas ou très peu de la concentration en sel ou de la densité surfacique de charge, des changements qualitatifs de comportement peuvent apparaître. La perméabilité à l'échelle de l'échantillon dépend alors des effets électrocinétiques, ce qui n'est pas le cas pour un canal. Le coefficient de couplage électro-osmotique, pour de fortes densités surfaciques de charge, n'atteint plus de plateau lorsque la concentration en sel devient proche de zéro mais diminue, contrairement à ce qui se passe pour un canal unique. Cette diminution, ainsi que les différences qualitatives pour certains coefficients entre l'échelle du canal et celle de l'échantillon, est plus importante pour des concentrations en sel faibles et des densités surfacique de charge élevées. Ceci vient du fait que dans ces cas, les couplages électrocinétiques sont plus forts. De plus, pour un diamètre moyen donné, cet effet d'atténuation est d'autant plus marqué que l'hétérogénéité de l'échantillon est élevée, à cause de l'augmentation du nombre de petits canaux au sein desquels les effets électrocinétiques sont plus prononcés. Ces conclusions sont appuyées par le modèle simple à deux canaux. En effet, grâce à ce modèle, on montre clairement que seule la présence simultanée des couplages et de l'hétérogénéité est responsable des différences de comportement des coefficients de transport entre l'échelle du canal et celle du réseau.

Construction d'échantillons numériques : l'argilite du Callovo-Oxfordien

Sommaire

4.1	Méthode de construction de réseaux représentatifs	101
4.1.1	Principe et paramètres d'ajustement	101
4.1.2	Calcul des propriétés de transport	103
4.2	Réseaux représentatifs du COx	105
4.2.1	Calcul des valeurs optimales des paramètres d'ajustement . . .	105
4.2.2	Simulation d'une expérience de porosimétrie mercure	107
4.3	Colmatage et désaturation	109
4.3.1	Colmatage	109
4.3.2	Désaturation	110
4.4	Conclusion	112

Dans ce chapitre, le modèle à réseaux de pores développé au chapitre précédent 3 est utilisé afin d'obtenir un échantillon numérique représentatif de l'argilite du COx dans des conditions réalistes. Le paragraphe 4.1 explique la méthode utilisée pour construire l'échantillon numérique et présente les données expérimentales que l'on cherche à reproduire. Les résultats de cette méthode de construction de réseaux représentatifs sont présentés au paragraphe 4.2 ainsi que l'échantillon numérique lui-même. Enfin, le paragraphe 4.3 est dédié à la présentation des résultats de simulation numérique des phénomènes de colmatage et de désaturation qui peuvent survenir dans l'argile.

4.1 | Méthode de construction de réseaux représentatifs

4.1.1 | Principe et paramètres d'ajustement

La construction d'un échantillon numérique représentatif de l'argilite du Callovo-Oxfordien consiste à ajuster les paramètres des canaux (diamètres, longueurs, densités surfaciques de charge), qui servent à construire les réseaux de la méthode EPNM, afin que les propriétés de transport de l'échantillon numérique soient identiques à celles de l'échantillon réel. Il faut donc chercher les distributions des paramètres des canaux qui, une fois assemblés sous forme de réseaux, possèdent les mêmes propriétés que l'échantillon réel, à savoir : la perméabilité K_0^P et les facteurs de formation des traceurs neutres et chargés. Le facteur de formation est défini comme le rapport entre le coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce et le coefficient de diffusion effectif de l'espèce en milieu poreux, on a ainsi

$$F_f^k = D_k / D_k^{\text{eff}} \quad (4.1)$$

où $k \in \{0, \pm\}$ indique la charge de l'espèce. Les coefficients de diffusion effectifs sont mesurés lors d'expériences consistant à suivre la diffusion de traceurs (espèces n'interagissant pas avec le milieu ni avec le fluide) dans un milieu. Pour le traceur neutre ($k = 0$), il s'agit d'eau tritiée (HTO). Dans le cas des traceurs chargés, il s'agit du sodium 22 pour les traceurs chargés positivement ($k = +$) et du chlore 36 pour les traceurs chargés négativement ($k = -$). Les valeurs expérimentales des propriétés de transport fournies par l'Andra pour l'argilite du COx sont :

- La perméabilité : $\tilde{K} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$
- Le facteur de formation (HTO) : $\tilde{F}_f^0 = 100$
- Le facteur de formation des anions : $\tilde{F}_f^- = 400$
- Le facteur de formation des cations : $\tilde{F}_f^+ = 50$.

Les écart-types sur ces mesures sont de 10% pour les facteurs de formation et de 25% pour la perméabilité. Un facteur de formation deux fois moins élevé pour les cations que pour les traceurs neutres signifie que le milieu s'oppose deux fois moins à la diffusion des cations qu'à celle des espèces neutres. Pour ce qui est des traceurs chargés négativement, leur diffusion est quatre fois plus lente que celle des traceurs neutres à cause de l'exclusion anionique. Dans le cadre de la construction d'un échantillon représentatif, ces valeurs sont des valeurs cibles des propriétés de transport des réseaux représentatifs.

Ces réseaux peuvent être construits à partir des distributions de diamètres, de longueurs ou de densités surfaciques de charge. Pour ce qui est de la densité surfacique de charge

des canaux elle sera fixée pour tous les canaux à $\sigma = -0.08 \text{ e nm}^{-2}$. On considère ici que même si la charge structurale de l'argilite peut varier dans un échantillon réel, la condensation des contre-ions tend à aplanir ces variations. La concentration en sel dans les réservoirs est fixée à 0.1 mol L^{-1} , ce qui correspond à la force ionique dans le COx. La distribution de diamètres utilisée pour attribuer aléatoirement les diamètres des canaux est la distribution en fréquence fournie par l'Andra (figure 4.1) qui doit néanmoins être tronquée. Pour ce qui est des longueurs des canaux, aucune information expérimentale n'est disponible. Une distribution de longueurs empirique corrélée à la distribution de diamètre est utilisée ici. Je présente maintenant en détail les paramètres d'ajustement qui permettent de générer des réseaux représentatifs.

Diamètre minimum

La figure 4.1 présente la distribution de diamètres qui sert à construire les réseaux représentatifs.

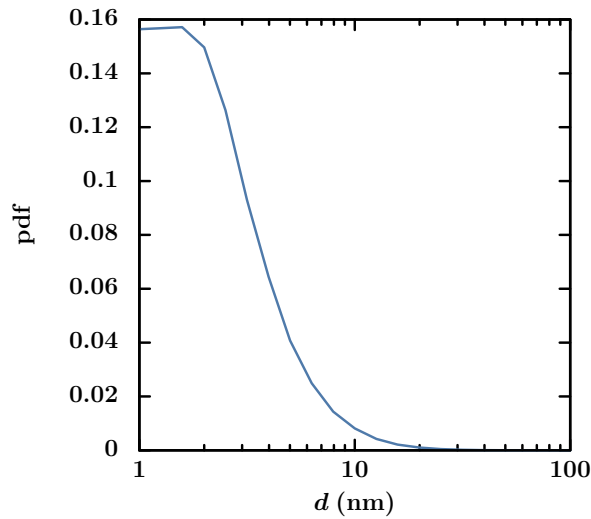


FIGURE 4.1 | Distribution de diamètres des canaux issue des mesures de L'Andra sur des échantillons prélevés directement dans la couche géologique (carottage) ainsi que par des mesures *in situ*. Cette courbe est issue d'un modèle comprenant plusieurs types de mesures : porosimétrie mercure, adsorption-désorption d'eau et diagraphie [149].

Les diamètres y sont compris entre 1 et 100 nm. La distribution est tronquée au delà de 50 nm car à cette taille on peut considérer que ce ne sont plus des goulots d'étranglement au regard de la porosimétrie mercure. De plus, ces tailles ne sont rencontrées que très peu fréquemment. Les canaux de la taille du nanomètre font partie de la porosité interfoliaire que l'on ne cherche pas à décrire avec le modèle à réseaux de pores. Je choisis donc de tronquer la distribution en introduisant un paramètre d'ajustement $d_{\min}$ qui est le diamètre minimum considéré dans le modèle de réseaux de pores.

Longueur moyenne

Concernant les longueurs des canaux, on utilise une distribution de longueurs corrélées aux diamètres des canaux par la relation suivante

$$L_{ij} = \bar{L} \frac{d_{ij}}{\bar{d}} . \quad (4.2)$$

Cette relation entre les paramètres des canaux assure que la longueur d'un canal est toujours plus grande que le diamètre afin de respecter l'hypothèse des canaux infinis. De plus, on fait le choix $\bar{L} = L$ où L est la longueur de maille du réseau et $\bar{L}$ la longueur moyenne des canaux. Ainsi, la sélection des réseaux représentatifs repose sur l'ajustement des paramètres $d_{\min}$ et $\bar{L}$ (avec ou sans corrélations entre les longueurs et les diamètres).

Exclusion anionique

On sait grâce à des simulations de dynamique moléculaire que dans les pores de taille inférieure à quelques nanomètres et pour des concentrations en sel de 0.1 mol L^{-1} il n'y a presque plus d'anions du fait de l'exclusion anionique (même si des anions peuvent être encore présents) [33, 97]. Ceci est confirmé, avec des essais préliminaires sur les paramètres $d_{\min}$ et $\bar{L}$: il n'est pas possible de retrouver la valeur expérimentale du facteur de formation des anions pour l'échantillon numérique. Le facteur de formation des anions est systématiquement sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. Dans ce cas, ce ne sont plus les caractéristiques de l'échantillon qui sont à remettre en cause mais la description du transport des anions dans le milieu. Dans le modèle, l'exclusion anionique est prise en compte à l'aide des équilibres de Donnan entre les canaux et les pores auxquels ils sont connectés, mais dans les canaux de quelques nanomètres de diamètre, la description que nous avons utilisée devient trop approximative. Dans l'objectif de corriger ce défaut, j'annule les concentrations en sel ajouté dans les canaux dont les diamètres sont inférieurs à un diamètre seuil $d_{\min}^-$, par conséquent on a aussi $q_- = 0$ dans ces canaux.

4.1.2 | Calcul des propriétés de transport

Tandis que la perméabilité est calculée comme précédemment, il suffit de calculer les coefficients de diffusion effectifs des différents traceurs dans le cas où seule la diffusion a lieu dans les canaux. En particulier, il n'y a pas de couplages électrocinétiques induits par les gradients de concentration des traceurs. Les flux d'espèces au travers des canaux sont donc proportionnels aux différences de concentrations c_i^k des pores. Pour le traceur neutre on a simplement

$$q_{ij}^0 = \frac{\pi d_{ij}^2}{4L_{ij}} D_0 (c_i^0 - c_j^0) . \quad (4.3)$$

Dans le cas des traceurs chargés, les concentrations de part et d'autre du canal sont modifiées par rapport à celles des pores via le potentiel de Donnan V_D (2.94). Ainsi, les débits de traceurs chargés sont donnés par :

$$q_{ij}^{\pm} = \frac{\pi d_{ij}^2}{4L_{ij}} D_{\pm} e^{\mp V_D} (c_i^{\pm} - c_j^{\pm}) . \quad (4.4)$$

Les coefficients de diffusion effectifs sont donc calculés à partir des flux globaux Q^k de traceurs à travers l'échantillon, on a alors

$$D_k^{\text{eff}} = -\frac{Q^k}{L_n^2 \nabla c^k} , \quad (4.5)$$

où ∇c^k est le gradient de traceur imposé à l'échelle de l'échantillon. Comme précédemment, les coefficients de transport à l'échelle de l'échantillon sont moyennés sur plusieurs réseaux ($M=80$) de $20 \times 20 \times 20$ pores construits à l'aide de la même distribution de caractéristiques des canaux.

4.2 | Réseaux représentatifs du COx

4.2.1 | Calcul des valeurs optimales des paramètres d'ajustement

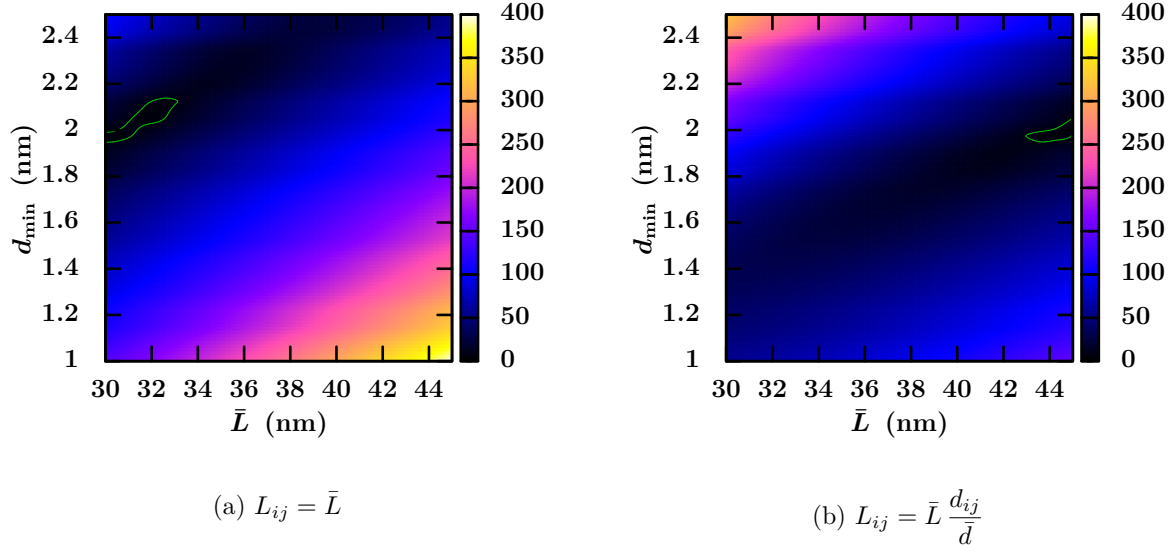


FIGURE 4.2 | Erreur relative, en pourcentage, de la perméabilité et du facteur de formation des traceurs neutres par rapport aux valeurs mesurées en fonction du diamètre minimum et de la longueur moyenne des canaux. La figure (a) correspond à des longueurs de canaux constantes tandis que la figure (b) correspond à des longueurs corrélées avec les diamètres. Les plages de paramètres telles que l'erreur soit inférieure à 5% sont entourées en vert.

La méthode de construction de l'échantillon numérique est basée sur la minimisation de la somme des différences relatives au carré entre les coefficients calculés et les coefficients mesurés :

$$100 \sqrt{\left(1 - \frac{K}{\bar{K}}\right)^2 + \left(1 - \frac{F_f^0}{\bar{F}_f^0}\right)^2}. \quad (4.6)$$

Il faut donc choisir les paramètres $\bar{L}$ (avec ou sans corrélations avec les diamètres) et $d_{\min}$ qui satisfont cette condition. Ensuite, il reste à fixer le diamètre seuil $d_{\min}^-$ en dessous duquel la concentration en sel dans les canaux est fixée à zéro. La plupart des diamètres de la distribution sont compris entre 1 et 10 nm avec un maximum (pour la distribution) inférieur à 3 nm, le diamètre minimum ne peut guère être porté au delà de 2 nm. La figure 4.2 montre l'erreur relative (4.6) sur la perméabilité et sur le facteur de formation des traceurs neutres par rapport aux données expérimentales que l'on cherche à atteindre.

Dans le cas où la longueur des canaux est fixe, cette longueur peut être inférieure à certains diamètres, ce qui n'est pas compatible avec l'hypothèse des canaux infinis. Les corrélations entre les longueurs et les diamètres des canaux permettent d'éviter ce genre de situation. Dans les deux cas, le diamètre minimum $d_{\min}$ doit être de 2 nm pour que l'échantillon soit représentatif. Cette valeur est cohérente avec le fait que l'on ne prenne pas en compte la porosité interfoliaire dans le modèle. Dans la suite on choisit de corréler les longueurs et les diamètres avec comme longueur moyenne $\bar{L} = 45$ nm. Il est à noter que pour ces valeurs, le facteur de formation des cations de l'échantillon numérique est le même que celui de l'échantillon réel ($F_f^+ = \tilde{F}_f^+$). Autrement dit, la connaissance du facteur de formation des cations n'apporte pas d'information supplémentaire sur les distributions de paramètres des canaux.

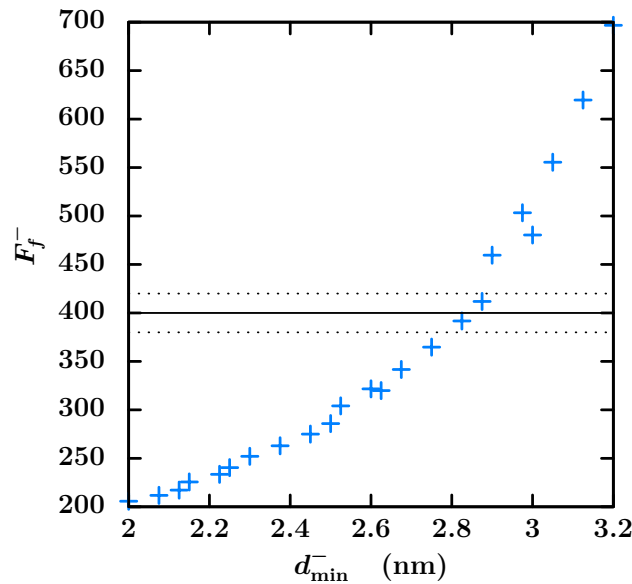


FIGURE 4.3 | Facteur de formation des anions en fonction du diamètre $d_{\min}$. Le flux d'anions est fixé à zéro dans les canaux dont le diamètre est inférieur à ce diamètre seuil. La ligne noire indique la valeur expérimentale $\tilde{F}_f^-$ du facteur de formation des anions. Les lignes en pointillées indiquent les valeurs à $\pm 5\%$ autour de cette valeur.

Le facteur de formation des anions est quant à lui, systématiquement sous-évalué. Ceci est dû au fait que l'exclusion anionique est mal prise en compte dans le modèle : pour des canaux chargés négativement, de seulement quelques nanomètres de diamètre, les anions ne sont simplement pas présents (pour des concentrations en sel dans le réservoir proches de 0.1 mol.L^{-1}) et ne peuvent donc pas diffuser [33, 97, 150]. La figure 4.3 montre le facteur de formation des anions en fonction de $d_{\min}^-$ pour l'échantillon numérique ($\bar{L} = 45$ nm, $d_{\min} = 2$ nm). On doit fixer $d_{\min}^- = 2.85$ nm pour que le facteur de formation de l'échantillon numérique soit le même que celui de l'échantillon réel.

L'échantillon numérique est donc finalement paramétré avec $d_{\min} = 2 \text{ nm}$, $\bar{L} = 45 \text{ nm}$ et $d_{\min}^- = 2.85 \text{ nm}$, ce qui permet d'obtenir :

- $K = 4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$
- $F_f = 100$
- $F_f^- = 412$
- $F_f^+ = 47$.

De plus, si on attribue des tailles de pore en fonction du plus grand diamètre de canal connecté avec un rapport d'aspect a_r on peut calculer la porosité des réseaux. Dans ce cas le diamètre d_i d'un pore i s'écrit

$$d_i = a_r \max_j(d_{ij}) . \quad (4.7)$$

Pour un rapport d'aspect de 3.2 on obtient une porosité de 17.5% qui correspond à celle de l'argile du COx. La figure 4.4 représente un réseau de pores représentatif de l'argile du COx correspondant aux caractéristiques présentées dans ce paragraphe.

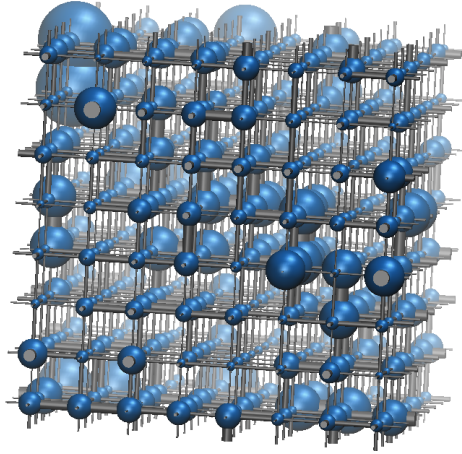


FIGURE 4.4 | Représentation tridimensionnelle d'un échantillon numérique représentatif de l'argilite du COx à partir de l'approche EPNM. Les pores sont représentés par des sphères bleues et les canaux par des cylindres gris. La distance entre deux centres de pores est $\bar{L} = 45 \text{ nm}$.

4.2.2 | Simulation d'une expérience de porosimétrie mercure

Dans un réseau de pores il est possible de simuler une expérience de porosimétrie mercure. On attribue pour cela à chacun des canaux une pression capillaire

$$P_{ij}^c = \frac{4\gamma}{d_{ij}} \quad (4.8)$$

avec $\gamma = 0.436 \text{ N m}^{-1}$ la tension superficielle de surface du mercure. C'est la pression minimale qu'il faut appliquer à un canal pour que du mercure le traverse lorsque ce dernier est initialement vide. Au début de l'expérience, seul le réservoir macroscopique de gauche est rempli de mercure, les pores et les canaux du réseau sont vides. Pour remplir un pore il faut qu'il soit connecté à un pore rempli de mercure et que la pression capillaire du canal qui les relie soit inférieure à la pression du mercure. À chaque étape on augmente la pression dans la phase liquide contenant le mercure. Les pores et les canaux peuvent être dans trois états différents : vide, envahi de mercure ou sur le point de l'être s'ils sont connectés à un pore lui-même rempli. Pour chacun des paliers de pression du mercure il faut s'assurer dans l'algorithme qu'un nouveau pore rempli de mercure ne permette pas d'envahir d'autres pores qui sont maintenant sur le point de l'être. Une fois cette vérification faite on note la saturation S qui est la fraction de la porosité envahie de mercure, puis on augmente la pression P_c du mercure.

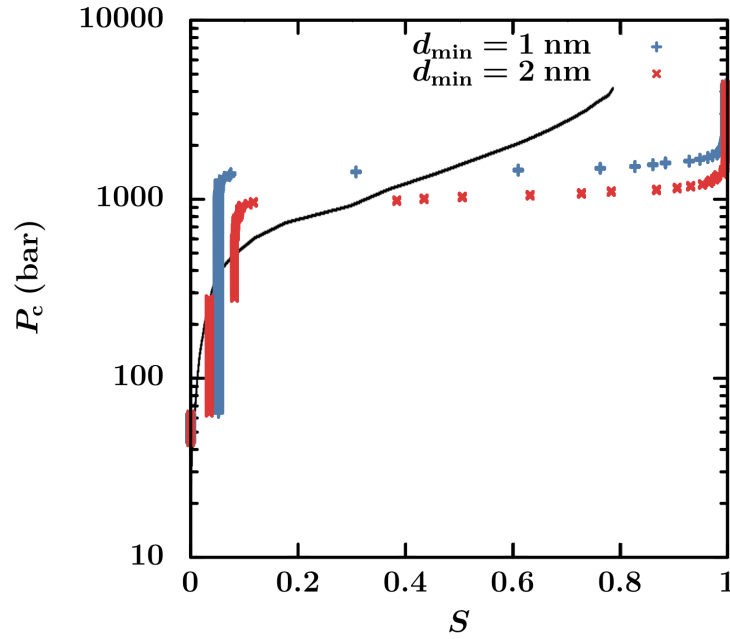


FIGURE 4.5 | Courbes de pression-saturation reliant la saturation S représentant la fraction de la porosité envahie par le mercure et la pression P_c maintenue dans le réservoir macroscopique à chaque étape de l'expérience de porosimétrie mercure (ou de la simulation). Les symboles bleus et rouges indiquent les résultats de simulation pour des échantillons numériques avec respectivement des diamètres minimaux $d_{\min}$ de 1 ou 2 nm. La ligne continue indique les résultats expérimentaux de porosimétrie mercure.

La figure 4.5 montre les résultats des simulations de porosimétrie mercure pour des réseaux où le diamètre minimum des canaux peut être soit de 1 nm (distribution de diamètre originale) ou 2 nm (échantillon numérique) ainsi que la courbe expérimentale (ANDRA). Les faibles valeurs de saturation représentent le début de l'expérience où les plus gros pores

seulement sont envahis à cause des faibles pressions appliquées à l'échantillon. Le réseau contenant les plus petits canaux ($d_{\min} = 1$ nm) possède une courbe de pression-saturation plus élevée que pour les deux autres car la pression capillaire de certain de ses canaux est plus élevée. Dans les deux cas numériques, les courbes atteignent un plateau avant de subir une forte augmentation (lorsque l'échantillon est presque saturé il est difficile de faire pénétrer le mercure dans les pores de tailles nanométriques). Pour les réseaux avec $d_{\min} = 1$ nm, les résultats des simulations ne sont pas en accord avec la courbe expérimentale qui de toute façon ne va pas au delà d'une saturation de 0.8. Il faut rappeler que la distribution de diamètre utilisée pour la construction de l'échantillon ne provient pas uniquement des expériences de porosimétrie mercure. Des expériences d'adsorption et de désorption d'eau ont été réalisés dans le but d'obtenir des informations sur les canaux nanométriques. La description insuffisante de ces canaux par la porosimétrie mercure explique aussi le meilleur accord avec l'échantillon numérique (qui ne contient pas les canaux dont les diamètres sont inférieurs à 2 nm). Enfin, il est à noter que les distributions de diamètres issues des courbes de pression-saturation sont légèrement faussées puisque les gros pores accessibles pour de faibles pressions, qui sont éloignés de la face imprégnée de mercure, ne sont envahis qu'une fois que la pression de mercure a augmenté suffisamment pour passer des petits pores.

4.3 | Colmatage et désaturation

Une fois l'échantillon numérique d'argile du COx construit à l'aide d'une approche par réseaux de pores, on peut facilement étudier des phénomènes tels que le colmatage et la désaturation.

4.3.1 | Colmatage

Le colmatage des petits pores dans l'argile peut intervenir lorsque des carbonates présents dans le milieu se dissolvent puis précipitent dans des pores suffisamment petits pour être bouchés. Il convient de noter que les mécanismes donnant lieu au colmatage ne sont pas décrits dans l'algorithme : on suppose que le colmatage intervient dans les pores de petites tailles. Afin de simuler ce phénomène dans un échantillon numérique d'argile il suffit de fixer à zéro tous les flux dans les canaux dont les diamètres sont inférieurs à un diamètre de colmatage d_{col} .

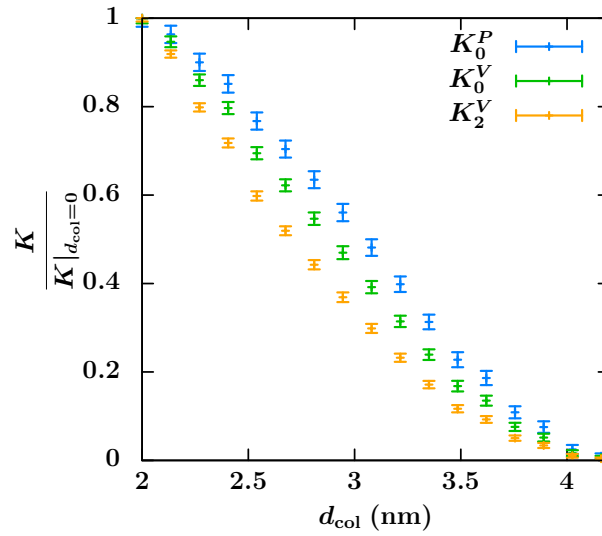


FIGURE 4.6 | Coefficients macroscopiques de transport, divisés par leur valeur lorsque les réseaux ne sont pas altérés par le colmatage, en fonction du diamètre de colmatage. Les canaux dont les diamètres sont inférieurs à ce d_{col} sont bloqués.

La figure 4.6 montre l'évolution de la perméabilité, du coefficient électro-osmotique et de la conductance électrique de l'échantillon numérique en fonction du diamètre de colmatage. Les coefficients sont divisés par leur valeur lorsque l'échantillon n'est pas altéré par le colmatage. Les coefficients de transport de l'échantillon diminuent plus ou moins rapidement en fonction de leur sensibilité au diamètre à l'échelle du canal. En effet, la perméabilité diminue moins rapidement que la conductance électrique. Ceci est dû au fait que les canaux de plus grands diamètres sont ceux majoritairement responsables de la perméabilité. Pour la conductance électrique, l'importance des gros canaux n'est pas si grande par rapport aux petits canaux qui sont les plus fréquemment colmatés. On constate qu'au delà d'une certaine valeur du diamètre de colmatage l'échantillon ne percole plus et les coefficients de transport deviennent nuls. En accord avec les résultats classiques de percolation aux liens [151], le comportement des coefficients pour des valeurs de diamètres de colmatage proche du seuil de percolation est universel.

4.3.2 | Désaturation

La désaturation en milieu poreux peut intervenir lorsque il n'y a pas assez d'eau pour remplir la porosité (humidité relative $< 100\%$) ou lorsque du gaz dissout dans la phase liquide parvient à reformer une phase gazeuse dans des pores suffisamment gros. Dans ce cas le transport dans la phase liquide est nul pour les pores qui ont désaturés. L'impact de la désaturation des plus gros pores dans l'échantillon peut être étudié en fixant à zéro les flux dans les canaux connectés à des pores dont la taille est supérieure à un diamètre de désaturation d_{desat} . dans ce cas, on néglige le transport dans la phase gazeuse ainsi que

tous déplacements de cette dernière. La figure 4.7 montre la perméabilité, le coefficient électro-osmotique et la conductance électrique de l'échantillon numérique en fonction du diamètre de désaturation des pores.

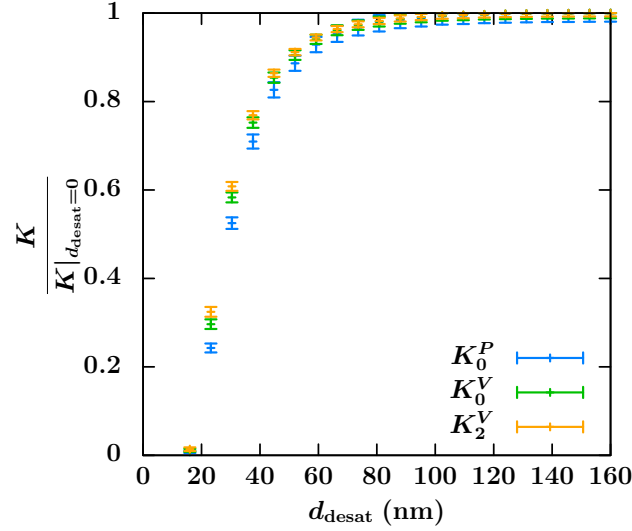


FIGURE 4.7 | Coefficients macroscopiques de transport, divisés par leur valeur lorsque les réseaux ne sont pas altérés par la désaturation, en fonction du diamètre de désaturation. Les canaux reliés à des pores dont les diamètres sont supérieurs à d_{desat} sont bloqués.

Les coefficients sont divisés par leur valeur lorsque l'échantillon n'est pas altéré par la désaturation. Les diamètres des pores peuvent atteindre 160 nm car les plus gros canaux ont un diamètre de 50 nm et le rapport d'aspect entre le diamètre d'un pore et celui du plus gros canal auquel il est relié vaut $a_r = 3.2$. En dessous d'un certain seuil de percolation (approximativement 16 nm), les coefficients de transport sont nuls. Près du seuil de percolation, les coefficients se comportent là aussi de manière universelle mais cette fois-ci dans le cadre de la percolation aux noeuds [151] puisqu'à chaque fois qu'un pore désature, les flux dans tous les canaux reliés à ce pore sont annulés. Au delà du seuil de percolation, les coefficients augmentent avec le diamètre de désaturation et commencent à stagner à partir de 100 nm puisque les gros pores sont très rares dans l'échantillon. Cette augmentation est moins rapide pour les coefficients les plus sensibles aux diamètres. La perméabilité, qui est le coefficient le plus sensible aux canaux de grandes tailles, est plus facilement influencée par la désaturation puisque les canaux qui contribuent le plus à l'écoulement sont reliés aux pores qui désaturent le plus vite.

4.4 | Conclusion

Le modèle à réseaux de pores développé au cours de ce travail permet de construire de manière simple un échantillon numérique de l'argilite du Callovo-Oxfordien dans des conditions réalistes, ce qui constitue l'objectif final de ce travail. Avec peu de paramètres d'ajustement, la longueur de maille du réseau et le diamètre minimum de la distribution de tailles des canaux, qui restent cohérents avec les hypothèses du modèle, on peut générer des réseaux représentatifs. Néanmoins, la prise en compte de l'exclusion anionique dans les plus petits canaux a dû être améliorée afin de mieux rendre compte du transport des anions dans l'échantillon numérique. Au final, la souplesse du modèle à réseaux de pores ainsi que la possibilité de créer un échantillon numérique permettent d'étudier des phénomènes d'intérêt pour les expérimentateurs tels que le colmatage et la désaturation. Lorsque les réseaux sont proches du seuil de percolation tous les coefficients se comportent selon une loi d'échelle universelle. On peut étudier à l'aide de ces simulations l'évolution des coefficients de transport loin du seuil de percolation. Dans ce cas, on montre que les coefficients adoptent des comportements différents selon leur sensibilité aux diamètres des canaux.

Que ce soit pour le colmatage ou la désaturation, on peut envisager une étude plus approfondie à l'aide de la théorie de la percolation. Aussi, lorsque ces effets qui altèrent la porosité sont assez faibles, le comportement des coefficients de transport pourrait être étudié dans le cadre des théories de milieux effectifs [152, 153]. La simulation de ces phénomènes reste pour l'instant très simplifiée car les mécanismes d'obstruction des canaux ne sont pas précisés. Il existe des modèles à réseaux de pores prenant en compte la modification de la géométrie de la porosité en fonction des réactions entre le fluide et les parois des pores [86, 90]. On pourrait utiliser une approche similaire adaptée à l'argilite afin de simuler le colmatage de manière plus réaliste. Concernant la désaturation, l'utilisation d'un modèle à réseaux de pores avec un fluide multiphasique permettrait de prendre en compte les déplacements des bulles de gaz dans la porosité ainsi que la diffusion dans la phase gazeuse. Un modèle dynamique pourrait être proposé avec des mécanismes de formation et de destruction des bulles de gaz. Il serait intéressant de pouvoir comparer les résultats obtenus par la méthode de construction d'échantillons représentatifs exposée dans ce chapitre avec des échantillons numériques construits directement à partir d'images d'argiles. Dans les deux cas, la construction d'échantillons numériques par le modèle à réseaux de pores dans le contexte du transport électrocinétique peut s'appliquer à d'autres milieux poreux chargés tels que les bétons. Une réflexion plus large dans le cadre de la théorie de l'homogénéisation a été engagée au cours de ce travail concernant la recherche de paramètres microscopiques permettant de recouvrer des propriétés macroscopiques [154]. Il serait, à l'avenir, pertinent de remettre en question l'utilisation directe d'une distribution de diamètres issue des expériences et de calculer numériquement les distributions qui permettent de rendre compte des expériences de porosimétrie mercure.

Conclusion générale

Bilan

L'objectif de ce travail était d'apporter une méthode nouvelle permettant d'étudier le transport des ions dans les argiles en faisant le lien entre plusieurs échelles, celles du pore et de l'échantillon. Une méthode d'homogénéisation numérique basée sur une approche par réseaux de pores prenant en compte tous les couplages électrocinétiques entre les flux de solutés et de solvant a été développée. L'implémentation de cette méthode a donné lieu à l'écriture du code EPNM (Electrokinetic Pore Network Model) qui permet de calculer les propriétés de transport pour des réseaux quelconques.

Ce modèle nécessite de connaître les coefficients de transport à l'échelle du canal en fonction des caractéristiques des canaux. L'utilisation d'un modèle simple tel que le modèle de Poisson-Nernst-Planck pour la description du transport électrocinétique à l'échelle du canal, avec une géométrie idéalisée pour les canaux, fournit des résultats analytiques. En contrepartie, la résolution analytique des équations de ce modèle nécessite d'émettre l'hypothèse que le potentiel électrostatique est suffisamment faible pour pouvoir linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann. La précision de ces résultats analytiques est connue en détail, en fonction des paramètres des canaux, par comparaison avec les résultats de l'algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics. Cet algorithme a été étendu pour calculer le transport de solvant sous l'effet d'un gradient de concentration en sel et a fait l'objet d'une validation par comparaison avec des résultats analytiques (cas sans sel ajouté dans le canal).

Les coefficients de transport des canaux dépendent des concentrations en sel dans les pores, ce qui conduit à un système d'équations non linéaires lorsque l'on écrit la conservation des flux totaux entrants à chaque pore. Le code EPNM est doté d'un solveur non linéaire adapté au problème spécifique du transport couplé dans les réseaux de pores. Les résultats numériques obtenus ont permis de mettre en évidence des différences qualitatives dans le comportement des coefficients de transport entre l'échelle du canal et celle de l'échantillon. Les différences quantitatives ont aussi été étudiées.

La méthode d'homogénéisation numérique développée ici a permis la construction d'un échantillon numérique dont les propriétés de transport sont équivalentes à un échantillon réel d'argilite du Callovo-Oxfordien. Une procédure de sélection de réseaux représentatifs a été mise en place, qui consiste à ajuster les longueurs des canaux de manière à recouvrir les coefficients de transport expérimentaux. Une distribution de diamètre fournie par l'Andra et issue de plusieurs types d'expériences a été utilisée pour fixer les diamètres des canaux.

Afin de mieux rendre compte de l'exclusion anionique dans les argiles, la description des équilibres de Donnan à l'échelle du canal a fait l'objet d'une modification. L'échantillon numérique ainsi obtenu a déjà permis de simuler des expériences de colmatage et de désaturation.

L'utilisation de l'approche par réseaux de pores pour la description du transport électrocinétique dans les milieux poreux chargés est donc concluante. Au vu des différences qualitatives de comportement entre les propriétés de transport d'un canal seul et d'un assemblage de canaux, il est clair que les propriétés des matériaux complexes tels que les argiles ne peuvent être étudiés en considérant un pore unique. De plus, des liens clairs ont été établis entre la théorie de l'homogénéisation et les modèles à réseaux de pores ainsi que les bases d'une procédure rigoureuse (du point de vue mathématique) concernant la construction d'échantillons représentatifs.

Perspectives

La souplesse des modèles à réseaux de pores devrait permettre de prendre en compte d'autres effets ayant une influence sur le transport tels que l'adsorption, la diffusion des ions en surface, les gradients de température ou le gonflement des pores. La description du phénomène de diffusio-osmose peut être améliorée. Il serait également intéressant d'utiliser une description plus fine de l'électrolyte à l'échelle du canal, soit par l'utilisation de paramètres (viscosité, coefficients de diffusion, permittivité...) déterminés par dynamique moléculaire ou par l'utilisation de coefficients de transport numériques calculés par des simulations particulières (description tout-atome, modèle primitif...). De telles améliorations permettraient de prendre en compte les corrélations ioniques, la polarisabilité des molécules d'eau ou encore la structure microscopique de l'électrolyte.

Pour l'instant, seule l'approche stochastique dans ce travail a été utilisée pour le développement du modèle à réseaux de pores. On peut envisager d'utiliser des images de qualité suffisante pour pouvoir extraire des informations sur la morphologie réelle des argiles. La comparaison des résultats entre la méthode stochastique et la méthode déterministe promet d'être enrichissante. De manière générale, toute information supplémentaire sur le milieu peut être incorporée dans les modèles à réseaux de pores. L'utilisation d'images d'argiles pourrait apporter des informations sur la connectivité du réseau et ainsi améliorer la description du transport. La connectivité joue en effet un rôle important dans les phénomènes de colmatage et de désaturation. Une description plus précise des mécanismes de ces phénomènes et des comparaisons avec des résultats expérimentaux seraient intéressantes. Par ailleurs, la simulation du transport électrocinétique avec l'algorithme Lattice-Boltzmann-Electrokinetics dans des géométries directement tirées des images et pour des volumes conséquents (cubes de plusieurs centaines de nanomètres d'arête) devrait permettre des comparaisons supplémentaires avec les résultats obtenus au cours de ce travail.

Pour l'instant, seul l'état stationnaire a été étudié. J'ai commencé à développer un modèle permettant de simuler l'étape transitoire qui permet d'étudier comment les champs de variables de pores se mettent en place au cours du temps à partir du moment où l'on applique les gradients.

Enfin, il est important de noter que le modèle d'homogénéisation numérique développé ici ne s'applique pas uniquement aux argiles mais à l'ensemble des matériaux poreux chargés tels que le béton. D'autres applications sont envisageables dans des domaines variés : membranes échangeuses d'ions, électro-sismologie, supercondensateurs, microfluidique et nanofluidique...

Nomenclature

α^{-1}	Longueur d'écrantage électrostatique
$\mathbf{c}$	Vecteur des vitesses accessibles
$\mathbf{a}$	Accélération du fluide
$\mathbf{E}$	Champ électrique
$\mathbf{j}$	Vecteur densité de flux
$\mathbf{r}$	Vecteur position
∇	Opérateur nabla ou vecteur dérivé
$\mathbf{v}$	Vitesse du fluide
δ	Écart-type
Δ_t, Δ_x	Pas de temps, d'espace
Δ	Opérateur laplacien
ϵ	Permittivité diélectrique
η	Viscosité dynamique du fluide
κ^{-1}, λ_D	Longueur de Debye
$\mathcal{N}$	Nombre de particules
$\mathcal{Q}$	Flux global au travers de l'échantillon
μ	Potentiel chimique
ν	Viscosité cinématique du fluide
ω	Poids associé à une vitesse accessible
∂_t, ∂_x	Dérivé partielle par rapport au temps, ou selon x
Π	Tenseur des contraintes
ρ, c	Densités, concentrations en ions
σ	Densité surfacique de charge effective
τ	Temps de relaxation

φ, ψ	Potentiel électrique
a_r	Rapport d'aspect
C	Partie idéale du potentiel chimique
D	Coefficient de diffusion moléculaire
d	Diamètre d'un canal
e	Charge électrique élémentaire
E_c	Énergie cinétique
F	Force
f	Fonction de distribution à une particule
F_f	Facteur de formation
g, K	Coefficient de transport électrocinétique
H	Polynôme de Hermite
I_c	Opérateur de collision
J	Flux
J_{ij}	Élément de la matrice jacobienne
k_B	Constante de Boltzmann
L	Longueur d'un canal
L_n	Longueur de l'échantillon
l_B	Longueur de Bjerrum
m	Masse d'une particule
P	Pression
$P_\star$	Pression osmotique
Q	Flux total rentrant dans un pore
q	Flux au travers d'un canal
R	Rayon d'un canal
S	Surface de contact entre l'échantillon et un réservoir
T	température
V	Potentiel électrique
V_D	Potentiel de Donnan

W	Fonction de Weibull
w	Épaisseur de solide
z	Valence
I	Fonction de Bessel modifiée de première espèce

Solutions de PNP en géométrie plane

Dans le cas de la géométrie plane l'électrolyte est placé entre deux plans chargés infinis dans les directions y et z séparés d'une distance L dans la direction x . Comme pour le cas cylindrique on peut obtenir les expressions analytiques des profils de vitesse et de concentration des ions dans le cas du sel ajouté lorsque l'équation de Poisson-Boltzmann est linéarisée ainsi que dans le cas sans sel.

A.1 | Solution approchée à faible potentiel

A.1.1 | Profils de potentiel, de concentrations et de vitesses

Lorsque $\beta e\varphi \ll 1$ le membre de droite de l'équation de PB (2.16) peut être linéarisé. Dans ce cas, l'équation de PB linéarisée en géométrie plane peut être résolue analytiquement et s'écrit

$$\partial_x^2 \varphi = \kappa^2 \varphi . \quad (\text{A.1})$$

Le profil de potentiel solution de cette équation, qui respecte la condition au bord $\partial_x \varphi|_{L/2} = -\partial_x \varphi|_{-L/2} = 4\pi l_B \sigma$, ainsi qu'une condition supplémentaire liée à la symétrie planaire $\partial_x \varphi|_{x=0} = 0$, s'écrit alors

$$\varphi(x) = \frac{4\pi \sigma l_B}{\kappa} \frac{\cosh(\kappa x)}{\sinh(\kappa L/2)} . \quad (\text{A.2})$$

Les profils de concentrations ioniques s'écrivent ainsi

$$\rho_{\pm}(x) = \frac{\kappa^2}{8\pi l_B} \left(1 \mp \frac{4\pi \sigma l_B}{\kappa} \frac{\cosh(\kappa x)}{\sinh(\kappa L/2)} \right) . \quad (\text{A.3})$$

À l'état stationnaire la vitesse du fluide satisfait l'équation de Stokes

$$\eta \Delta v_z = \nabla_z P + k_B T (\rho_+ + \rho_-) \nabla_z C + k_B T (\rho_+ - \rho_-) \nabla_z V . \quad (\text{A.4})$$

Avec la condition de non glissement au bord $\mathbf{v}|_{L/2} = \mathbf{v}|_{-L/2} = 0$, on trouve les vitesses du fluide sous l'influence d'un gradient de pression, de concentration en sel et de potentiel électrique :

— la vitesse de Poiseuille

$$v_z^P(x) = -\frac{L^2}{8\eta} \left(1 - \frac{4x^2}{L^2}\right) \nabla_z P. \quad (\text{A.5})$$

— la vitesse osmotique

$$v_z^C(r) = -\frac{\kappa^2 L^2}{32\pi\eta l_B} \left(1 - \frac{4x^2}{L^2}\right) \nabla_z C \quad (\text{A.6})$$

— la vitesse électro-osmotique

$$v_z^V(x) = -\frac{e\sigma}{\eta\kappa} \left(\frac{\cosh(\kappa x) - \cosh(\kappa L/2)}{\sinh(\kappa L/2)} \right) \nabla_z V. \quad (\text{A.7})$$

A.1.2 | Calcul des coefficients de transport

Le calcul des coefficients de la matrice de transfert est maintenant possible. En présence d'un gradient de pression on trouve pour le solvant la perméabilité

$$K_s^P = \frac{\rho_s L^2}{12\eta} \quad (\text{A.8})$$

tandis que pour les ions on a

$$K_\pm^P = \frac{1}{24\pi\eta l_B} \left[\frac{\kappa^2 L^2}{4} \pm 6\pi l_B \sigma L \left(\frac{4}{\kappa^2 L^2} - \frac{2}{\kappa L \tanh(\kappa L/2)} \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$

En présence d'un gradient de concentration en sel, le coefficient correspondant à l'osmose s'écrit

$$K_s^C = \frac{\rho_s \kappa^2 L^2}{64\pi\eta l_B} = \frac{\kappa^2}{4\pi l_B} K_s^P. \quad (\text{A.10})$$

Ce coefficient est proportionnel à la perméabilité du canal via la concentration en sel de référence. Les flux d'ions se scindent en deux contributions : une contribution diffusive et une contribution advective (osmose) telles que $K_\pm^C = K_\pm^d + K_\pm^{\text{co}}$ avec

$$K_\pm^d = \langle \rho_\pm \rangle \beta D_\pm \quad \text{et} \quad (\text{A.11})$$

$$K_\pm^{\text{co}} = \frac{\kappa^2}{96\pi^2\eta l_B^2} \left[\frac{\kappa^2 L^2}{4} \pm 6\pi l_B \sigma L \left(\frac{4}{\kappa^2 L^2} - \frac{2}{\kappa L \tanh(\kappa L/2)} \right) \right] = \frac{\kappa^2}{4\pi l_B} K_\pm^P. \quad (\text{A.12})$$

Enfin, en présence d'un champ électrique, le flux électro-osmotique de solvant apparaît, le coefficient électro-osmotique s'écrit

$$K_s^V = \frac{2e\sigma\rho_s}{\eta L\kappa^2} \left[1 - \frac{\kappa L}{2 \tanh(\kappa L/2)} \right] . \quad (\text{A.13})$$

Les flux d'ions sont scindés en deux contributions : la partie advective (électro-osmose) et la contribution diffusive (Nernst-Einstein) telles que $K_{\pm}^V = K_{\pm}^{NE} + K_{\pm}^{\text{eo}}$ avec

$$K_{\pm}^{\text{NE}} = \langle \rho_{\pm} \rangle D_{\pm} \beta e \quad \text{et} \quad (\text{A.14})$$

$$K_{\pm}^{\text{eo}} = \frac{e\sigma}{4\pi L\eta l_B} \left[1 - \frac{\kappa L}{2 \tanh(\kappa L/2)} \mp \pi L \sigma l_B \left(\frac{1}{\sinh^2(\kappa L/2)} - \frac{2}{\kappa L \tanh(\kappa L/2)} \right) \right] . \quad (\text{A.15})$$

L'ensemble des résultats de ce paragraphe découlent de l'hypothèse de linéarisation associée à la condition de faible potentiel. Les résultats ainsi obtenus ne sont valables que dans certaines gammes de paramètres.

A.2 | Solution exacte dans le cas sans sel ajouté

Lorsque la concentration en sel est nulle, seuls les contre-ions sont présents et l'équation de PB (2.16) devient $\partial_x^2 \phi = -\frac{e\rho_{ref}}{\epsilon} e^{-\phi}$ qui a pour solution exacte

$$\phi(r) = 2 \ln(1 - \alpha^2 r^2) , \quad (\text{A.16})$$

le profil de contre-ions correspondant à ce potentiel s'écrit dans ce cas

$$\rho_+(r) = \frac{\alpha^2}{2\pi l_B} \frac{1}{\cos^2(\alpha x)} , \quad (\text{A.17})$$

avec α^{-1} l'analogie de la longueur d'écrantage de Debye qui se déduit de la condition d'électroneutralité pour finalement satisfaire la relation suivante :

$$\pi L l_B |\sigma| = \frac{\alpha L}{2} \tan\left(\frac{\alpha L}{2}\right) . \quad (\text{A.18})$$

Sous l'action d'un gradient de pression le flux de solvant reste inchangé, tandis que pour les contre-ions on a

$$K_+^P = -\frac{1}{2\pi\eta l_B} \left[\ln(2 \cos(\alpha L/2)) + \frac{S_2(\alpha L + \pi)}{\alpha L} \right], \quad (\text{A.19})$$

avec $S_n(x)$ les fonctions de Clausen paires définies par

$$S_n(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(mx)}{m^n}. \quad (\text{A.20})$$

En présence d'un champ électrique la vitesse électro-osmotique devient

$$v_z^V(r) = -\frac{e}{2\pi\eta l_B} \ln\left(\frac{\cos(\alpha x)}{\cos(\alpha L/2)}\right) \nabla_z V. \quad (\text{A.21})$$

Le coefficient électro-osmotique est maintenant, pour le solvant

$$K_s^V = -\frac{e\rho_s}{2\pi\eta l_B} \left[\ln(2 \cos(\alpha L/2)) + \frac{S_2(\alpha L + \pi)}{\alpha L} \right] \quad (\text{A.22})$$

alors que pour les cations on a

$$K_+^{\text{eo}} = -\frac{e\alpha^2}{4\pi^2\eta l_B^2} \left[1 - \frac{2 \tan(\alpha L/2)}{\alpha L} \right]. \quad (\text{A.23})$$

ANNEXE B

Diffusio-osmose

Lorsqu'un électrolyte est soumis à un gradient de concentration en sel le long d'une paroi chargée on peut observer un mouvement de solvant. Contrairement à l'osmose, qui a lieu lorsque les solutés sont entravés par une membrane, le mouvement du fluide dans son ensemble est dirigé dans le sens inverse du gradient (de la zone hautement concentrée à celle de plus faible concentration). Dans ce travail, le flux de solvant sous l'influence d'un gradient de concentration en sel a été traité de manière imparfaite. Ce phénomène est en réalité dû aux différences de gradients osmotiques, dirigés contre la paroi, de part et d'autre du canal. Pour que ces gradients de pression apparaissent, il faut qu'il y ait un profil de concentration en sel $\rho = \rho_+ + \rho_-$ qui évolue le long du canal.

Dans le cadre du modèle de Poisson-Boltzmann, lorsque l'on cherche à calculer une vitesse diffusio-osmotique dans un canal il faut dans un premier temps trouver le profil de concentration en sel. Jusqu'ici, on a linéarisé l'équation de PB au premier ordre en potentiel, ce qui mène à un profil de concentration en sel constant dans la direction perpendiculaire aux parois. On remarque que la linéarisation de PB est en fait valable au second ordre, on a ainsi

$$\Delta\varphi = \kappa^2 \sinh \varphi \tag{B.1}$$

$$\Delta\varphi = \kappa^2 \varphi + O(\varphi^3) . \tag{B.2}$$

On peut bien entendu faire de même pour les profils de concentrations, ce qui donne

$$\rho_{\pm} = \rho_{\text{ref}} \left(1 \mp \varphi + \frac{\varphi^2}{2} \right) + O(\varphi^3) \tag{B.3}$$

avec $\kappa^2 = 4\pi l_B \rho_{\text{ref}}$. Ainsi, si le profil de cations en excès

$$\rho_{\text{el}} = -2 \rho_{\text{ref}} \varphi + O(\varphi^3) \tag{B.4}$$

reste inchangé au premier et deuxième ordre, il n'en va pas de même pour le profil de concentration en sel

$$\rho(r) = (\rho_+ + \rho_-)(r) = 2\rho_{\text{ref}} \left(1 + \frac{\varphi^2}{2} \right) + O(\varphi^3) . \quad (\text{B.5})$$

On constate qu'au premier ordre le profil de concentration en sel est plat (et vaut $2\rho_{\text{ref}}$) alors qu'au second il augmente à mesure que l'on s'approche des parois. On constate donc une différence de concentration en sel dans la direction perpendiculaire aux parois (cas cylindrique ou plan). Comme les profils d'ions sont fixés par les interactions électrostatiques ils ne peuvent bouger. Un gradient de pression osmotique (non diffusio-osmotique pour le moment) apparaît donc dans cette direction. Aucun mouvement de fluide n'a lieu si ce gradient est constant le long des parois. Ce gradient radial (géométrie cylindrique) de pression osmotique $P_\star$ s'écrit, à l'aide de la loi de Van't Hoff,

$$\beta \partial_r P_\star = \partial_r \rho . \quad (\text{B.6})$$

Si l'on intègre cette équation radialement, on obtient le profil de pression osmotique

$$\beta P_\star(r) = \beta P_\star(0) + \rho(r) - \rho(0) . \quad (\text{B.7})$$

En appliquant un gradient de potentiel chimique $\partial_z C$ suffisamment faible le long du canal on a

$$\partial_z \rho_{\text{ref}} \simeq \rho_{\text{ref}} \partial_z C . \quad (\text{B.8})$$

Comme le profil de concentration en sel ρ est proportionnel à ρ_{ref} on obtient un gradient de pression qui génère un flux diffusio-osmotique le long du canal :

$$\beta \partial_z P_\star(r) = [\rho(r) - \rho(0)] \partial_z C . \quad (\text{B.9})$$

Ce gradient de pression met le fluide dans son ensemble en mouvement. Il peut être dérivé à partir de l'équation de Gibbs-Duhem en prenant le centre du canal comme référence thermodynamique. Dans ce cas, l'écriture de la matrice de transport doit être modifiée afin d'en préserver la symétrie. Si l'écriture de la vitesse du solant reste inchangée, il faut exprimer les flux d'ions dans le référentiel du fluide. Les parties advectives des densités de flux d'ions deviennent

$$j_\pm = \rho_\pm (v_z(r) - v_z) \quad (\text{B.10})$$

avec v_z la vitesse moyenne du fluide le long du canal. Dans le cas de la géométrie cylindrique, le profil de vitesse diffusio-osmotique s'écrit

$$v_z^C(r) = -\frac{\pi l_B \sigma^2}{2\eta I_1^2} \left[R^2(1 + 2I_1^2 - I_0^2 - I_0 I_2) - r^2(1 + 2\bar{I}_1^2 - \bar{I}_0^2 - \bar{I}_0 \bar{I}_2) \right] \partial_z C \quad (\text{B.11})$$

avec $\bar{I}_n = I_n(\kappa r)$ et $I_n = I_n(\kappa R)$ alors que dans la géométrie plane on a

$$v_z^C(x) = -\frac{\pi l_B \sigma^2 Z}{8\eta \kappa^2} \left[\kappa^2 (L^2 - 4x^2) + 2 \cosh(\kappa L) - 2 \cosh(2\kappa x) \right] \partial_z C \quad (\text{B.12})$$

avec $Z = 4 \sinh^2(\kappa L/2)/(1 - \cosh(\kappa L))^2$. Le calcul analytique des parties advectives des coefficients de transport des ions n'est faisable que pour la géométrie plane.

Siria *et al.* proposent une description du phénomène de diffusio-osmose ainsi que l'observation expérimentale du courant électrique qui en résulte au travers d'un nanotube chargé [155]. Le développement analytique est fait en considérant un canal cylindrique dont le rayon est grand par rapport à l'épaisseur de la double couche électrique [156], dans ce cas la double couche est considérée localement comme plane. Cette hypothèse permet de calculer analytiquement la partie advective du courant électrique sous l'influence d'un gradient de concentration en sel, ce qui donne

$$J_{\text{el}}^C = \frac{R\sigma}{\eta l_B} \left[1 - \frac{\kappa}{2\pi|\sigma|l_B} \operatorname{argsh} \left(\frac{2\pi|\sigma|l_B}{\kappa} \right) \right] \partial_z C . \quad (\text{B.13})$$

ANNEXE C

Système d'unités du code LBE

Le code issu de l'algorithme Lattice-Boltzmann a naturellement besoin de paramètres physiques pour fixer les grandeurs du réseau telles que les pas de temps Δ_t et de longueur Δ_x .

En premier lieu, le pas géométrique est donné par la longueur de Bjerrum ; par exemple, si on veut simuler le transport de l'eau à température ambiante ($l_B = 0,7 \text{ nm}$) et que nous fixons en unité du réseau $l_B = 0.4 \Delta_x$, le pas du réseau est alors de 1.75 nm . bjl est le paramètre d'entrée du code de simulation LBE qui fixe le pas du réseau :

$$\begin{aligned} l_B &= 0,7 \text{ nm} = \text{bjl} \Delta_x \\ \text{bjl} &= 0.4 \Rightarrow \Delta_x = 1.75 \text{ nm} . \end{aligned}$$

Autrement dit, c'est le rapport entre la longueur de Bjerrum donnée en unité réelle et en unité du réseau qui fixe le pas du réseau.

Le pas de temps est quant à lui déjà fixé par Δ_x ; la viscosité cinématique de la simulation étant celle de l'eau ($\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui vaut $\frac{1}{6} \frac{\Delta_x^2}{\Delta_t}$ en unité du réseau, on a donc $\Delta_t = 0.51 \text{ ps}$. En résumé :

$$\begin{aligned} \nu &= 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = \frac{1}{6} \frac{\Delta_x^2}{\Delta_t} \\ \Rightarrow \Delta_t &= 0.51 \text{ ps} . \end{aligned}$$

Maintenant Δ_x et Δ_t sont en mètres et en secondes. L'unité de masse du réseau m est donnée par la relation entre la vitesse du son dans le fluide c_s et la température : $c_s^2 = \frac{1}{\beta m} = \frac{\Delta_x^2}{3\Delta_t^2}$. β étant égal à 3 (dans le code) on a $m = 1,06 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. En résumé :

$$\begin{aligned} c_s^2 &= \frac{1}{3m} = \frac{\Delta_x^2}{3\Delta_t^2} \\ \Rightarrow m &= 1,06 \cdot 10^{-27} \text{ kg} . \end{aligned}$$

Ainsi, pour simuler de l'eau la densité massique doit être fixé à 5070 en unité du réseau, $d = 5070 \frac{m}{\Delta_x^3} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. rho_0 est le paramètre d'entrée du code qui fixe la densité massique du solvant :

$$d = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = \text{rho_0} \frac{m}{\Delta_x^3}$$

$$\Rightarrow \text{rho_0} = 5070 .$$

Il est possible d'ajouter des forces volumiques, un champ électrique et un gradient de concentration en sel s'exerçant sur le fluide dans la simulation.

Par force volumique, on prend par exemple un gradient de pression dans la direction y. On fixe sa valeur par le biais du paramètre fv :

$$-\nabla_y P = \text{fv} \frac{m}{\Delta_x^2 \Delta_t^2} .$$

La valeur du champ électrique est fixée par le paramètre elec_slope :

$$E_y = -\frac{\text{elec_slope}}{\beta e \Delta_x} = -\frac{\text{elec_slope}}{3} \frac{m \Delta_x}{e \Delta_t^2} .$$

Le gradient de concentration s'exprime quant à lui grâce au paramètre lncb_slope :

$$\nabla_y \ln C = -\frac{\text{lncb_slope}}{\beta \Delta_x} = -\frac{\text{lncb_slope}}{3 \Delta_x} .$$

La composition du fluide en ions est déterminée par les paramètres sigma et debye_1 ; une valeur négative de debye_1 signifie qu'une seule sorte d'ion est présent (sans sel ajouté), la charge des contre-ions est déterminée par le signe de sigma.

debye_1 n'est pas une longueur de Debye totale car elle ne prend pas en compte les contre-ions qui compensent la charge de surface, ce paramètre indique uniquement la concentration en sel ajouté :

$$\rho_{sel} = \frac{1}{8\pi \text{bjl debye_1}^2} \frac{1}{N_a \Delta_x^3}$$

en mol.m^{-3} , avec N_a le nombre d'Avogadro.

Le paramètre sigma renseigne le nombre de charges à répartir sur les nœuds solides ; soit ceux voisins d'un nœud fluide (répartition surfacique), soit tout les nœuds solides

(répartition volumique). Dans le cas d'un cylindre de rayon $R\Delta_x$ le long de l'axe y avec une répartition surfacique des charges on a

$$\sigma = \frac{\text{sigma}}{2\pi R L_y} \frac{1}{\Delta_x^2}$$

en $e \text{ m}^{-2}$ et avec $L_y\Delta_x$ la longueur de la boîte de simulation. R et L sont des nombres sans dimension. On peut maintenant connaître la concentration en contre-ions $\rho_{\text{c.-ions}}$. toujours en géométrie cylindrique, le nombre de charges à compenser étant de $2\pi R L_y |\sigma|$ et le nombre de contre-ions de $L_y \pi R^2 \rho_{\text{c.-ions}}$ on a

$$\rho_{\text{c.-ions}} = \frac{2|\sigma|}{R} = \frac{|\text{sigma}|}{\pi R^2 L_y}$$

en unité du réseau (Δ_x^{-3}). Dans le cas où la densité surfacique de charge est négative la concentration en cations est donnée (en Δ_x^{-3}) par

$$\rho_+ = \rho_{\text{sel}} + \rho_{\text{c.-ions}} = \frac{1}{8\pi \text{bjl debye_l}^2} + \frac{|\text{sigma}|}{\pi R^2 L_y}.$$

ANNEXE D

Méthodes itératives de résolution de systèmes linéaires

Dans cette annexe, je rappelle plus en détail les principes de base des algorithmes de gradient conjugué (CG [157]) et bi-conjugué (BiCG [158]) afin de décrire et de justifier les améliorations que peuvent apporter des algorithmes “modernes”. Une description de la méthode de sur-relaxations successives, qui ne fait pas partie des méthodes de gradient conjugué est aussi donnée.

Parmi les méthodes itératives de résolution de systèmes linéaires se distinguent deux grandes familles : les méthodes itératives à récurrences longues (GMRES [159]) et celles à récurrences courtes (CG, BiCG, etc...). Ces dernières présentent l'avantage d'être beaucoup moins gourmandes en mémoire car elles ne nécessitent pas de stocker tous les vecteurs calculés à chaque itération. De plus, ces itérations sont moins coûteuses en temps de calcul. En contrepartie, ces méthodes convergent en un plus grand nombre d'itérations. Tout l'enjeu des recherches dans ce domaine des mathématiques appliquées est d'obtenir des algorithmes légers avec une convergence similaire à celle du GMRES. Cela a permis l'émergence d'algorithmes notables : CG-S [160] – 1989, BiCGstab [161] – 1992, BiCGstab2-3 [162], TFMQR [163], QMRBiCGstab [164] – 1993, GPBi-CG [165] – 1997, pour les plus légers et BiCGstab(ℓ) [166] – 1993, ML(k)BiCGstab [167] – 1999, IDR(s) [168] – 2008, QMRIDR(s) [169] – 2011, GBi-CGSTAB(s, ℓ) [170] et IDR(s)BiCGstab(ℓ) [171] – 2010 – pour les plus évolués. s et k renvoient aux nombres de vecteurs et ℓ au degré des polynômes utilisés pour le calcul des résidus, comme expliqué ci-dessous. Dans cette annexe, les notations sont indépendantes du reste du manuscrit.

L'objectif de ces méthodes est de résoudre le système d'équations linéaires

$$Ax = b \tag{D.1}$$

avec A une matrice réelle de taille $N \times N$ et b un vecteur colonne réel de taille N . x est le vecteur solution que nous cherchons à évaluer. Dans cette partie les lettres majuscules dénoteront des matrices, les minuscules des vecteurs et les lettres grecques des scalaires. i , j et k seront des entiers numérotant les itérations des différents algorithmes. À chaque itérations i on calcule le vecteur $r_i = b - Ax_i$ appelé résidu, bien entendu la résolution

de D.1 revient à annuler cette quantité. On utilisera les notations $(x|y)$ pour le produit scalaire entre les vecteurs x et y et ${}^t x$ pour le transposé de x . On a donc $(x|y) = {}^t x y$

Avec les données du problème on peut construire une fonction quadratique $\sigma(x)$ de N variables

$$\sigma(x) = \frac{1}{2} {}^t x A x - {}^t x b . \quad (\text{D.2})$$

Si A est symétrique, le vecteur dérivé de cette fonction s'écrit

$$\sigma'(x) = Ax - b = -r . \quad (\text{D.3})$$

D.1 | Méthode du gradient

L'algorithme le plus naturel pour traiter ce genre de problème est celui du gradient : on choisit une position de départ x_0 , on évalue le vecteur dérivé de la fonction σ en ce point et on va chercher dans la direction $r_0 = -\sigma'(x_0)$ la nouvelle position x_1 qui minimisera σ . En écrivant

$$x_1 = x_0 + \alpha_0 r_0 , \quad (\text{D.4})$$

avec α_0 le pas de l'itération choisi pour minimiser le résidu de la prochaine itération, cette condition s'écrit

$$0 = \frac{\partial \sigma(x_0 + \alpha_0 r_0)}{\partial \alpha_0} \quad (\text{D.5})$$

$$\Leftrightarrow 0 = {}^t \sigma'(x_1) \frac{\partial (x_0 + \alpha_0 r_0)}{\partial \alpha_0} \quad (\text{D.6})$$

$$\Leftrightarrow 0 = {}^t r_1 r_0 \quad (\text{D.7})$$

$$\Leftrightarrow 0 = (r_1 | r_0) . \quad (\text{D.8})$$

Une propriété importante de cette méthode se dégage : la minimisation du résidu à chaque pas est équivalente à la construction de directions de recherches successives (ici, les résidus) orthogonales. Par définition du résidu

$$r_1 = b - Ax_1 = b - A(x_0 + \alpha_0 r_0) = r_0 - \alpha_0 A r_0 , \quad (\text{D.9})$$

ce qui en reprenant D.8 nous permet de calculer α_0 :

$$0 = (r_1|r_0) \quad (\text{D.10})$$

$$\Leftrightarrow 0 = (r_0|r_0) - \alpha_0(Ar_0|r_0) \quad (\text{D.11})$$

$$\Leftrightarrow \alpha_0 = \frac{(r_0|r_0)}{(Ar_0|r_0)} . \quad (\text{D.12})$$

On peut aisément généraliser ces résultats à chaque itération, l'expression de α_i est alors valable tant que le résidu n'est pas nul. On arrête l'algorithme lorsque la norme du résidu est inférieure à une valeur ϵ très petite. L'algorithme du gradient s'écrit alors sous cette forme :

$$x_0$$

$$r_0 = b - Ax_0$$

Tant que $\|r_i\| > \epsilon$

$$\alpha_i = \frac{(r_i|r_i)}{(Ar_i|r_i)}$$

$$x_{i+1} = x_i + \alpha_i r_i$$

$$r_{i+1} = r_i - \alpha_i Ar_i .$$

Le nombre d'itérations nécessaires à cette méthode pour converger est généralement très sensible au point de départ utilisé et peut dépasser largement le nombre de dimensions du système. Par conséquent, durant la convergence il faut souvent minimiser plusieurs fois dans la même direction alors même que x est assez proche de la solution. Par exemple en dimension 2 : r_0 et r_1 sont perpendiculaires ainsi que r_1 et r_2 , r_0 et r_2 sont donc colinéaires il faut donc minimiser le résidu au pas numéro 2 dans la même direction qu'au pas numéro 0.

D.2 | Méthode du gradient conjugué

La méthode du gradient conjugué permet de remédier à ce problème en minimisant une bonne fois pour toute dans chacune des directions que nous appellerons p_i — différentes des résidus — que l'algorithme explore. Maintenant la position x_i n'est plus mise à jour avec le résidu mais avec p_i : $x_{i+1} = x_i + \alpha_i p_i$. La minimisation du résidu $r_{i+1} = r_i - \alpha_i p_i$ selon p_i conduit à l'orthogonalité entre r_{i+1} et p_i . Les α_i sont modifiés en conséquence :

$$\alpha_i = \frac{(r_i|r_i)}{(Ap_i|p_i)} . \quad (\text{D.13})$$

L'objectif de cette méthode est de construire à chaque pas une direction de recherche différente des précédentes ; en dimension 3, la troisième direction de recherche n'appar-

tiendrait pas au plan défini par les 2 premières directions. Dans cette approche le point x_2 trouvé après minimisation selon p_0 puis selon p_1 est le point du plan engendré par ces deux vecteurs le plus proche de la solution x . On comprend qu'une telle méthode permet de converger en un nombre d'itérations au plus égal à la dimension du système. Cette propriété plus qu'intéressante ne fera pas l'objet d'une démonstration ici. On a vu dans la méthode du gradient que des directions d'exploration orthogonales entre elles ne permettent pas d'arriver à de telles propriétés, on ne peut que trouver un autre produit scalaire pour imposer des conditions sur ces directions. Naturellement on choisit le produit scalaire associé à la matrice A : $(x|y)_A = (x|Ay)$. Ce produit scalaire permet de prendre en compte la "forme" de la fonction σ . Malheureusement, lorsque la matrice A n'est pas définie positive et $(x|y)_A$ ne définit pas un produit scalaire. Dans ce cas, les algorithmes peuvent échouer à trouver une solution. En effet, le dénominateur de α_i , $(Ap_i|p_i)$ peut s'annuler alors que p_i est non nul, causant ainsi une division par zéro. Un des objectifs des algorithmes avancés va être de remédier à cette situation.

Deux vecteurs u et v sont dits conjugués entre eux s'ils annulent ce produit scalaire (On se restreint au cas où A est définie positive) :

$$(u|v)_A = (u|Av) = 0 . \quad (\text{D.14})$$

Les directions du gradient conjugué respecteront donc cette condition. On construit à chaque pas une nouvelle direction de recherche en ajoutant au résidu une composante selon l'ancienne direction de recherche ; au pas $i + 1$ on écrit le vecteur d'exploration

$$p_{i+1} = r_{i+1} + \beta_i p_i . \quad (\text{D.15})$$

Le scalaire β_i est calculé de sorte que les vecteurs p_{i+1} et p_i soient conjugués, autrement dit :

$$(p_{i+1}|Ap_i) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \beta_i = \frac{\|r_{i+1}\|^2}{\|r_i\|^2} . \quad (\text{D.16})$$

Pour arriver à ce résultat on doit au préalable constater que les résidus successifs construits par cet algorithme sont tous orthogonaux entre eux : pour un pas quelconque $j < i$ nous avons donc

$$(r_i|r_j) = 0 . \quad (\text{D.17})$$

L'orthogonalité des résidus n'est plus assurée par la minimisation de ces derniers et de plus, celle ci ne se limite pas aux résidus consécutifs ; la famille de résidus ainsi construite forme une base orthogonale du sous-espace dans lequel est minimisé à chaque pas le dernier né de la famille. Ceci est une des nombreuses conséquences de la condition de

conjugaison imposée aux vecteurs d'explorations. L'algorithme du gradient conjugué se résume de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 &x_0 \\
 &r_0 = b - Ax_0 \\
 &p_0 = r_0 \\
 &\text{Tant que } \|r_i\| > \epsilon \\
 &\quad \alpha_i = \frac{(r_i|r_i)}{(Ap_i|p_i)} \\
 &\quad x_{i+1} = x_i + \alpha_i p_i \\
 &\quad r_{i+1} = r_i - \alpha_i Ap_i \\
 &\quad \beta_i = \frac{\|r_{i+1}\|^2}{\|r_i\|^2} \\
 &\quad p_{i+1} = r_{i+1} + \beta_i p_i .
 \end{aligned}$$

D.3 | Méthode du gradient bi-conjugué

Cette méthode peut être généralisée au cas des matrices non symétriques. Une première généralisation “naïve”, le gradient bi-conjugué, fut proposé en 1979 par Fletcher. Dans le cas non symétrique il est utile de rappeler que la dérivée de la fonction σ devient

$$\sigma'(x) = \frac{{}^tA + A}{2}x - b = -\frac{1}{2}(b - {}^tAx + b - Ax) = -\frac{1}{2}(\bar{r} + r) \quad (\text{D.18})$$

avec $\bar{r} = b - {}^tAx$. La minimisation de la fonction quadratique revient alors à résoudre simultanément les deux systèmes d'équations

$$Ax = b \quad \text{et} \quad {}^tAx = b . \quad (\text{D.19})$$

La méthode du gradient bi-conjugué consiste à créer deux séquences de résidus

$$r_{i+1} = r_i - \alpha_i p_i \quad \text{et} \quad \bar{r}_{i+1} = \bar{r}_i - \alpha_i \bar{p}_i$$

et de directions d'exploration

$$p_{i+1} = r_{i+1} + \beta_i p_i \quad \text{et} \quad \bar{p}_{i+1} = \bar{r}_{i+1} + \beta_i \bar{p}_i$$

auxquelles on impose les conditions d'orthogonalité et de conjugaison à chaque itérations

$$(r_{i+1}|\bar{r}_i) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha_i = \frac{(r_i|\bar{r}_i)}{(\bar{p}_i|Ap_i)} \quad (\text{D.20})$$

$$(p_{i+1}|A\bar{p}_i) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \beta_i = \frac{(r_{i+1}|\bar{r}_{i+1})}{(r_i|\bar{r}_i)} . \quad (\text{D.21})$$

Lorsque cet algorithme a convergé les deux solutions x et $\bar{x}$ sont identiques et comme le calcul de cette position n'est pas requis pour la mise à jour des autres quantités on ne fait nulle part mention de $\bar{x}$ dans l'algorithme du gradient biconjugué :

$$x_0$$

$$\bar{r}_0 = r_0 = b - Ax_0$$

$$\bar{p}_0 = p_0 = r_0$$

Tant que $\|r_i\| > \epsilon$

$$\alpha_i = \frac{(r_i|\bar{r}_i)}{(\bar{p}_i|Ap_i)}$$

$$x_{i+1} = x_i + \alpha_i p_i$$

$$r_{i+1} = r_i - \alpha_i Ap_i \quad \bar{r}_{i+1} = \bar{r}_i - \alpha_i^t A\bar{p}_i$$

$$\beta_i = \frac{(r_{i+1}|\bar{r}_{i+1})}{(r_i|\bar{r}_i)}$$

$$p_{i+1} = r_i + \beta_i p_i \quad \bar{p}_{i+1} = \bar{r}_i + \beta_i \bar{p}_i .$$

L'avantage de la minimisation du résidu à chaque pas, qui n'a plus lieu dans cette méthode, est de ne pas avoir à explorer toutes les dimensions du système pour obtenir un résidu suffisamment petit et donc une solution satisfaisante. Ainsi le BiCG se borne à construire une base dans laquelle la solution s'exprime simplement. Pour des raisons que je n'exposerai pas ici, ceci suffit à ce que cet algorithme converge en un nombre d'itérations inférieur à la dimension du système. Il reste que la stabilité de cette méthode n'est pas garantie. De plus la résolution simultanée du second système d'équations entraîne un doublement du nombre d'opérations par rapport au CG. L'objectif des nouvelles méthodes sera de réintroduire la minimisation du résidu lors des itérations tout en évitant l'usage de la transposée de A .

D.4 | Méthodes avancées

Les générations suivantes de ces méthodes sont parvenues à ce résultat grâce à leur écriture sous forme polynômiale. Avec ce formalisme les séquences de résidus générées par le BiCG s'écrivent alors

$$r_i = P^i(A)r_0 \quad \text{et} \quad \bar{r}_i = \bar{P}^i({}^tA)\bar{r}_0 . \quad (\text{D.22})$$

où P^i et $\bar{P}^i$ sont des polynômes de degré i avec $P^0(A) = \bar{P}^0(tA) = 1$ afin de respecter l'initialisation de l'algorithme. Dans cette représentation on peut alors écrire la quantité centrale du BiCG, qui est le produit scalaire de ces deux vecteurs :

$$(r_i | \bar{r}_i) = (P^i(A)r_0 | \bar{P}^i(tA)r_0) . \quad (D.23)$$

Grâce aux propriétés du produit scalaire, $(x | {}^tAy) = (Ax | y)$, on peut remarquer que

$$(r_i | \bar{r}_i) = (\bar{P}^i(A)P^i(A)r_0 | r_0) = (\tilde{r}_i | r_0) , \quad (D.24)$$

avec $\tilde{r}_i = \bar{P}^i(A)P^i(A)r_0$ une nouvelle séquence de résidus. Partant de ces considérations, on s'aperçoit que le calcul d'une deuxième suite de résidus n'est plus nécessaire et que nous bénéficions d'une liberté relative dans le choix du polynôme $\bar{P}^i$. Ce dernier conditionne la construction des directions de recherche qui ne doit pas être trop lourde en opérations. Le choix $\bar{P}^i = P^i$ conduit à la méthode du gradient conjugué au carré (CGS) avec $r_i = P^i(A)^2 r_0$ (On abandonne l'usage du tilde : $r \Leftarrow \tilde{r}$).

Un choix plus judicieux qui a conduit au gradient bi-conjugué stabilisé (BiCGstab) est de définir le polynôme $\bar{P}^i = Q^i$ par récurrence immédiate :

$$Q^i(A) = (I - \omega_i A)Q^{i-1}(A) , \quad (D.25)$$

avec I la matrice identité. L'évaluation des ω_i sera utilisée avantageusement à des fins de minimisation du résidu et ce, itération après itération. A partir de cette définition des résidus, $r_i = Q^i(A)P^i(A)r_0$, et en réécrivant les directions de recherches du BiCG à l'aide d'un polynôme T^{i-1} ;

$$p_i = T^{i-1}(A)r_0 , \quad (D.26)$$

on peut écrire le résidu au pas i en fonction du pas précédent :

$$r_i = (I - \omega_i A)Q^{i-1}(A)\{r_{i-1} - \alpha_{i-1}Ap_{i-1}\} \quad (D.27)$$

$$= (I - \omega_i A)Q^{i-1}(A)\{P^{i-1}(A)r_0 - \alpha_{i-1}AT^{i-1}(A)r_0\} \quad (D.28)$$

$$= r_{i-1} - \alpha_i Ap_i - \omega_i A(r_{i-1} - \alpha_i Ap_i) \quad (D.29)$$

$$= s_i - \omega_i As_i . \quad (D.30)$$

La dernière ligne fait intervenir un nouveau vecteur $s_i = r_{i-1} - \alpha_i Ap_i$ qui peut être vu comme un résidu intermédiaire. En fait, à chaque itération du BiCGstab le résidu est mis à jour à la façon du BiCG, puis le résidu est minimisé selon la direction de ce résidu

intermédiaire. La condition de minimisation impose la valeur de ω_i ;

$$\partial_{\omega_i} \|r_i\| = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \omega_i = \frac{(s_i | As_i)}{(As_i | As_i)} . \quad (\text{D.31})$$

Le calcul de la direction de recherche doit tenir compte de cette nouvelle condition ; toujours de manière polynomiale, le vecteur d'exploration modifié s'écrit $p_i = Q^i(A)T^{i-1}(A)r_0$. Le développement de cette expression en fonction du pas précédent nous explicite la mise à jour des directions de recherches :

$$p_i = Q^i(A)\{r_{i-1} + \beta_i p_{i-1}\} \quad (\text{D.32})$$

$$= Q^i(A)r_{i-1} + \beta_i(I - \omega_i A)Q^{i-1}(A)p_{i-1} \quad (\text{D.33})$$

$$= r_{i-1} + \beta_i(p_{i-1} - \omega_{i-1}Ap_{i-1}) . \quad (\text{D.34})$$

Le calcul des β_i assure toujours la propriété de conjugaison des p_i . La stabilisation du gradient bi-conjugué se résume alors en l'algorithme suivant :

x_0

$r_0 = b - Ax_0$

$p_0 = r_0$

Tant que $\|r_i\| > \epsilon$

$$\alpha_i = \frac{(r_0 | r_i)}{(r_0 | Ap_i)}$$

$$s_i = r_i - \alpha_i Ap_i$$

$$\omega_i = \frac{(s_i | As_i)}{(As_i | As_i)}$$

$$r_{i+1} = r_i - \omega_i As_i$$

$$x_{i+1} = x_i + \alpha_i p_i + \omega_i s_i$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i (r_0 | r_i)}{\omega_i (r_0 | r_{i-1})}$$

$$p_{i+1} = r_i + \beta_i(p_i - \omega_i Ap_i) .$$

Le calcul des α_i impose ici l'orthogonalité du résidu suivant avec tous les “résidus fantômes” précédents $\bar{r}_i = {}^t A^i r_0$ sans avoir à les calculer. Tout comme le CG, chaque pas du BiCGstab minimise le résidu dans une dimension du système non explorée auparavant. On retrouve de manière intuitive la convergence en un nombre d'itérations inférieur à la dimension du système.

La généralisation de cette procédure de stabilisation conduit à l'algorithme BiCGstab(ℓ) que nous utilisons dans le solveur non-linéaire. Cette méthode n'applique non pas la minimisation du résidu à chaque pas mais toutes les ℓ itérations. Le polynôme de stabilisation

Q^i se définit par la relation de récurrence suivante :

$$Q^i(A) = \left(I - \sum_{j=1}^{\ell} \omega_j A^j \right) Q^{i-\ell}(A) . \quad (\text{D.35})$$

La minimisation du résidu tous les ℓ pas — et donc le calcul des ℓ quantités ω_j — ne conduit à un algorithme viable uniquement lorsque la famille de résidus construite lors des ℓ derniers pas est orthogonalisée. Ainsi l'implémentation de cette méthode n'est plus intuitive. On peut tout de même noter que le choix $\ell = 1$ conduit à un algorithme mathématiquement équivalent au BiCGstab mais néanmoins plus performant. Ceci est apparemment dû à une dérivation plus rigoureuse de la méthode. L'algorithme est montré ici en omettant l'indice i indiquant l'itération du schéma :

$$x = x_0$$

$$\tilde{r}_0 = b - Ax$$

$$p_0 = 0$$

$$\rho_{\text{old}} = 1 ; \quad \omega = 1 ; \quad \alpha_0 = 0$$

Tant que $\|r_0\| > \epsilon$:

$$\rho_{\text{old}} = -\omega \rho_{\text{old}}$$

Pour $0 \leq j \leq \ell - 1$:

$$\rho_{\text{new}} = (\tilde{r}_0 | r_j) ; \quad \beta_j = \alpha_j \frac{\rho_{\text{old}}}{\rho_{\text{new}}} ; \quad \rho_{\text{old}} = \rho_{\text{new}}$$

Pour $0 \leq k \leq j$:

$$p_k = r_k - \beta_j p_k$$

$$p_{j+1} = Ap_j$$

$$\alpha_j = \frac{\rho_{\text{old}}}{(r_0 | p_{j+1})}$$

Pour $0 \leq k \leq j$:

$$r_k = r_k - \alpha_j p_{k+1}$$

$$r_{j+1} = Ar_j$$

$$x = x + \alpha_j p_0$$

Pour $1 \leq j \leq \ell$:

Pour $1 \leq k \leq j - 1$:

$$\tau_{kj} = \frac{(r_j | r_k)}{(r_k | r_k)}$$

$$r_j = r_j - \tau_{kj} r_k$$

$$\gamma_j' = \frac{(r_0 | r_j)}{(r_j | r_j)}$$

$$\gamma_\ell = \gamma_\ell' ; \quad \omega = \gamma_\ell$$

Pour $\ell - 1 \geq j \geq 1$:

$$\gamma_j = \gamma_j' - \sum_{k=j+1}^{\ell} \tau_{jk} \gamma_k$$

Pour $1 \leq j \leq \ell$:

$$\gamma_j'' = \gamma_{j+1} + \sum_{k=j+1}^{\ell-1} \tau_{jk} \gamma_{k+1}$$

$$x = x + \gamma_1 r_0 ; \quad r_0 = r_0 - \gamma_\ell' r_\ell ; \quad p_0 = p_0 - \gamma_\ell p_\ell$$

Pour $1 \leq j \leq \ell$:

$$p_0 = p_0 - \gamma_j p_j$$

$$x = x + \gamma_j'' r_j$$

$$r_0 = r_0 - \gamma_j' r_j$$

Ces dernières années on peut noter un engouement certain pour la méthode à réduction de dimension induite ($IDR(s)$) qui représente une alternative aux gradients bi-conjugués bien qu'étant équivalente sur le plan mathématique. Le résidu construit par cette méthode est minimisé tous les s pas dans un sous-espace qui perd s dimensions à chaque fois. Les sous-espaces en question sont imbriqués les uns dans les autres. Cette approche bien qu'intéressante n'apporte a priori aucun gain de performance notable par rapport au $BiCGstab(\ell)$ à cause de certaines instabilités. Néanmoins pour $s = 1$ cet algorithme s'avère être plus performant que le $BiCGstab$. Une méthode récemment développée tente d'appliquer la procédure de stabilisation du $BiCG$ à cet algorithme ($IDR(s)stab(\ell)$), mais l'implantation de cette méthode est complexe et la convergence de ce type d'algorithme n'est pas encore bien comprise.

D.5 | Choix du solveur linéaire utilisé

L'implémentation de solveurs linéaires plus performants dans le code de simulation EPNM entraîne une hausse des performances globales de manière spectaculaire. Le tableau D.1 résume les temps d'exécution et le nombre d'itérations pour différentes tailles de réseaux. Il est important de préciser que pour ces tests le solveur résout simultanément un champ de pression et un champ de concentration découplés entre eux. La méthode d'homogénéisation développée sollicite un grand nombre de fois le solveur linéaire utilisé pour résoudre le pas du solveur non linéaire. Il est donc important d'avoir un solveur linéaire le plus performant possible. Pour ces configurations on note (figure D.1) que le passage du $BiCGstab$ au $QMRBiCGstab$ nous permet de diviser approximativement le temps par trois et le passage du $QMRBiCGstab$ au $BiCGstab(4)$ par 10. Dans ces conditions, le gradient biconjugué simple ne converge pas. On peut à priori penser que l'usage de solveurs linéaires plus modernes fait réaliser un gain de temps par la diminution du nombre d'opérations durant les itérations "internes" (i.e. celles du solveur linéaire par opposition à celles "externes" du Newton-Krylov) et la diminution de leur nombre. Néanmoins on constate aussi une diminution du nombre d'itérations externes et que ce dernier ne dépend pas de la taille du système. C'est donc cette amélioration qualitative de la convergence globale du solveur Newton-Krylov (N-K) qui est responsable de ces gains de temps fortement appréciables.

		Algorithme de résolution du pas		
		BiCGstab	QMRBiCGstab	BiCGstab(ℓ)
Réseau	$10 \times 70 \times 70$	166s (42)	109s (26)	11s (3)
	$10 \times 50 \times 50$	81s (41)	56s (26)	5.8s (3)
	$10 \times 25 \times 25$	14.8s (39)	10.8s (25)	1.4s (3)
	$10 \times 5 \times 5$	0.25s (52)	0.15s (24)	0.03s (3)

FIGURE D.1 | Temps mis par le solveur N-K pour résoudre le champ de pression. Entre parenthèses le nombre d'itérations. Le facteur α utilisé pour ces tests est celui qui assure les meilleures performances globales avec chaque algorithme : $\alpha = 0.85, 0.5, 1$ respectivement pour BiCGstab, QMRBiCGstab, BiCGstab($\ell = 4$).

D.6 | Méthode de sur-relaxations successives

Toujours pour une matrice $A = D + L + U$ quelconque qui est maintenant écrite sous la forme d'une somme à l'aide d'une matrice diagonale D et de deux matrices triangulaires L et U respectivement inférieure et supérieure à diagonales nulles, on peut dériver un algorithme sensiblement différent des méthode de gradient conjugué. En introduisant un paramètre de relaxation $\omega > 0$, le système d'équations linéaire $Ax = b$ devient

$$\omega(D + L + U)x = \omega b \quad (\text{D.36})$$

$$(D + \omega L)x = \omega b - (\omega U + (\omega - 1)D)x \quad (\text{D.37})$$

$$x = (D + \omega L)^{-1}[\omega b - (\omega U + (\omega - 1)D)x], \quad (\text{D.38})$$

où on a ajouté le terme $(1 - \omega)Dx$ aux deux membres de D.36. On peut donc définir un schéma itératif convergent en mettant à jour la nouvelle solution x_{i+1} en fonction du membre de droite de D.38. Ce qui donne sous forme condensée

$$x_{i+1} = Cx_i + d \quad \text{avec} \quad (\text{D.39})$$

$$C = -(D + \omega L)^{-1}(\omega U + (\omega - 1)D) \quad \text{et} \quad d = \omega(D + \omega L)^{-1}b. \quad (\text{D.40})$$

La convergence implique que la norme de la matrice C soit strictement inférieure à 1. Les valeurs propres λ_k de la matrice C vérifient donc $|\lambda_k| < 1$, ainsi le déterminant de C

vérifie aussi

$$\det(C) = \prod_{k=1}^N \lambda_k < 1 . \quad (\text{D.41})$$

À l'aide de la forme explicite D.40 de C , le déterminant s'exprime en fonction de ω :

$$\det(C) = \det((D + \omega L)^{-1}) \det(\omega U + (\omega - 1)D) . \quad (\text{D.42})$$

L'inverse de la matrice $D + \omega L$ se développe en utilisant l'identité de Sherman-Morrison-Woodbury (SMW), ce qui donne

$$(D + \omega L)^{-1} = D^{-1} - \omega D^{-1} L D^{-1} + O(L^2) . \quad (\text{D.43})$$

On remarque aussi que le déterminant d'une matrice triangulaire est simplement le produit de ces éléments diagonaux, comme les matrices L et U sont à diagonale nulle on a alors

$$\det(L) = \det(U) = 0 . \quad (\text{D.44})$$

Grâce à ces deux propriétés on a alors simplement

$$\det(C) = \det(D^{-1}) \det((\omega - 1)D + \omega U) \quad (\text{D.45})$$

$$= \det((\omega - 1)I + D^{-1}U) \quad (\text{D.46})$$

$$= \det((\omega - 1)I) \quad (\text{D.47})$$

$$= (\omega - 1)^N , \quad (\text{D.48})$$

où on a réutilisé l'identité de SMW et $\det(U) = 0$ pour l'avant-dernier passage. D'après D.41 on a $\det(C) < 1$ ce qui pose la condition suivante sur ω :

$$|\omega - 1| < 1 \quad \text{et donc} \quad \omega < 2 . \quad (\text{D.49})$$

La convergence de ce schéma numérique requiert $\omega \in]0, 2[$. Si $\omega < 1$ on parle de sous-relaxation. Si $\omega = 1$ on retrouve l'algorithme de Gauss-Seidel. La méthode de sur-relaxations successives correspond donc que $\omega \in]1, 2[$.

Enfin, l'algorithme s'écrit sous forme explicite (sans faire appel à L^{-1}) de nouveau à l'aide de l'identité de SMW D.43 :

$$x_{i+1} = (1 - \omega)x_i + \omega D^{-1}(b - Lx_{i+1} - Ux_i) , \quad (\text{D.50})$$

en remarquant que le produit Lx_i est remplaçable par Lx_{i+1} puisque ce dernier ne fait appel qu'à des composantes de x_{i+1} déjà calculées en pratique.

Documentation technique du code EPNM

Le code EPNM, écrit en langage C, est constitué de quatre fichiers sources : le fichier `pnp.h` où sont déclarées les variables globales et les fonctions utilisées dans plusieurs fichiers, le fichier `main.c` qui regroupe l'ensemble des opérations à mener pour calculer les coefficients de transport et autres propriétés, le fichier `solveurs.c` qui contient les implémentations des solveurs non-linéaire et linéaire nécessaires à la résolution du transport, et le fichier `flux_et_jacobienne.c` où sont implémentées les expressions analytiques des coefficients de transport à l'échelle du canal et les éléments de la matrice Jacobienne. Ces fichiers peuvent être compilés en utilisant la commande `make` (un fichier `makefile` simple résume les opérations de compilation) afin de produire un exécutable appelé `solveur` qui ne prend pas de paramètres d'entrée lors de l'appel en ligne de commande.

Entrées

Les paramètres d'entrée du code EPNM doivent être placés dans le fichier `reseaux_pnp.in` de cette manière :

$$n_x \ n_y \ n_z \ n_c \ \text{demi} \ L \ M \tag{E.1}$$

$$\text{dist} \ \bar{d} \ \delta_d \ d_{\min} \ d_{\max} \tag{E.2}$$

$$\text{dist} \ \bar{\sigma} \ \delta_{\sigma} \ \sigma_{\min} \ \sigma_{\max} \tag{E.3}$$

$$\text{dist} \ \bar{L} \ \delta_L \ L_{\min} \ L_{\max} \tag{E.4}$$

$$c \tag{E.5}$$

$$\text{perco} \ d \tag{E.6}$$

$$d_{\min}^- \tag{E.7}$$

$$a_r \tag{E.8}$$

Le fichier est entièrement justifié à gauche et il doit y avoir un espace entre les paramètres. Le fichier est commenté après les deux-points. La première ligne contient les informations sur la taille des réseaux en nombre de pores n_x , n_y et n_z dans les directions x , y , et z ; le nombre de canaux n_c connectés à un pore (coordinence) ; l'utilisation de demi-canaux

(demi=1) ou non (demi=0) ; la longueur de maille L des réseaux ; et le nombre de réseaux M sur lequel on fait les statistiques. Les lignes 2, 3 et 4 sont dédiées aux distributions de paramètres des canaux, avec, dans l'ordre : les diamètres, les densités surfaciques de charge et les longueurs des canaux. Chacune de ces lignes est structurée de la même manière, on indique en premier le type de distribution, ce qui peut modifier la signification des paramètres indiqués par une barre ou par le symbole δ :

- dist=0 pour une distribution de dirac : une seule et même valeur pour tous les canaux indiquée par le paramètre suivant. Les autres paramètres de la ligne ne sont pas utilisés dans ce cas.
- dist=1 pour une distribution gaussienne centrée en $\bar{x}$ avec une variance δ_x .
- dist=2 pour une distribution de Weibull avec les paramètres $k = \bar{x}$ et $\lambda = \delta_x$ (voir Eq. 3.18).
- dist=3 pour une distribution spécifiée à partir du fichier smoothpdflog300.dat qui contient deux colonnes : les diamètres (en échelle log) et leurs fréquences d'apparition. Les paramètres $\bar{d}$ et δ_d ne sont pas utilisés. Ceci ne fonctionne pour l'instant que pour les diamètres.

Le cas dist=3 pour les longueurs indique que l'on utilise une distribution de longueurs corrélée à celle des diamètres. Pour obtenir la distribution (4.2) il faut que les paramètres $\bar{L}$ et δ_L soient fixés à 1. Les paramètres indiqués par les indices min et max servent à tronquer les distributions. Les paramètres des lignes suivantes indiquent les valeurs de la concentration en sel dans le réservoir macroscopique de gauche $c_{N+1} = c$, du diamètre $d_{\min}^-$ en dessous duquel la concentration en sel est fixée à 0 et du rapport d'aspect a_r qui sert à attribuer des tailles aux pores proportionnelles au diamètre du plus gros canal auquel ils sont connectés. La ligne 6 concerne la percolation : le colmatage (perco=1) avec le paramètre d indiquant le diamètre de colmatage d_{col} , la désaturation (perco=2) où d indique le diamètre de désaturation d_{desat} et perco=0 indique qu'il n'y a pas d'altération des réseaux. Dans les fichiers d'entrées, les longueurs sont exprimées en μm et les concentrations en mol L^{-1} . Ces paramètres sont lus dans la fonction main du fichier main.c et les valeurs des caractéristiques des canaux sont attribués dans la fonction one_pore_one_number qui génère les réseaux. À la fin de ce fichier se trouvent les fonctions (dont les noms commencent par "tir") utilisées pour les tirages aléatoires. Pour ce qui concerne les propriétés de l'électrolyte, tous les paramètres (η , l_B , $D_{\pm}$...) sont codés "en dur" dans les fichiers à l'aide de macros.

Sorties

Les sorties du code EPNM sont réparties dans plusieurs fichiers. Le fichier principal appelé coeffmatstoch.dat est celui qui contient les valeurs des coefficients de transport moyennés sur les M réalisations, il contient aussi les écart-types autour de ces valeurs. Ce fichier est constitué d'une seule ligne qui contient, dans l'ordre : la concentration en

sel dans le réservoir de droite c , la valeur des paramètres d'entrée $\bar{d}$ et $\bar{\sigma}$, les coefficients moyennés K par paires avec leurs écarts-types de la matrice de transport affichée ligne par ligne, les facteurs de formation des traceurs neutres, positifs et négatifs (aussi par paires avec leurs écarts-types), les paramètres d'entrée d , L , $d_{\min}$, la porosité moyennée ϕ et le nombre de canaux colmatés ou le nombre de pores désaturés n_{perco} en fonction de la valeur attribuée au paramètre perco. En résumé, dans ce fichier, on a la ligne suivante :

$$c \ \bar{d} \ \bar{\sigma} \ \{K_{\alpha}^{\gamma} \ \delta_{\alpha}^{\gamma}\} \ F_f \ \delta_f \ F_f^{-} \ \delta_f^{-} \ F_f^{+} \ \delta_f^{+} \ d \ L \ d_{\min} \ \phi \ n_{\text{perco}} \quad (\text{E.9})$$

Les écarts-types sont dénotés par le symbole δ qui prend les indices du coefficient moyenné correspondant qui le précède dans cette ligne. L'indice $\alpha \in \{0, 1, 2\}$ indique l'espèce (solvant, soluté, charges) tandis que l'indice $\gamma \in \{P, C, V\}$ indique la nature du gradient (Pression, concentration en sel, potentiel électrique). Les longueurs sont en nm.

On peut tracer une courbe de pression-saturation à partir du fichier pression-saturation.dat composé de deux colonnes : la pression P_c du mercure injecté en bar et la saturation du réseau. Le volume occupé par le mercure comprend celui des canaux ainsi que celui des pores. IL est à noter que le fichier ne correspond qu'à la simulation d'injection de mercure pour le dernier réseau des M réalisations. Il n'est donc pas question de valeurs moyennées dans ce cas.

Fonctionnement général

La fonction main sert principalement à boucler sur les différentes réalisations, pour chacune des réalisations il faut successivement appliquer les différents gradients. À chaque fois, il faut initialiser les champs de variables de pores de manière à ce qu'ils varient linéairement le long du réseau (selon x). Une fois le réseau construit et les variables de pores initialisées on fait appel à la fonction Newton_Raphson pour calculer les champs de variables de pores solutions de l'état stationnaire. Cette fonction ainsi que la fonction BiCGstab_1 (solveur linéaire) sont codées dans le fichier solveurs.c. Les fonctions Matrice_transfert_PNP et Differentiel_Flux_PNP sont appelées par la fonction Newton_Raphson pour calculer respectivement les conductances des canaux et les éléments de la matrice jacobienne. Ces fonctions se trouvent dans le fichier flux_et_jacobienne.c. La fonction FinalRes_PNP de ce fichier sert quant à elle à calculer les coefficients de transport d'un réseau pour un gradient donné à partir des champs de variables de pores qui assurent l'état stationnaire.

ANNEXE F

Modélisation du régime transitoire avec l'EPNM

Afin de mieux connaître les milieux poreux, il serait intéressant de pouvoir étudier le régime transitoire pendant lequel les champs de pression, concentration en sel et potentiel électrique évoluent au sein de la porosité jusqu'à atteindre le régime stationnaire. L'idée principale est de partir des équations du modèle EPNM 3.11 et de rajouter un terme dépendant du temps, on aurait donc

$$\begin{pmatrix} \partial_t m_i \\ \mathcal{V}_i \partial_t c_i \\ \partial_t q_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_s Q_0(t) \\ Q_1(t) \\ e Q_2(t) \end{pmatrix}_i = \sum_{j \sim i} \begin{pmatrix} \rho_s q_0(t) \\ q_1(t) \\ e q_2(t) \end{pmatrix}_{ij} \quad \forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad (\text{F.1})$$

avec m_i la masse de fluide, c_i la concentration en sel et q_i la charge électrique au pore i , ρ_s la densité massique du fluide et $\mathcal{V}_i$ le volume du pore i . Nous obtenons donc des équations de conservation dépendantes du temps. À partir des quantités conservées $m(t)$, $c(t)$ et $q(t)$ on peut calculer les variables de pores de cette manière :

$$P_i(t) = \frac{m_i(t)}{\mathcal{V}_i \beta M_s} \quad (\text{F.2})$$

$$C_i(t) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{c_i(t)}{c_{N+1}} \quad (\text{F.3})$$

$$V_i(t) = \frac{q_i(t)}{\mathcal{C}_i(t)} \quad (\text{F.4})$$

avec M_s la masse molaire du fluide, c_{N+1} la concentration en sel dans le réservoir macroscopique de droite et $\mathcal{C}_i$ la capacité électrique du pore i (et R_i son rayon). Plusieurs hypothèses ont été utilisées ici : le fluide est considéré comme parfait, ce qui permet d'écrire l'équation d'état F.2 et les pores sont considérés comme des condensateurs sphériques. La capacité électrique d'un condensateur sphérique s'écrit

$$\mathcal{C} = 4\pi\epsilon \frac{R_a R_b}{R_a - R_b} \quad (\text{F.5})$$

avec R_a et R_b les distances au centre des parois concentriques respectivement externe et interne du condensateur. Les charges électriques dans les pores se placent naturellement dans la double couche. Par analogie avec le condensateur sphérique on a $R_b = R_i$, $R_a = R_i - \kappa_i^{-1}$ et

$$\mathcal{C}_i(t) = 4\pi\epsilon R_i (\kappa_i(t) R_i - 1) . \quad (\text{F.6})$$

En toute généralité, la longueur de Debye à l'intérieur d'un pore dépend de la concentration en sel du pore et par conséquent elle peut varier au cours du temps :

$$\kappa^2 = 8\pi l_B \sqrt{c_i(t)^2 + \frac{|\sigma|^2}{R^2}} . \quad (\text{F.7})$$

Pour que cette analogie soit valable il faut que les tailles des pores soient plus grandes que les longueurs de Debye. On néglige ainsi le recouvrement des doubles couches électriques à l'intérieur des pores.

La dérivation d'un algorithme permettant d'étudier le régime transitoire des flux électrocinétiques à l'aide d'un modèle à réseaux de pores repose sur la discrétisation temporelle des équations (F.1) ainsi que sur l'initialisation des grandeurs m_i , c_i et q_i . La discrétisation spatiale reste la même que pour le modèle EPNM. La discrétisation temporelle se fait à l'aide d'un schéma itératif d'Euler explicite avec un pas de temps Δ_t , on a alors

$$\begin{pmatrix} m_i(t + \Delta_t) \\ \mathcal{V}_i c_i(t + \Delta_t) \\ q_i(t + \Delta_t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_i(t) \\ \mathcal{V}_i c_i(t) \\ q_i(t) \end{pmatrix} + \Delta_t \begin{pmatrix} \rho_s Q_0(t) \\ Q_1(t) \\ e Q_2(t) \end{pmatrix}_i \quad \forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket , \quad (\text{F.8})$$

où les flux totaux d'espèces sont calculés à partir des équations (3.10) et (3.11) du modèle EPNM, ce qui suppose que le régime stationnaire est atteint dans les canaux en un temps inférieur à Δ_t . Dans cet objectif il faut donc mettre à jour les variables de pores à chaque pas de temps selon les équations (F.2), (F.3) et (F.4) ainsi que les capacités électriques des pores selon (F.6). L'initialisation se fait simplement en fixant

$$c_i(0) = c_{N+1} \quad (\text{F.9})$$

$$q_i(0) = 4\pi R^2 |\sigma| \quad (\text{F.10})$$

$$P_i(0) = P_{N+1} = \frac{\rho_s}{\beta M_s} . \quad (\text{F.11})$$

Les autres quantités se déduisent de ces trois dernières.

Cet algorithme n'a pas encore fait l'objet d'une implémentation. Il se peut que l'utilisation d'un schéma d'Euler explicite ne soit pas suffisant pour que l'algorithme converge. Un premier test consisterait à vérifier que cette méthode converge vers l'état

stationnaire calculé par la méthode EPNM.

Publications

- A. Obliger, M. Duvail, M. Jardat, D. Coelho, S. Békri and B. Rotenberg, Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using Lattice-Boltzmann simulations, *Phys. Rev. E* 88, 013019 (2013).
- F. Legoll, W. Minvielle, A. Obliger and M. Simon, A parameter identification problem in stochastic homogenization. Soumis à *European Series in Applied and Industrial Mathematics*. (2014).
- A. Obliger, M. Jardat, D. Coelho, S. Békri and B. Rotenberg, Pore network model of electrokinetic transport through charged porous media, *Phys. Rev. E* 89, 043013 (2014).
- A. Obliger, M. Jardat, D. Coelho, S. Békri and B. Rotenberg, Electrokinetic transport in clays using pore network modeling. En préparation.

Bibliographie

- [1] RTE : Statistiques de l'électricité en france. juillet 2013.
- [2] ANDRA : Inventaire national des matières et déchets radioactifs. juin 2012.
- [3] ANDRA : Dossier de presse - 6 mai 2014 : Suites données par l'Andra au projet Cigéo à l'issue du débat public. mai 2014.
- [4] ANDRA : Stockage réversible profond - étape 2009 : Options de conception du stockage en formation géologique profonde. septembre 2010.
- [5] E. Gaucher, C. Robelin, J. M. Matray, G. Négrel, Y. Gros, J. F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabère et A. Bouchet : ANDRA underground research laboratory : interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(1):55–77, 2004.
- [6] S. W. Bailey : Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals*, 15:85–93, 1980.
- [7] A. Meunier et N. Fradin : *Clays*, volume 521. Springer, 2005.
- [8] C. A. J. Appelo et P. Wersin : Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of tritium, iodide, and sodium in opalinus clay. *Environmental Science & Technology*, 41(14):5002–5007, juillet 2007.
- [9] C. A. J. Appelo, A. Vinsot, S. Mettler et S. Wechner : Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 101(1,À4):67–76, octobre 2008.
- [10] J.-C. Robinet : Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du callovo-oxfordien de bure (meuse, haute-marne, france) de l'échelle centimétrique à micrométrique. 2008.
- [11] L. Onsager : Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 38(12):2265–2279, décembre 1931.
- [12] L. Onsager : Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4):405–426, février 1931.
- [13] J. Overbeek : Thermodynamics of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid Science*, 8(4):420–427, août 1953.
- [14] N. T. Skipper, K. Retson et J. D. C. McConnell : Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Minerals*, 24(2):411,425, 1989.
- [15] A. Delville : Structure of liquids at a solid interface : an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8(7):1796–1805, juillet 1992.

- [16] A. Delville : Structure and properties of confined liquids : a molecular model of the clay-water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(38):9703–9712, septembre 1993.
- [17] F.-R. C. Chang, N. T. Skipper et G. Sposito : Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 11(7):2734–2741, juillet 1995.
- [18] E. S. Boek, P. V. Coveney et N. T. Skipper : Molecular modeling of clay hydration : A study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites. *Langmuir*, 11(12):4629–4631, décembre 1995.
- [19] A. V. C. De Siqueira, N. T. Skipper, P. V. Coveney et E. S. Boek : Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures. *Molecular Physics*, 92(1):1–6, 1997.
- [20] R. M. Shroll et D. E. Smith : Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble : Application to clay mineral swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 111(19):9025–9033, novembre 1999.
- [21] H. D. Whitley et D. E. Smith : Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays. *The Journal of Chemical Physics*, 120(11):5387–5395, mars 2004.
- [22] D. E. Smith, Y. Wang, A. Chaturvedi et H. D. Whitley : Molecular simulations of the pressure, temperature, and chemical potential dependencies of clay swelling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(40):20046–20054, octobre 2006.
- [23] R. Sutton et G. Sposito : Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 Å Cs-smectite hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2):174–184, mai 2001.
- [24] V. Marry et P. Turq : Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8):1832–1839, février 2003.
- [25] N. Malikova, V. Marry, J.-F. Dufrêche, C. Simon, P. Turq et E. Giffaut : Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration–microscopic simulation. *Molecular Physics*, 102(18):1965–1977, 2004.
- [26] N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois et P. Turq : Diffusion of water in clays on the microscopic scale : Modeling and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7):3206–3214, février 2006.
- [27] S. Tazi, A. Botan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq et B. Rotenberg : Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(28):284117, juillet 2012.
- [28] F.-R. C. Chang, N. T. Skipper et G. Sposito : Monte carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in Potassium, à Montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 14(5):1201–1207, mars 1998.
- [29] V. Marry, P. Turq, T. Cartailier et D. Levesque : Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7):3454–3463, août 2002.

- [30] V. Marry : Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite. septembre 2002.
- [31] N. Malikova : Dynamique de l'eau et des ions dans des argiles de type montmorillonite par simulation microscopique et diffusion quasi-élastique des neutrons.
- [32] B. J. Teppen et D. M. Miller : Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1):31, 2006.
- [33] B. Rotenberg, V. Marry, R. Vuilleumier, N. Malikova, C. Simon et P. Turq : Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21):5089–5101, novembre 2007.
- [34] J. B. Freund : Electro-osmosis in a nanometer-scale channel studied by atomistic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 116(5):2194–2200, février 2002.
- [35] J. F. Dufrêche, V. Marry, N. Malikova et P. Turq : Molecular hydrodynamics for electro-osmosis in clays : from Kubo to Smoluchowski. *Journal of Molecular Liquids*, 118(1,13):145–153, avril 2005.
- [36] A. Botan, V. Marry, B. Rotenberg, P. Turq et B. Noetinger : How electrostatics influences hydrodynamic boundary conditions : Poiseuille and electro-osmotic flows in clay nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2):978–985, 2013.
- [37] H. Yoshida, H. Mizuno, T. Kinjo, H. Washizu et J.-L. Barrat : Molecular dynamics simulation of electrokinetic flow of an aqueous electrolyte solution in nanochannels. *The Journal of Chemical Physics*, 140(21):214701, juin 2014.
- [38] V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat et P. Turq : Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite. *Molecular Physics*, 101(20):3111–3119, 2003.
- [39] B. Rotenberg, V. Marry, J. F. Dufrêche, N. Malikova, E. Giffaut et P. Turq : Modelling water and ion diffusion in clays : a multiscale approach. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10):1108–1116, 2007.
- [40] J. L. Suter, R. L. Anderson, H. C. Greenwell et P. V. Coveney : Recent advances in large-scale atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulation of clay minerals. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17):2482–2493, avril 2009.
- [41] J.-F. Dufrêche, B. Rotenberg, V. Marry et P. Turq : Bridging molecular and continuous descriptions : the case of dynamics in clays. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 82(1):61–68, mars 2010.
- [42] B. Carrier : Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques à court et long termes des argiles gonflantes : expériences sur films autoporteurs et simulations moléculaires.
- [43] J. C. Fair et J. F. Osterle : Reverse electrodialysis in charged capillary membranes. *The Journal of Chemical Physics*, 54(8):3307–3316, avril 1971.
- [44] J. L. Auriault et T. Strzelecki : On the electro-osmotic flow in a saturated porous medium. *International Journal of Engineering Science*, 19(7):915–928, 1981.
- [45] S. Pride : Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50(21):15678–15696, décembre 1994.
- [46] A. Revil et P. Leroy : Constitutive equations for ionic transport in porous shales. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 109:B03208, 2004.

- [47] J. R. Looker et S. L. Carnie : Homogenization of the ionic transport equations in periodic porous media. *Transport in porous media*, 65(1):107–131, 2006.
- [48] C. L. Rice et R. Whitehead : Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(11):4017–4024, novembre 1965.
- [49] S. Levine, J. Marriott, G. Neale et N. Epstein : Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 52(1):136–149, juillet 1975.
- [50] W. Olivares, T. L. Croxton et D. A. McQuarrie : Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(8):867–869, 1980.
- [51] P. J. Hoogerbrugge et J. M. V. A. Koelman : Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, 19(3):155, juin 1992.
- [52] P. Español et P. Warren : Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, 30(4):191, 1995.
- [53] R. D. Groot et P. B. Warren : Dissipative particle dynamics : bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics*, 107(11):4423, 1997.
- [54] P. Español et M. Revenga : Smoothed dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, 67(2), février 2003.
- [55] R. A. Gingold et J. J. Monaghan : Smoothed particle hydrodynamics - Theory and application to non-spherical stars. *mnras*, 181:375–389, novembre 1977.
- [56] Y. Zhu et P. J. Fox : Smoothed particle hydrodynamics model for diffusion through porous media. *Transport in Porous Media*, 43(3):441–471, juin 2001.
- [57] Y. Nakayama, K. Kim et R. Yamamoto : Simulating (electro)hydrodynamic effects in colloidal dispersions : Smoothed profile method. *The European Physical Journal E*, 26(4):361–368, août 2008.
- [58] A. Malevanets et R. Kapral : Mesoscopic model for solvent dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17):8605–8613, mai 1999.
- [59] T. Ihle et D. Kroll : Stochastic rotation dynamics : A galilean-invariant mesoscopic model for fluid flow. *Physical Review E*, 63(2):8321, 2001.
- [60] G. Gompper, T. Ihle, D. M. Kroll et R. G. Winkler : Multi-particle collision dynamics : A particle-based mesoscale simulation approach to the hydrodynamics of complex fluids. *Advances in Polymer Science*, pages 1–87. Springer Berlin Heidelberg, novembre 2008.
- [61] G. Batôt, V. Dahirel, G. Mériguet, A. A. Louis et M. Jardat : Dynamics of solutes with hydrodynamic interactions : Comparison between brownian dynamics and stochastic rotation dynamics simulations. *Physical Review E*, 88(4):043304, octobre 2013.
- [62] D. L. Ermak et J. A. McCammon : Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4):1352–1360, août 1978.
- [63] M. Jardat, O. Bernard, P. Turq et G. R. Kneller : Transport coefficients of electrolyte solutions from smart brownian dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 110(16):7993–7999, avril 1999.

- [64] M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq et G. R. Kneller : Brownian dynamics simulations of electrolyte mixtures : computation of transport coefficients and comparison with an analytical transport theory. *Journal of Molecular Liquids*, 85(1-2):45–55, avril 2000.
- [65] G. R. McNamara et G. Zanetti : Use of the Boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. *Physical Review Letters*, 61(20):2332–2335, novembre 1988.
- [66] F. J. Higuera et J. Jimenez : Boltzmann approach to lattice gas simulations. *EPL (Europhysics Letters)*, 9(7):663, 1989.
- [67] Y. H. Qian, D. d’Humières et P. Lallemand : Lattice BGK models for navier-stokes equation. *EPL (Europhysics Letters)*, 17(6):479, 1992.
- [68] F. Capuani, I. Pagonabarraga et D. Frenkel : Discrete solution of the electrokinetic equations. *arXiv :cond-mat/0404289*, avril 2004.
- [69] C. Moyne et M. A. Murad : A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and onsager’s reciprocity relations in expansive clays : I homogenization analysis. *Transport in Porous Media*, 63(1):13–56, avril 2006.
- [70] C. Moyne et M. A. Murad : A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and onsager’s reciprocity relations in expansive clays : II computational validation. *Transport in Porous Media*, 63(1):13–56, avril 2006.
- [71] G. Allaire, R. Brizzi, J.-F. c. Dufrêche, A. Mikelić et A. Piatnitski : Ion transport in porous media : derivation of the macroscopic equations using upscaling and properties of the effective coefficients. *Computational Geosciences*, 17(3):479–495, juin 2013.
- [72] G. Allaire, R. Brizzi, J.-F. c. Dufrêche, A. Mikelić et A. Piatnitski : Role of non-ideality for the ion transport in porous media : Derivation of the macroscopic equations using upscaling. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 282:39–60, juillet 2014.
- [73] D. Coelho, M. Shapiro, J. F. Thovert et P. M. Adler : Electroosmotic phenomena in porous media. *Journal of colloid and interface science*, 181(1):169–190, 1996.
- [74] S. Marino, M. Shapiro et P. Adler : Coupled transports in heterogeneous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243(2):391–419, novembre 2001.
- [75] A. Gupta, D. Coelho et P. Adler : Electroosmosis in porous solids for high zeta potentials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2):593–603, novembre 2006.
- [76] A. Gupta, D. Coelho et P. Adler : Universal electro-osmosis formulae for porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(2):549–554, mars 2008.
- [77] D. Johnson, J. Koplik et L. Schwartz : New pore-size parameter characterizing transport in porous media. *Physical review letters*, 57(20):2564–2567, 1986.
- [78] I. Fatt : The network model of porous media, Part I : Capillary characteristics. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet*, pages 144–159, 1956.
- [79] P.-E. Oren, S. Bakke et O. Arntzen : Extending predictive capabilities to network models. *SPE Journal*, 3(4), décembre 1998.
- [80] M. J. Blunt : Flow in porous media – pore-network models and multiphase flow. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(3):197–207, juin 2001.

- [81] M. I. J. van Dijke et K. S. Sorbie : Pore-scale network model for three-phase flow in mixed-wet porous media. *Physical Review E*, 66(4):046302, octobre 2002.
- [82] S. Bekri, C. Laroche et O. Vizika : Pore network models to calculate transport and electrical properties of single or dual-porosity rocks. 35:2005, 2005.
- [83] C. Laroche et O. Vizika : Two-phase flow properties prediction from small-scale data using pore-network modeling. *Transport in porous media*, 61(1):77–91, 2005.
- [84] J. Ochi et J.-F. Vernoux : A two-dimensional network model to simulate permeability decrease under hydrodynamic effect of particle release and capture. *Transport in Porous Media*, 37(3):303–325, décembre 1999.
- [85] C. Lu et Y. C. Yortsos : Pattern formation in reverse filtration combustion. *Physical Review E*, 72(3):036201, septembre 2005.
- [86] L. Algive, S. Bekri et O. Vizika : Pore-network modeling dedicated to the determination of the petrophysical-property changes in the presence of reactive fluid. *SPE Journal*, 15(3), septembre 2010.
- [87] A. Raoof, S. M. Hassanizadeh et A. Leijnse : Upscaling transport of adsorbing solutes in porous media : Pore-network modeling. *Vadose Zone Journal*, 9(3):624, 2010.
- [88] E. De Boever, C. Varloteaux, F. Nader, A. Foubert, S. Békri, S. Youssef et E. Rosenberg : Quantification and prediction of the 3D pore network evolution in carbonate reservoir rocks. *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(1):161–178, janvier 2012.
- [89] C. Varloteaux, M. T. Vu, S. Békri et P. M. Adler : Reactive transport in porous media : Pore-network model approach compared to pore-scale model. *Physical Review E*, 87(2):2855–2872, février 2013.
- [90] C. Varloteaux, S. Békri et P. M. Adler : 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, mars 2013.
- [91] S. Youssef, E. Rosenberg, N. Gland, S. Bekri et O. Vizika : Quantitative 3D characterisation of the pore space of real rocks : improved μ -CT resolution and pore extraction methodology. *Int. Sym. of the Society of Core Analysts*, 2007.
- [92] S. Bekri et O. Vizika : Pore network modeling of rock transport properties : application to a carbonate. In *SCA*, volume 22, page 2006, 2006.
- [93] R. Kjellander et S. Marčelja : Double-layer interaction in the primitive model and the corresponding poisson-boltzmann description. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(7):1230–1232, 1986.
- [94] R. Pellenq, J. M. Caillol et A. Delville : Electrostatic attraction between two charged surfaces : a (n, v, t) monte carlo simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(42):8584–8594, 1997.
- [95] R. Kjellander : Intricate coupling between ion-ion and ion-surface correlations in double layers as illustrated by charge inversion–combined effects of strong coulomb correlations and excluded volume. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(42):424101, octobre 2009.

- [96] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal et P. Turq : Analytical theories of transport in concentrated electrolyte solutions from the MSA. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20):9873–9884, mai 2005.
- [97] M. Jardat, J.-F. Dufrêche, V. Marry, B. Rotenberg et P. Turq : Salt exclusion in charged porous media : a coarse-graining strategy in the case of montmorillonite clays. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(12):2023–2033, mars 2009.
- [98] D. Gillespie, W. Nonner et R. S. Eisenberg : Coupling Poisson-Nernst-Planck and density functional theory to calculate ion flux. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(46):12129–12145, novembre 2002.
- [99] U. Marini Bettolo Marconi et S. Melchionna : Kinetic theory of correlated fluids : From dynamic density functional to lattice Boltzmann methods. *The Journal of Chemical Physics*, 131(1):014105–014105–14, juillet 2009.
- [100] S. Melchionna et U. Marini Bettolo Marconi : Electro-osmotic flows under nanoconfinement : A self-consistent approach. *Europhysics Letters*, 95(4):44002, 2011.
- [101] U. Marini Bettolo Marconi et S. Melchionna : Charge transport in nanochannels : A molecular theory. *Langmuir*, 28(38):13727–13740, septembre 2012.
- [102] J.-L. Barrat et L. Bocquet : Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Physical Review Letters*, 82(23):4671–4674, juin 1999.
- [103] A. Ajdari et L. Bocquet : Giant amplification of interfacially driven transport by hydrodynamic slip : Diffusio-osmosis and beyond. *Physical Review Letters*, 96(18):186102, mai 2006.
- [104] L. Bocquet et J.-L. Barrat : Flow boundary conditions from nano- to micro-scales. *Soft Matter*, 3(6):685–693, mai 2007.
- [105] F. J. Higuera et S. Succi : Simulating the flow around a circular cylinder with a lattice Boltzmann equation. *Europhysics Letters (EPL)*, 8(6):517–521, mars 1989.
- [106] X. He, Q. Zou, L.-S. Luo et M. Dembo : Analytic solutions of simple flows and analysis of nonslip boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model. *Journal of Statistical Physics*, 87(1-2):115–136, avril 1997.
- [107] S. Chen et G. D. Doolen : Lattice Boltzmann method for fluid flows. *Annual review of fluid mechanics*, 30(1):329–364, 1998.
- [108] A. J. C. Ladd et R. Verberg : Lattice-Boltzmann simulations of particle-fluid suspensions. *Journal of Statistical Physics*, 104(5):1191–1251, 2001.
- [109] M. R. Swift, W. R. Osborn et J. M. Yeomans : Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids. *Physical Review Letters*, 75(5):830–833, juillet 1995.
- [110] U. Frisch, B. Hasslacher et Y. Pomeau : Lattice-gas automata for the Navier-Stokes equation. *Physical review letters*, 56:1505–1508, 1986.
- [111] U. Frisch : Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex systems*, 1(4):649–707, 1987.
- [112] X. He et L.-S. Luo : A priori derivation of the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 55(6):R6333–R6336, juin 1997.
- [113] X. He et L.-S. Luo : Theory of the lattice Boltzmann method : From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6):6811, 1997.

- [114] P. B. Warren : Electroviscous transport problems via lattice-Boltzmann. *International Journal of Modern Physics C*, 8(04):889–898, 1997.
- [115] J. Horbach et D. Frenkel : Lattice-Boltzmann method for the simulation of transport phenomena in charged colloids. *Physical Review E*, 64(6):061507, novembre 2001.
- [116] I. Pagonabarraga, F. Capuani et D. Frenkel : Mesoscopic lattice modeling of electrokinetic phenomena. *Computer Physics Communications*, 169(1-3):192–196, juillet 2005.
- [117] H. Yoshida, T. Kinjo et H. Washizu : Coupled lattice Boltzmann method for simulating electrokinetic flows : a localized scheme for the Nernst-Planck model. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 2014.
- [118] C. Cercignani : *The Boltzmann equation*. Springer, 1988.
- [119] S. Succi : *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Oxford University Press, 2001.
- [120] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook : A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Physical Review*, 94(3):511–525, mai 1954.
- [121] F. Bösch et I. V. Karlin : Exact lattice Boltzmann equation. *Physical Review Letters*, 111(9):090601, août 2013.
- [122] S. Chapman : On the kinetic theory of a gas. Part II : a composite monatomic gas : diffusion, viscosity, and thermal conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, pages 115–197, 1918.
- [123] X. He et G. Doolen : Lattice Boltzmann method on curvilinear coordinates system : Flow around a circular cylinder. *Journal of Computational Physics*, 134(2):306–315, juillet 1997.
- [124] H. Yoshida et M. Nagaoka : Lattice Boltzmann method for the convection-diffusion equation in curvilinear coordinate systems. *Journal of Computational Physics*, 257:884–900, janvier 2014.
- [125] M. Abramowitz et I. A. Stegun : *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, volume 55 de *National Bureau of Standards Applied Mathematics Series*. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1964.
- [126] M. Hecht et J. Harting : Implementation of on-site velocity boundary conditions for D3Q19 lattice Boltzmann simulations. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2010(01):P01018, 2010.
- [127] X. Shan, X.-F. Yuan et H. Chen : Kinetic theory representation of hydrodynamics : a way beyond the Navier-Stokes equation. *Journal of Fluid Mechanics*, 550:413–441, 2006.
- [128] D. d’Humières, I. Ginzburg, M. Krafczyk, P. Lallemand et L.-S. Luo : Multiple-relaxation-time lattice Boltzmann models in three dimensions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 360(1792):437–451, mars 2002.

- [129] J. Wang, D. Wang, P. Lallemand et L.-S. Luo : Lattice boltzmann simulations of thermal convective flows in two dimensions. *Computers & Mathematics with Applications*, 65(2):262–286, janvier 2013.
- [130] M. Wang et Q. Kang : Modeling electrokinetic flows in microchannels using coupled lattice Boltzmann methods. *Journal of Computational Physics*, 229(3):728–744, février 2010.
- [131] B. Rotenberg, I. Pagonabarraga et D. Frenkel : Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media. *Faraday Discussions*, 144:9, 2010.
- [132] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery : *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd édition, 1993.
- [133] Y. Bernabé : Streaming potential in heterogeneous networks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 103(B9):20827–20841, 1998.
- [134] A. Revil, L. M. Cathles, S. Losh et J. A. Nunn : Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 103(B10):23925–23936, 1998.
- [135] C. B. Shah et Y. C. Yortsos : Aspects of flow of power-law fluids in porous media. *AIChE Journal*, 41(5):1099–1112, mai 1995.
- [136] M. Chen, W. Rossen et Y. C. Yortsos : The flow and displacement in porous media of fluids with yield stress. *Chemical Engineering Science*, 60(15):4183–4202, août 2005.
- [137] M. Chen, Y. C. Yortsos et W. R. Rossen : Pore-network study of the mechanisms of foam generation in porous media. *Physical Review E*, 73(3):036304, mars 2006.
- [138] R. S. Dembo, S. C. Eisenstat et T. Steihaug : Inexact Newton methods. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 19(2):400–408, avril 1982.
- [139] P. N. Brown et Y. Saad : Hybrid krylov methods for nonlinear systems of equations. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 11(3):450–481, mai 1990.
- [140] P. N. Brown et Y. Saad : Convergence theory of nonlinear Newton-Krylov algorithms. *SIAM Journal on Optimization*, 4(2):297–330, mai 1994.
- [141] H. Nguyen, Z. Bai, E. C. Dogrul, T. N. Kadir, C. F. Brush et F. I. Chung : Adaptive accuracy control of nonlinear Newton-Krylov methods for multiscale integrated hydrologic models. *XIX International Conference on Water Resources*, 2012.
- [142] B.-C. Shin, M. T. Darvishi et C.-H. Kim : A comparison of the Newton-Krylov method with high order newton-like methods to solve nonlinear systems. *Applied Mathematics and Computation*, 217(7):3190–3198, décembre 2010.
- [143] D. A. Knoll et D. E. Keyes : Jacobian-free Newton-Krylov methods : a survey of approaches and applications. *Journal of Computational Physics*, 193(2):357–397, janvier 2004.
- [144] M. Benzi : Preconditioning techniques for large linear systems : A survey. *Journal of Computational Physics*, 182(2):418–477, novembre 2002.
- [145] I. Chatzis et F. Dullien : Modelling pore structure by 2-d and 3-d networks with application to sandstones. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1977.

- [146] G. Allaire, A. Mikelic et A. Piatnitski : Homogenization of the linearized ionic transport equations in rigid periodic porous media. *Journal of Mathematical Physics*, 51(12):123103, décembre 2010.
- [147] E. Brunet et A. Ajdari : Generalized onsager relations for electrokinetic effects in anisotropic and heterogeneous geometries. *Physical Review E*, 69(1), janvier 2004.
- [148] D. G. Miller : Application of irreversible thermodynamics to electrolyte solutions. I. Determination of ionic transport coefficients l_{ij} for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(8): 2639–2659, août 1966.
- [149] P. Boulin : Expérimentation et modélisation du transfert d’hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs. septembre 2008.
- [150] M. Descostes, V. Blin, F. Bazer-Bachi, P. Meier, B. Grenut, J. Radwan, M. L. Schlegel, S. Buschaert, D. Coelho et E. Tevissen : Diffusion of anionic species in callovo-oxfordian argillites and oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, france). *Applied Geochemistry*, 23(4):655–677, avril 2008.
- [151] S. Kirkpatrick : Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4):574–588, octobre 1973.
- [152] J. Koplik : On the effective medium theory of random linear networks. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(32):4821, novembre 1981.
- [153] P. M. Adler et V. Mityushev : Effective medium approximation and exact formulae for electrokinetic phenomena in porous media. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(2):391, janvier 2003.
- [154] F. Legoll, W. Minvielle, A. Obliger et M. Simon : A parameter identification problem in stochastic homogenization. *arXiv :1402.0982 [math]*, février 2014.
- [155] A. Siria, P. Poncharal, A.-L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell et L. Bocquet : Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438):455–458, février 2013.
- [156] D. C. Prieve, J. L. Anderson, J. P. Ebel et M. E. Lowell : Motion of a particle generated by chemical gradients. Part 2. Electrolytes. *Journal of Fluid Mechanics*, 148:247–269, 1984.
- [157] M. Hestenes et E. Stiefel : Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of research national bureau standards*, 49:409–436, 1952.
- [158] R. Fletcher : Conjugate gradient methods for indefinite systems. In *Numerical Analysis*, pages 73–89. Springer, 1976.
- [159] Y. Saad et M. H. Schultz : GMRES : A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on scientific and statistical computing*, 7(3):856–869, 1986.
- [160] P. Sonneveld : CGS, a fast Lanczos-type solver for nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 10(1):36–52, 1989.
- [161] H. A. Van der Vorst : Bi-CGSTAB : A fast and smoothly converging variant of bi-cg for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on scientific and Statistical Computing*, 13(2):631–644, 1992.

- [162] Z.-H. Cao : On the QMR approach for iterative methods including coupled three-term recurrences for solving nonsymmetric linear systems. *Applied numerical mathematics*, 27(2):123–140, 1998.
- [163] R. W. Freund : A transpose-free quasi-minimal residual algorithm for non-hermitian linear systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 14(2):470–482, 1993.
- [164] T. F. Chan, E. Gallopoulos, V. Simoncini, T. Szeto et C. H. Tong : A quasi-minimal residual variant of the Bi-CGSTAB algorithm for nonsymmetric systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15(2):338–347, 1994.
- [165] S.-L. Zhang : GPBi-CG : generalized product-type methods based on Bi-CG for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18(2):537–551, 1997.
- [166] G. L. Sleijpen et D. R. Fokkema : BiCGstab (l) for linear equations involving unsymmetric matrices with complex spectrum. *Electronic Transactions on Numerical Analysis*, 1(11):2000, 1993.
- [167] M.-C. Yeung et T. F. Chan : ML(k) BiCGSTAB : a BiCGSTAB variant based on multiple Lanczos starting vectors. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 21(4):1263–1290, 1999.
- [168] P. Sonneveld et M. B. van Gijzen : IDR(s) : A family of simple and fast algorithms for solving large nonsymmetric systems of linear equations. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 31(2):1035–1062, janvier 2009.
- [169] M. B. van Gijzen, G. L. Sleijpen et J.-P. M. Zemke : Flexible and multi-shift induced dimension reduction algorithms for solving large sparse linear systems. *Reports of the Department of Applied Mathematical Analysis*, pages 11–06, 2011.
- [170] M. Tanio et M. Sugihara : GBi-CGSTAB(l) : IDR(s) with higher-order stabilization polynomials. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 235(3):765–784, décembre 2010.
- [171] G. L. Sleijpen et M. B. van Gijzen : Exploiting BiCGstab (ℓ) strategies to induce dimension reduction. *SIAM journal on scientific computing*, 32(5):2687–2709, 2010.