



HAL
open science

Modélisation multiéchelle du couplage adsorption-transport-mécanique dans les réservoirs de gaz de charbon : récupération assistée par injection de CO

Quoc Dat Ha

► **To cite this version:**

Quoc Dat Ha. Modélisation multiéchelle du couplage adsorption-transport-mécanique dans les réservoirs de gaz de charbon : récupération assistée par injection de CO . Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0194 . tel-04027187

HAL Id: tel-04027187

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04027187>

Submitted on 13 Mar 2023

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Modélisation multiéchelle du couplage
adsorption-transport-mécanique dans les réservoirs de gaz de
charbon : récupération assistée par injection de CO₂

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2022
pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine
Spécialité Énergie et mécanique

par

Quoc Dat HA

*Ingénieur de l'École Supérieure de Génie Civil de Hanoï, Vietnam
Master de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée, France (Université Gustave-Eiffel)*

Membres du Jury

M. Claude BOUTIN	Professeur, ENTPE, Vaulx-en-Velin (<i>Rapporteur</i>)
M. Matthieu VANDAMME	Professeur, École des Ponts ParisTech, Paris (<i>Rapporteur</i>)
Mme. Christelle MIQUEU	Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (<i>Examinatrice</i>)
M. Márcio A. MURAD	Professeur, Laboratório Nacional de Computação Científica, Petrópolis-RJ-Brésil (<i>Président du jury</i>)
Mme. Irina PANFILOV	Maître de conférences, Université de Lorraine, Nancy (<i>Directrice de thèse</i>)
M. Tien Dung LE	Maître de conférences, Université de Lorraine, Nancy (<i>Co-Directeur de thèse</i>)
M. Christian MOYNE	Directeur de Recherche, CNRS, Université de Lorraine Nancy (<i>Invité</i>)
M. Fady NASSIF	Ingénieur Production, Française de l'Énergie, Pontpierre (<i>Invité</i>)

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes encadrants qui m'ont guidé pendant les trois années de thèse. Ce parcours est un point mémorable au cours de ma vie.

À Christian : je te remercie sincèrement pour ton aide, tes encouragements et ta gentillesse. En tant que directeur de recherche du CNRS, je sais que tu es très occupé avec une tonne de travaux mais chaque fois, quand j'en ai besoin, tu as pris sur ton temps de travail pour répondre à toutes mes questions. Tu as toujours été très patient avec moi bien que je te dérange tout le temps. Grâce à toi, j'ai acquis énormément de connaissances et amélioré en même temps mon niveau de français. En parlant avec toi, j'ai aussi appris comment travailler efficacement quand je dois faire face à un obstacle. Je suis honoré d'être ton dernier doctorant avant ta retraite.

À Dung : je tiens à te remercier pour ton aide, ton soutien et ta gentillesse. Dung, tu m'as toujours orienté vers de bonnes voies. Tu as partagé tes connaissances, tes expériences ainsi que tes points de vue avec moi. J'ai apprécié le temps où l'on a discuté ensemble pour résoudre des problèmes de recherche. En suivant tes conseils, j'ai vraiment amélioré ma capacité de travail. Merci de m'avoir donné toutes les choses utiles et nécessaires pour que je puisse accomplir mon travail de thèse. Merci pour ta confiance en moi au cours de ces trois années. Cela a été une chance pour moi de travailler avec toi.

À Irina : je te remercie de m'avoir donné l'occasion précieuse de réaliser ce travail et d'avoir été ma directrice de thèse. Tu as tout le temps été patiente avec moi. Tu m'as donné beaucoup d'opportunités de participer à des séminaires organisés à l'École Nationale Supérieure de Géologie. J'ai eu des occasions pour partager et valoriser ma recherche en échangeant avec d'autres personnes. Merci de m'avoir soutenu pendant ma thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire LEMTA qui m'ont accueilli pendant ce temps. J'ai toujours reçu de l'aide de leur part, et tout particulièrement de Dalida, Valérie et Ludovic.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres de mon jury : d'abord mes deux rapporteurs Claude Boutin et Matthieu Vandamme qui ont pris de leur temps pour lire et commenter le manuscrit ; puis à Christelle Miqueu qui a apporté son point de vue sur l'adsorption et à Fady Nassif qui a apporté une vision industrielle sur ce travail. Enfin, un grand merci à Márcio Murad venu tout spécialement du Brésil pour ma soutenance et qui m'a suggéré la description précise et efficace de la géomécanique des fractures. J'ai eu l'occasion d'exposer mon travail et d'échanger avec vous. Vos visions différentes m'ont donné des idées pour que je puisse développer de nouveaux axes de recherche.

Enfin, un merci particulier à la Région Grand-Est qui a contribué au financement de ma thèse.

La vie d'un thésard serait incomplète si l'on manque le côté amitié. Le fait de poursuivre une thèse permet de faire des connaissances et d'avoir des amis. J'ai partagé mon bureau

avec Gagan, Bowen et Gaukhar qui sont très sympathiques avec moi. Bien que j'aie passé ma thèse pendant le temps du COVID, cela ne m'a pas empêché d'organiser des sorties entre potes et de partager des moments conviviaux. Je remercie sincèrement tous mes amis : Aninda, Adrien, Léa, Jean, Mickaël, Thomas, William, Nicolo, Liudmyla, Minghao, Salah, Houda, Giuseppe, Mériem, Mateus, Féryal. À Aninda et à Adrien : merci de sortir avec moi chaque week-end où je peux avoir de bonnes conversations avec votre humour. Je suis vraiment désolé pour tous ceux que je n'ai pas cités et avec qui j'ai pu parler ou discuter. Vous êtes tous adorables. C'est un grand plaisir de vous connaître, de sortir et de partager de l'amitié avec vous.

Enfin, du plus profond de mon coeur, je remercie ma famille, mes parents et ma soeur, tous mes amis pour leur soutien, leur assistance. Grâce à vous, je suis allé jusqu'au bout de la thèse.

Table des matières

Introduction	23
1 Introduction au gaz de houille	25
1.1 Génération du gaz de houille	25
1.2 État des ressources	26
1.3 Description de la veine de charbon	26
1.4 Phénomènes physiques considérés	29
1.4.1 Adsorption dans le charbon	29
1.4.2 Déformation de la matrice	32
1.4.3 Écoulement des gaz	34
1.5 Récupération de CH ₄ assistée par injection de CO ₂	36
1.5.1 Injection du CO ₂	36
1.5.2 Stockage du CO ₂	36
1.5.3 Aspect économique	37
1.6 Motivations de la recherche	38
1.6.1 Problèmes à résoudre	38
1.6.2 Objectifs du travail	39
1.6.3 Structure de la thèse	39
2 Étude à l'échelle nanoscopique	41
2.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité	41
2.1.1 Généralités	41
2.1.2 Grand Potentiel	42
2.2 Théorie fondamentale de la mesure (FMT)	44
2.2.1 Généralités	44
2.2.2 Fonctions poids – Densités moyennes	45
2.2.3 Énergie libre d'excès d'un fluide de sphères dures	45
2.2.4 Potentiel extérieur	52
2.3 Force de solvatation	55
2.3.1 Tenseur des contraintes à l'échelle moléculaire	56
2.3.2 Approche mécanique	56
2.3.3 Approche thermodynamique	57
2.3.4 Application aux géométries sphérique et ellipsoïdale	59
2.4 Méthode numérique	61
2.4.1 Discrétisation	61
2.4.2 Transformation de Fourier	62
2.4.3 Résolution numérique de l'équation pour les densités moléculaires	64
2.5 Validation du modèle	64
2.5.1 Cas des sphères dures	65

2.5.2	Cas des fluides de Lennard-Jones	66
2.6	Effet de la géométrie sur la force de solvatation	68
2.7	Application aux réservoirs de gaz de charbon	69
2.7.1	Cavité sphérique	71
2.7.2	Cavité ellipsoïdale	72
2.8	Accélération de méthode par GPU (Graphics Processing Unit)	78
2.9	Conclusion	78
3	Pression du bulk et équation d'état	81
3.1	Équations d'état typiques	82
3.1.1	Équation de Van der Waals	82
3.1.2	Équation de Soave-Redlich-Kwong	82
3.1.3	Équation de Peng-Robinson	83
3.1.4	Équation de Patel-Teja-Valderrama	83
3.1.5	Équation de Bender pour CH ₄	84
3.1.6	Équation de Span-Wagner pour CO ₂	84
3.1.7	Comparaison des équations d'état avec des résultats expérimentaux	84
3.2	Pression du bulk en tenant compte de l'interaction intermoléculaire	86
3.2.1	Sphères dures	88
3.2.2	Terme de Lennard-Jones	88
3.3	Optimisation des paramètres	89
3.3.1	Paramètres pour CH ₄	89
3.3.2	Paramètres pour CO ₂	91
3.3.3	Application aux mélanges	93
3.4	Pression partielle d'un mélange de gaz réels	93
3.5	Conclusion	97
4	Modèle poromécanique	99
4.1	Force de solvatation dans le problème mécanique	99
4.2	Comportement élastique non linéaire des cleats	100
4.3	Homogénéisation réitérée	102
4.3.1	Modèle nanoscopique	102
4.3.2	Changement d'échelle pour la matrice	102
4.3.3	Formulation incrémentale	106
4.3.4	Homogénéisation avec le réseau de cleats	109
4.3.5	Résumé du modèle à trois échelles	113
4.4	Comparaison avec des résultats expérimentaux	113
4.4.1	Cas de nanopores sphériques	114
4.4.2	Cas de nanopores ellipsoïdaux	116
4.5	Poromécanique à l'échelle du réservoir	119
4.5.1	Coefficients γ et ν de la matrice	120
4.5.2	Résultats pour l'homogénéisation à trois échelles	122
4.5.3	Effet de la condition aux limites macroscopique	123
4.6	Conclusion	125
5	Modèle à trois échelles pour le transport des gaz et de l'eau	127
5.1	Transport des gaz dans la matrice	127
5.1.1	Équations à l'échelle des pores	127
5.1.2	Homogénéisation nano-micro	128
5.2	Transport des gaz et de l'eau dans les cleats	131

5.2.1	Équations à l'échelle microscopique	131
5.2.2	Homogénéisation micro-macro	132
5.3	Simulations numériques à l'échelle du réservoir	136
5.3.1	Propriétés mécaniques et de transport du réservoir	136
5.3.2	Implémentation numérique	140
5.3.3	Comparaison avec des données de terrain	142
5.3.4	Première phase de l'exploitation : production d'eau et de CH ₄	145
5.3.5	Récupération assistée par injection de CO ₂ : discussion sur les effets mécaniques	148
5.4	Conclusion	153
Conclusion et perspectives		158
Appendices		159
A	Équations DFT-FMT en géométrie sphérique	161
A.1	Calcul des fonctions poids	161
A.1.1	Calcul du poids scalaire ω_3	162
A.1.2	Calcul du poids scalaire ω_2	165
A.1.3	Calcul du poids vectoriel ω_2	166
A.2	Calcul de la densité volumique $\rho(\mathbf{r})$	168
A.2.1	Équation à résoudre	168
A.2.2	Rappel sur les moyennes	168
A.2.3	Calcul des termes scalaires	169
A.2.4	Calcul des termes vectoriels	169
A.2.5	Récapitulation	170
A.2.6	Cas particulier $d/2 < R_{cav} < d$	171
B	Dérivées des modèles tensoriels et transformée de Fourier de $\underline{\omega}_m^i$	173
C	Preuve de la symétrie	177
D	Solution analytique pour la rigidité effective à trois échelles	179
D.1	Problème à résoudre	179
D.2	Cas $p = 1(2)$ et $q = 1(2)$	179
D.3	Cas $p = 3$ et $q = 3$	180
D.4	Cas $p = 1$ et $n = 2$	181
D.5	Cas $p = 1(2)$ et $q = 3$	182
E	Solution analytique pour η à l'échelle microscopique	185
F	Coefficient de Biot du cleat	187
Bibliographie		189

Table des figures

1	Réduction des émissions de CO ₂ en Millions de tonnes (Mt) en remplaçant le charbon par le gaz naturel dans diverses régions par rapport à l'année 2010 [44]. Les émissions de CO ₂ dans le monde sont de l'ordre de 35 Gt par an, le charbon représentant environ 40 % des émissions.	21
2	Schéma de principe d'une exploitation de gaz de charbon avec injection de CO ₂ (d'après S. Reeves, Houston, Texas).	22
1.1	Schéma de la production de gaz biogénique et thermogénique [66].	25
1.2	Échelles de longueur naturelles d'un réservoir de méthane de houille.	26
1.3	Visualisation 3D du système des cleats [67].	28
1.4	Images de la structure des nanopores du charbon. (a) Les macromolécules de charbon sont disposées suivant une structure en réseau assez lâche ; les protubérances vertes de la surface correspondent à des chaînes de macromolécules de charbon ; les dépressions rouge foncé entre les chaînes adjacentes constituent les nanopores (charbon bitumineux volatil de la province du Jiangxi, Chine). (b) Caractéristiques structurales d'un réseau dense de macromolécules de charbon (anthracite de la province du Jiangxi, Chine). (c) Version tridimensionnelle de l'image (a). (d) Version tridimensionnelle de l'image (b) [111].	29
1.5	Adsorption d'excès du méthane dans le charbon correspondant à $T = 308$ K et à $T = 328$ K [85].	30
1.6	Isotherme d'adsorption du méthane pour quatre types de charbon [87].	30
1.7	Isotherme d'adsorption du méthane en fonction de la pression pour des humidités différentes [22].	31
1.8	Isotherme d'adsorption de CO ₂ , CH ₄ et N ₂ pur dans le charbon [91].	31
1.9	Déformation volumique du charbon en fonction de la pression des gaz [75].	32
1.10	Schéma typique de production du gaz de charbon [4].	35
1.11	Cas réel : production du bassin de Bowen (Australie) [66].	35
1.12	Diverses options pour le stockage géologique du CO ₂ [2].	37
2.1	Potentiel intermoléculaire : sphères dures (HS), Lennard-Jones 12-6 (LJ) et approximation WCA (w).	44
2.2	Coordonnées sphériques.	53
2.3	Définition la cavité par des voxels.	62
2.4	Densité moléculaire dans une cavité sphérique de rayon R_{cav} pour un rapport rayon de cavité sur diamètre d de molécule $R_{cav}/d = 5$ et un nombre de molécules fixé $N = 277$ calculé selon la formule 2.5.1. Les résultats de la FMT sont comparés avec ceux de la simulation Monte Carlo présentée dans [48].	65

2.5	Densité moléculaire dans une cavité cylindrique circulaire de rayon $R_{cav} = 4d$ avec $\rho_b d^3 = 0.6$. Les résultats de la FMT sont comparés avec des simulations de Monte Carlo présentées dans [17].	66
2.6	Densités moléculaires dans une cavité sphérique de rayon $R_{cav} = 5d$: $N_s = 23$ et $N_b = 66$; rapport $d_b/d_s = 1.5$. La figure compare les résultats entre la méthode FMT à trois dimensions utilisant la méthode DFT-FMT 3D et la méthode de Monte Carlo présentée dans [48].	67
2.7	Densités moléculaires dans une fente de longueur $H = 5\sigma_{Ar}$ pour un mélange d'argon et de krypton à la température satisfaisant $T^* = k_B T / \epsilon_{Ar-Ar} = 2$. La figure compare les résultats entre la méthode DFT-FMT 3D discrétisée par des voxels et la méthode de la dynamique moléculaire présentée dans [96].	67
2.8	Force de solvatation en fonction du diamètre d'un pore sphérique ou de la largeur d'une fente dénommés H dans le cas de CO_2 avec $\rho_{CO_2} d_{CO_2}^3 = 0.2$. .	68
2.9	Force de solvatation en fonction du diamètre d'un pore sphérique ou de la largeur d'une fente dénommés H dans le cas de N_2 avec $\rho_{N_2} d_{N_2}^3 = 0.4$	69
2.10	Structure générale d'un réservoir de gaz de charbon (Harpalani et Chen, 1997) [40].	70
2.11	Densités moléculaires pour CH_4 et CO_2 confinés dans un pore sphérique. . .	71
2.12	Force de solvatation en fonction de la densité moléculaire des deux gaz confinés dans un pore sphérique de diamètre $D = 4 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.005 ; 0.025 ; 0.05$ et $0 \leq \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 \leq 0.05$	72
2.13	Illustration d'une cavité oblate.	72
2.14	Densité de CH_4 en trois dimensions avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	73
2.15	Densité moléculaire de CO_2 en trois dimensions avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	73
2.16	Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 selon l'axe Ox avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	74
2.17	Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 selon l'axe Oz avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	74
2.18	Maillage surfacique de la cavité.	75
2.19	Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 dans une cavité oblate selon l'axe Ox avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	75
2.20	Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 dans une cavité oblate selon l'axe Oz avec $a = b = 4.5 d_{CH_4}$, $c = 3.5 d_{CH_4}$ et $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = \rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	76
2.21	Adsorption d'excès isotherme Γ pour $a = b = 4.5 d_{CH_4}$ et $c = 3.5 d_{CH_4}$ avec une densité de bulk de CH_4 fixée $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$ et une densité de bulk de CO_2 variant de $\rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3$ 0.00001 à 0.05.	76
2.22	Partie normale de la force de solvatation pour $a = b = 4.5 d_{CH_4}$ et $c = 3.5 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$, $\rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	77
2.23	Valeurs absolues de la partie tangentielle de la force de solvatation pour $a = b = 4.5 d_{CH_4}$ et $c = 3.5 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$, $\rho_{CO_2}^b d_{CO_2}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.	77
2.24	Comparaison du temps de calcul par GPU et par CPU avec $D = 5 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.1$ pour $N = [64, 128, 256]$	78

3.1	Comparaison des équations d'état avec les résultats expérimentaux de Tsuji et al. [65] pour CH ₄ à la température $T = 323.15$ K.	85
3.2	Comparaison des équations d'état avec les résultats expérimentaux de Mihara et Sagara [102] pour CO ₂ à la température $T = 360$ K.	85
3.3	Structure moléculaire du méthane.	90
3.4	Sensibilité des paramètres pour CH ₄	90
3.5	Comparaison entre le modèle DFT-FMT et l'équation d'état de Bender pour CH ₄	91
3.6	Structure moléculaire du dioxyde de carbone.	91
3.7	Sensibilité des paramètres pour CO ₂	92
3.8	Comparaison entre le modèle DFT-FMT et l'équation d'état de Span-Wagner pour CO ₂	92
3.9	Comparaison entre le modèle DFT-FMT et les données de Brugge [20] pour un mélange de CH ₄ et CO ₂	93
3.10	Fluide confiné par deux plans durs.	94
3.11	Distribution des sphères dures du mélange correspondant à $H_{max} = [7, 12]d_1$	95
3.12	Pression partielle de CH ₄	95
3.13	Pression partielle de CO ₂	96
3.14	Pression totale du mélange de CH ₄ et CO ₂	96
4.1	Illustration des domaines dans la matrice de charbon.	100
4.2	Illustration de l'interaction mécanique entre deux faces opposées à la surface du cleat.	100
4.3	Courbe typique associée à la loi hyperbolique de Barton-Bandis.	101
4.4	Installation expérimentale pour le gonflement du charbon [28].	114
4.5	Déformation volumique numérique et expérimentale [28] en fonction de la pression de CO ₂ dans le cas de pores sphériques.	115
4.6	Variation de la porosité de la matrice ϕ_m en fonction de la pression de CO ₂	116
4.7	Force de solvation Π en fonction de la coordonnée z adimensionnée et de la pression de CO ₂	117
4.8	Cellule-unité pour la matrice comprenant des nanopores ellipsoïdaux.	117
4.9	Termes diagonaux du tenseur de gonflement \mathbf{F}_S en fonction de la pression de CO ₂	118
4.10	Termes non diagonaux du tenseur de gonflement \mathbf{F}_S en fonction de la pression de CO ₂	118
4.11	Déformation volumique théorique et expérimentale [28] en fonction de la pression de CO ₂ dans le cas de pores ellipsoïdaux.	119
4.12	Variation of γ	121
4.13	α_m^*/α_m en fonction de la pression de CO ₂	121
4.14	Variation de K_m^*/K_m avec le diamètre des pores pour différentes valeurs de la pression de CO ₂	121
4.15	Deux configurations de la cellule-unité incluant les cleats.	122
4.16	Dépendance de α^T vis-à-vis de la pression du gaz.	123
4.17	Dépendance de \mathbb{C}_{1111}^{eff} vis-à-vis de la pression du gaz.	124
4.18	Variation de la porosité des cleats ϕ_f en fonction de la pression de CO ₂ pour deux configurations microscopiques.	124
4.19	Variation de la porosité des cleats ϕ_f en fonction de la pression de CO ₂ pour une charge imposée constante.	125
5.1	Coefficient de partition G_1 pour CH ₄	137

5.2	Coefficient de partition G_2 pour CO_2	137
5.3	Force de solvation II.	138
5.4	Coefficient de Biot-Willis modifié de la matrice $\alpha_{m,1}^*$ pour CH_4	139
5.5	Coefficient de Biot-Willis modifié de la matrice $\alpha_{m,2}^*$ pour CO_2	140
5.6	Schéma de calcul pour le couplage entre le transport multiphasique et la mécanique.	143
5.7	Pression au puits de production.	144
5.8	Taux de production instantané de CH_4	145
5.9	Configuration du réservoir pour la simulation de l'écoulement simultané de l'eau et du méthane.	146
5.10	Taux de production de H_2O pour trois valeurs de la perméabilité de référence.	147
5.11	Taux de production de CH_4 pour trois valeurs de la perméabilité de référence.	147
5.12	Configuration de la simulation du réservoir avec un mélange de CH_4 et CO_2	150
5.13	Pression de CH_4 correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.	150
5.14	Pression de CO_2 correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.	151
5.15	Porosité des cleats correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.	151
5.16	Composant C_{1111}^{eff} correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.	151
5.17	Production cumulée de CH_4 avec et sans injection de CO_2	152
5.18	Production cumulée de CH_4 pour trois scénarios différents.	153
A.1	Schéma de principe.	161
A.2	Domaine d'intégration.	163

Liste des tableaux

1.1	Réserves mondiales de gaz de charbon [33].	27
1.2	Comparaison de trois scénarios de production [81].	38
2.1	Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour le mélange argon-krypton. . .	68
2.2	Paramètres des potentiels de Lennard-Jones.	70
3.1	Propriétés physiques et paramètres des équations d'état pour le méthane et le dioxyde de carbone.	84
4.1	Paramètres pour la validation du modèle à deux échelles dans le cas de pores sphériques.	115
4.2	Paramètres du calcul.	120
5.1	Paramètres des nanopores.	136
5.2	Données fournies par Gerami et al. [32] pour une mine de charbon du Hor- seshoe.	142
5.3	Autres paramètres utilisés dans le modèle.	144
5.4	Paramètres pour la simulation du réservoir.	146
5.5	Paramètres de la simulation pour un mélange de CH ₄ et de CO ₂	149

Résumé

Le gaz de charbon est une ressource énergétique dont l'exploitation peut être accélérée par injection de gaz carbonique (CO_2) combinant ainsi production de méthane (CH_4) et stockage du gaz carbonique produit par sa combustion.

La structure du réservoir est considérée comme un milieu à double porosité avec des fractures naturelles (cleats) et une matrice contenant une phase solide et des nanopores (de taille inférieure à 2 nm) où le gaz est stocké par adsorption sur la paroi solide. Le CO_2 est plus facilement adsorbé que le CH_4 .

Un modèle théorique multiéchelle combinant adsorption, transport et poromécanique du réservoir est développé. À la plus petite échelle, les molécules de gaz sont considérées comme des sphères dures interagissant par un potentiel de Lennard-Jones. Une nouvelle méthode numérique utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie fondamentale de la mesure (FMT) pour calculer la distribution des densités moléculaires d'un mélange de gaz pour une géométrie quelconque des nanopores. La paroi solide exerce un potentiel extérieur répulsif à très courte distance et attractif à plus grande distance sur les molécules de gaz. À partir des distributions moléculaires des gaz, la force de solvation exercée par la phase fluide sur la surface des nanopores est calculée précisément.

La méthode de l'homogénéisation asymptotique permet de passer de l'échelle du nanopore à l'échelle microscopique et d'obtenir la réponse de la matrice de charbon. Le modèle poroélastique de Biot est modifié par la force de solvation qui agit comme le principal facteur gouvernant le gonflement ou la contraction de la matrice. Les équations moyennes de conservation de la masse des deux gaz (CH_4 et CO_2) dans la matrice prennent en compte les phénomènes d'adsorption caractérisés par des coefficients de partition et une diffusion effective de type Knudsen.

Une seconde homogénéisation vise à obtenir la loi macroscopique à l'échelle du réservoir en combinant le réseau de cleats et la matrice solide. Le contact à l'interface matrice-cleats est caractérisé par la loi hyperbolique de Barton-Bandis qui modifie la rigidité effective ainsi que la perméabilité du réservoir. Après homogénéisation, le réservoir est un milieu hétérogène et anisotrope du fait de la structure des cleats et de la variation spatiale de la pression du fluide. Une équation moyenne macroscopique pour la diffusion des gaz dans la matrice et le transport gaz-eau dans les cleats est développée en considérant l'échange de masse entre la matrice et les cleats gouverné par l'approximation de Warren et Root .

Des simulations numériques démontrent la corrélation cruciale entre les distributions de pression de gaz, l'ouverture des cleats et la rigidité du réservoir. L'injection de CO_2 améliore significativement la production de CH_4 . Elle permet le stockage souterrain de CO_2 contribuant à réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Abstract

Coal seam gas is an energy resource whose exploitation can be enhanced by injecting carbon dioxide (CO_2), thus combining the production of methane (CH_4) and the storage of carbon dioxide produced by its combustion.

The structure of the reservoir is considered to be a double-porosity medium with natural fractures (cleats) and a matrix containing a solid phase and nanopores (less than 2 nm in size) where the gas is stored by adsorption on the solid wall. CO_2 is more easily adsorbed than CH_4 .

A multiscale theoretical model combining adsorption, transport and reservoir poromechanics is developed. At the smallest scale, the gas molecules are considered as hard spheres interacting through a Lennard-Jones potential. A new numerical method uses Density Functional Theory (DFT) and Fundamental Measure Theory (FMT) to calculate the distribution of molecular densities of a mixture of gases for any nanopore geometry. The solid wall exerts an external potential that is repulsive at very short distances and attractive at longer distances on the gas molecules. From the molecular distributions of the gases, the solvation force exerted by the fluid phase on the surface of the nanopores is precisely calculated.

The asymptotic homogenization method is performed to upscale the nanopore-scale model and to obtain the response of the coal matrix at the microscale. The Biot poroelastic model is modified by the solvation force, which acts as the main factor governing matrix swelling or contraction. The average mass conservation equations for the two gases (CH_4 and CO_2) in the matrix take into account adsorption phenomena characterized by partition coefficients and an effective Knudsen-type diffusion.

A second homogenization aims at obtaining the macroscopic law at the reservoir scale by combining the cleats network and the solid matrix. The joint stiffness at the matrix-cleats interface is characterized by the hyperbolic Barton-Bandis law, which modifies the effective stiffness and the permeability of the reservoir. After homogenization, the reservoir is a heterogeneous and anisotropic medium due to the structure of the cleats and the spatial variation of the fluid pressure. A macroscopic average equation for gas diffusion in the matrix and gas-water transport in the cleats is developed by considering the mass exchange between the matrix and the cleats governed by the Warren and Root approximation.

Numerical simulations illustrate the crucial correlation between gas pressure distributions, cleat opening and reservoir stiffness. CO_2 injection significantly improves CH_4 production and enables a underground storage of CO_2 , which contributes to reducing greenhouse gas emissions.

Nomenclature

\mathbf{C}_m	tenseur d'élasticité effectif de la matrice
\mathbf{C}_m^*	tenseur d'élasticité effectif modifié de la matrice
\mathbf{c}_s	tenseur d'élasticité du solide
\mathbb{C}^{eff}	tenseur d'élasticité effectif à trois échelles
\mathbf{F}_s	tenseur de gonflement
\mathcal{F}	énergie libre intrinsèque
\mathcal{F}^{ex}	énergie libre d'excès
\mathcal{F}^{id}	énergie libre idéale
\mathbb{I}	tenseur identité d'ordre quatre
p_b	pression du bulk ou pression d'équilibre
p_c	pression capillaire
p_f	pression totale les cleats
p_g	pression d'équilibre du gaz dans les cleats
p_m	pression d'équilibre du gaz dans la matrice
p_w	pression de l'eau dans les cleats
$p_{g,i}$	pression du bulk de la composante i dans les cleats
$p_{m,i}$	pression de bulk de la composante i dans la matrice
\mathbf{u}	vecteur déplacement
\mathbf{u}_f	vecteur déplacement des cleats
\mathbf{u}_m	vecteur déplacement de la matrice
\mathbf{u}_n	vecteur déplacement des nanopores
\mathbf{u}_s	vecteur déplacement du solide
V_i^{ext}	potentiel extérieur du composant i
Y	cellule-unité périodique à l'échelle nanoscopique
Y_f	domaine des cleats dans la cellule-unité de Y
Y_m	domaine de la matrice dans la cellule-unité Y

Z	cellule-unité périodique à l'échelle nanoscopique
Z_n	domaine des nanopores dans la cellule-unité Z
Z_s	domaine solide dans la cellule-unité Z

Symboles grecs

α_m	tenseur de Biot-Willis de la matrice
α_m^*	tenseur de Biot-Willis modifié de la matrice
Γ_{ns}	interface nanopore-solide
μ_i	potentiel chimique total du composant i
Π	force de solvatation
ρ_i	densité moléculaire du composant i
$\bar{\rho}_{g,i}$	masse volumique du composant i dans les cleats
$\bar{\rho}_{m,i}$	masse volumique du composant i dans la matrice
σ_f	tenseur des contraintes du fluide dans les cleats
σ_m	tenseur des contraintes de la matrice
σ_n	tenseur des contraintes du fluide dans les nanopores
σ_s	tenseur des contraintes du solide
ϕ_f	porosité des cleats (fractures) = $ Y_f / Y $
ϕ_m	porosité de la matrice = $ Z_n / Z $
Ω	grand potentiel
Ω_n	domaine des nanopores
Ω_s	domaine solide
∂Y_{mf}	interface matrice-cleats dans la cellule-unité Y
∂Z_{ns}	interface nanopore-solide dans la cellule-unité Z

Introduction

Le gaz naturel est une source d'énergie présente dans de multiples secteurs : l'électricité, l'industrie, le commerce et les transports. De plus, le remplacement du charbon par le gaz naturel aide à réduire les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) comme le montre la figure 1 issue du rapport 2019 de l'International Energy Agency (IEA) [44]. Ce type d'énergie est

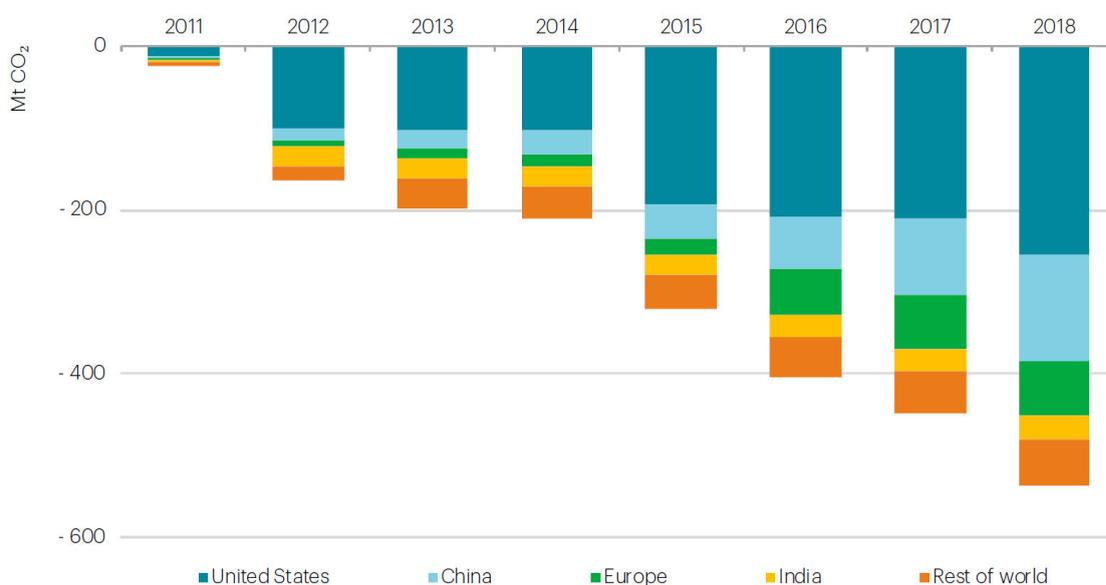


FIGURE 1 – Réduction des émissions de CO_2 en Millions de tonnes (Mt) en remplaçant le charbon par le gaz naturel dans diverses régions par rapport à l'année 2010 [44]. Les émissions de CO_2 dans le monde sont de l'ordre de 35 Gt par an, le charbon représentant environ 40 % des émissions.

localisé dans les couches souterraines et est classé en deux types suivant son origine : le gaz naturel conventionnel et celui non conventionnel.

Cette recherche se concentre sur la source d'énergie non conventionnelle représentée par le gaz de houille (coalbed methane en anglais). Le gaz de houille est une forme de gaz naturel composé essentiellement de méthane (CH_4) extrait des gisements houillers. Le terme se réfère au méthane piégé dans les veines de charbon. La présence de ce gaz est bien connue en référence aux coups de grisou qui peuvent apparaître lors de l'exploitation des mines souterraines de charbon où il présente un risque grave pour la sécurité.

Signalons qu'après la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, le CH_4 est le troisième gaz contributeur à l'effet de serre dont il est responsable pour environ 20 %. Son GWP (Global Warming Power) est 25 fois supérieur à celui du CO_2 . Il provient essentiellement de l'agriculture (rizières, élevage), du traitement des déchets ménagers et enfin des pertes

dans l'exploitation et la distribution du gaz naturel. La récupération du gaz de houille devra donc limiter les fuites de CH_4 vers l'atmosphère.

A contrario la récupération du gaz de charbon peut être accélérée et écologiquement vertueuse si elle est assistée par une injection de CO_2 produit par la combustion de CH_4 (figure 2). L'ECBM pour Enhanced Coal Bed Methane est la combinaison de l'exploitation du méthane avec la séquestration du CO_2 . L'exploitation du gaz de charbon consiste à récupérer le gaz de houille contenu dans les veines de charbon. La désorption du méthane a lieu en abaissant la pression du gaz. La fracturation naturelle des veines de charbon due aux fractures naturelles ou cleats suffit à assurer la circulation du méthane vers le puits d'extraction. La récupération assistée par injection de CO_2 consiste à utiliser l'adsorption préférentielle du CO_2 par rapport au CH_4 . En installant des usines à côté du réservoir de houille, le dioxyde de carbone produit par la combustion du méthane peut être capté puis réinjecté dans la veine du charbon pour augmenter la production de méthane. Les avantages sont multiples : accélération de la production de CH_4 , séquestration du CO_2 produit, circuit court entre la production du méthane et le stockage du CO_2 . Le bilan carbone d'une telle opération est très favorable puisque l'on verra que l'on peut stocker davantage de molécules de CO_2 que l'on extraira de molécules de CH_4 .

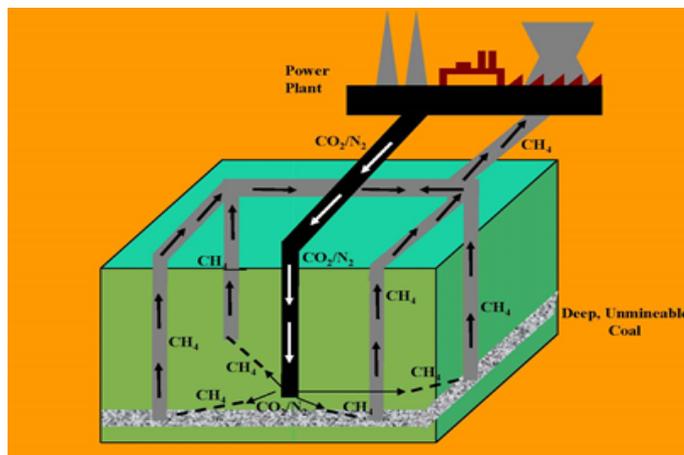


FIGURE 2 – Schéma de principe d'une exploitation de gaz de charbon avec injection de CO_2 (d'après S. Reeves, Houston, Texas).

Afin d'appliquer avec succès cette procédure de récupération assistée, il est nécessaire de décrire avec précision un ensemble de phénomènes couplés complexes qui se produisent à des échelles de longueur différentes. La compréhension fine du comportement du mélange gazeux et de son adsorption dans des pores de la taille de quelques molécules, la microstructure de la veine de charbon qui est un milieu naturellement fracturé, l'évacuation (ou l'injection) des gaz vers le puits d'exploitation nécessitent un examen rigoureux. Les variations dimensionnelles de la matrice de charbon induites par l'adsorption ou la désorption des gaz vont entraîner une modification de la perméabilité gazeuse de la veine. Le couplage entre la poromécanique et les phénomènes de transport sera donc un aspect essentiel de ce travail.

Pour étudier avec une certaine rigueur l'ensemble de ces phénomènes, nous avons choisi d'utiliser les méthodes de changement d'échelle capables de propager la physique de l'échelle locale où l'on peut distinguer les molécules à l'échelle macroscopique du réservoir qui intéresse le producteur de gaz. Suivant la taille, la manière de décrire les processus change : un peu de physique statistique dans les pores les plus petits puis, en accord avec ma for-

mation d'ingénieur, de la mécanique des milieux continus aux échelles supérieures. Pour relier les différentes échelles entre elles, dans la logique des travaux poursuivis par l'équipe de recherche depuis plusieurs années, nous utiliserons la méthode de l'homogénéisation périodique. Dans cette construction de modèles certes simplifiés, il est fascinant de voir l'influence des détails à la plus petite échelle qui perdurent dans le modèle macroscopique et de réaliser l'infinie complexité du monde.

Enfin, une fois le réservoir de gaz de charbon résumé à un jeu d'équations aux dérivées partielles, la partie finale de ce travail fournira grâce à un logiciel commercial des résultats numériques permettant d'appréhender son fonctionnement, de discuter du couplage entre poromécanique et transport et d'imaginer les problèmes pouvant advenir durant l'exploitation de la veine de charbon.

Chapitre 1

Introduction au gaz de houille

Ce chapitre est une introduction au gaz de houille. Plutôt que de répéter le contenu d'ouvrages très complets sur le sujet auxquels nous renvoyons le lecteur, par exemple le livre de Seidle [87], nous dégagerons ici les principaux éléments nécessaires à comprendre la modélisation multiéchelle qui est l'objectif de cette thèse. Signalons également que la situation particulière de la Lorraine a fait l'objet d'une analyse détaillée aussi bien en termes techniques que sociétaux dont les principales conclusions se trouvent dans la référence [37].

1.1 Génération du gaz de houille

Le gaz de houille a deux origines distinctes : biogénique et thermogénique. Le gaz biogénique est généré grâce à l'activité des bactéries et des micro-organismes tandis que le gaz thermogénique est lié à une évolution dans le temps due à la chaleur et à la pression. La figure 1.1 montre les deux types de méthane selon le rang du charbon [66]. Plus le rang d'un charbon est élevé, plus sa teneur en eau est faible et sa teneur en carbone élevée, donc meilleur est son pouvoir calorifique.

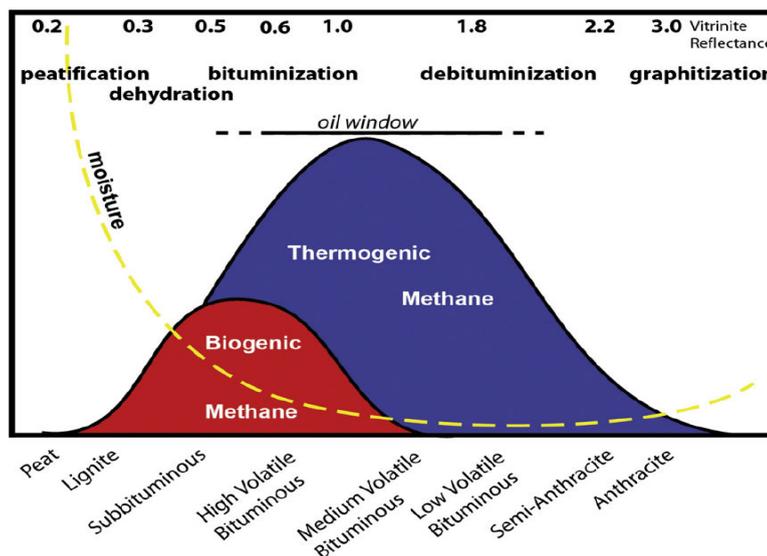


FIGURE 1.1 – Schéma de la production de gaz biogénique et thermogénique [66].

Les charbons de rang élevé possèdent un méthane de type thermogénique tandis que les charbons les plus pauvres possèdent un méthane biogénique. Pour le coalbed, le plupart

du CH_4 est généré par le processus thermogénique [24].

1.2 État des ressources

Les ressources mondiales de gaz de houille sont estimées à plus de 256 trillions de mètres cubes [87]. La table 1.1 due à Godec et al. [33] fournit une estimation de ces réserves selon les pays. La première exploitation de ce type de gaz a commencé aux États-Unis. La majorité de la production de gaz de charbon ou Coal Bed Methane (CBM) dans ce pays provient de trois bassins : le Black Warrior (Alabama), San Juan (Nouveau-Mexique, Utah et Colorado) et Powder River [66]. En plus des États-Unis, le gaz de houille est aussi exploité dans d'autres pays comme l'Australie, le Canada et la Chine. En Europe, les réservoirs de méthane non conventionnel sont distribués dans plusieurs pays : en particulier la Suède, la Pologne, l'Autriche et l'Allemagne (Westphalie), mais aussi la Belgique, la Grande-Bretagne (South Yorkshire, East Midlands), le Danemark, les Pays-Bas, la Bulgarie et la France (Nord-Pas-de-Calais, Jura, Provence et Lorraine) [37]. La quantité de gaz de charbon en Lorraine est estimée à 371 milliards de mètres cubes, soit environ 6 années de la consommation française en gaz (source : Française de l'Énergie).

1.3 Description de la veine de charbon

La veine de charbon peut être considérée comme un milieu multiéchelle à double porosité (voir figure 1.2a). À l'échelle macroscopique ou échelle du réservoir, le charbon est organisé en couches géologiques qui se situent profondément dans le sous-sol, entre 200 m et 1350 m de profondeur [21].

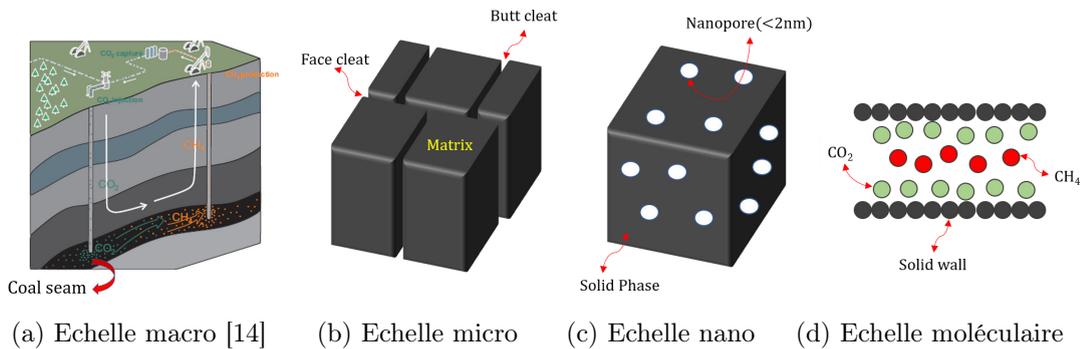


FIGURE 1.2 – Échelles de longueur naturelles d'un réservoir de méthane de houille.

La couche de charbon se compose d'une phase que l'on appellera matrice et d'une phase de fractures naturelles dénommées cleats en anglais. Ces fractures sont organisées suivant des plans verticaux perpendiculaires entre eux et sont catégorisées en deux types différents : les face cleats et les butt cleats représentés sur la figure 1.2b. Les face cleats sont continus tout au long du réservoir tandis que les butt cleats sont discontinus avec une longueur limitée séparés par les face cleats. La figure 1.3 représente une visualisation 3D du système des cleats utilisant la tomographie par rayons X. La reconstruction est établie par soustraction des images d'un échantillon sec puis saturé par un fluide atténuant le rayonnement X [67]. Cette figure montre que si la structure réelle du réseau des cleats est plus complexe que celle idéalisée de la figure 1.2b, il existe bien des fractures longues (face cleats) et courtes (butt cleats). De plus, l'ouverture des cleats est très petite par rapport à

Pays	Réserves	CBM gaz en place		CBM recouvrable	
	Millions de tonnes	Tcf	Tcm	Tcf	Tcm
États-Unis	237 295	1 746	49	170	4.82
Canada	6 582	550	15.6	184	5.21
Mexique	1 211	9	0.3	1	0.04
Amérique de Nord	245 088	2 305	65.3	355	10.06
Brésil	4 559	36	1.0	5	0.15
Colombie	6 746	23	0.7	3	0.1
Venezuela	479	17	0.5	3	0.07
Autres et Amérique centrale	724		0.0	0	0.00
Amérique du Sud et Amérique centrale	12 508	76	2.2	11	0.32
Bulgarie	2 366				
République tchèque	1 100	13	0.4	2	0.06
Allemagne	40 699	106	3.0	16	0.45
Grecque	3 020		0.0	0	0.00
Hongrie	1 660	4	0.1	1	0.02
Kazakhstan	33 600	50	1.4	10	0.28
Pologne	5 709	50	1.4	5	0.14
Roumanie	291				
Fédération de Russie	157 010	1 682	47.6	200	5.66
Espagne	530				
Turquie	2 343	51	1.4	10	0.28
Ukraine	33 873	170	4.8	25	0.71
Royaume-Uni	228	102	2.9	15	0.43
Autres Europe et Eurasie	22 175				
Europe et Eurasie	304 604	2 228	63.1	284	8.04
Bostwana		105	3.0	16	0.45
Mozambique		88	2.5	13	0.37
Namibie		104	2.9	16	0.44
Afrique du Sud	30 156	60	1.7	9	0.25
Zimbabwe	502	60	1.7	9	0.25
Autre Afrique	1 034				
Moyen-Orient	1 203				
Moyen-Orient et Afrique	32 895	417	11.8	63	1.77
Australie	76 400	153	6.4	34	0.95
Chine	114 500	1 299	36.8	19	5.52
Inde	60 600	80	2.3	20	0.57
Indonésie	5 529	453	12.8	68	1.93
Japon	350				
Nouvelle-Zélande	571				
Corée du Nord	600				
Thaïlande	1 239				
Vietnam	150				
Autre Asie-Pacifique	3 707				
Asie-Pacifique	265 843	1 985	58.2	316	8.96
Monde total	860 938	7 011	201	1 030	29.15

TABLE 1.1 – Réserves mondiales de gaz de charbon [33].

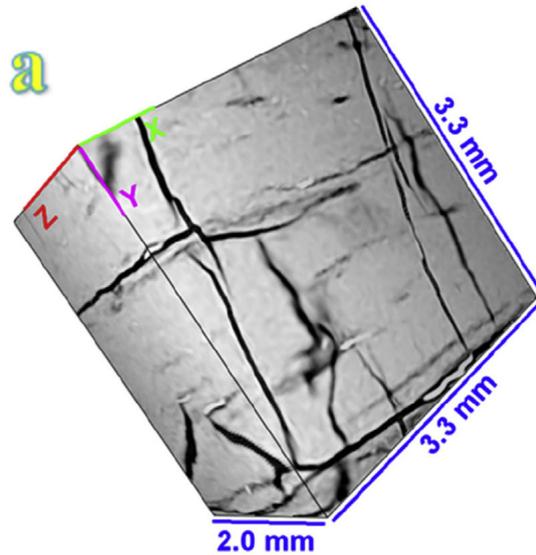


FIGURE 1.3 – Visualisation 3D du système des cleats [67].

la taille du bloc et est estimée de niveau submillimétrique. Les cleats s’occupent donc une fraction volumique faible d’une valeur de l’ordre voire inférieure à 1 % [87].

La matrice comporte une phase solide et une phase de pores à l’échelle nanoscopique que nous désignerons par le terme de nanopores constituant un autre niveau de la porosité. Leur taille approximative est de quelques diamètres d’une molécule de méthane (CH_4). C’est dans ces nanopores qu’est stocké le méthane de houille retenu par un mécanisme d’adsorption (figure 1.2c). Pour mieux comprendre ce mécanisme, il est nécessaire d’étudier le comportement à l’échelle moléculaire comme indiqué sur la figure 1.2d où l’on observe la distribution des molécules de fluide confinées dans les nanopores.

L’observation de la structure du charbon à l’échelle nanoscopique est un problème difficile. La figure 1.4 représente la morphologie des nanopores dans deux sections de taille 500 nm x 500 nm (figure 1.4a et c) et 125 nm x 125 nm (figure 1.4b et d) utilisant la technique du microscope à force atomique (AFM) pour examiner la structure respectivement d’un charbon bitumineux volatil et d’un anthracite. L’image 1.4a présente une structure en réseau avec des protubérances vertes correspondant à des chaînes de macromolécules de charbon. Les zones rouge sombre entre ces chaînes correspond à des dépressions sur l’image bidimensionnelle et constituent les nanopores. Les nanopores dans le cas du charbon bitumineux volatil (figure 1.4a et c) sont de forme elliptique avec un diamètre du petit axe allant de 2 à 7 nm pour une moyenne d’environ 3.5 nm et un diamètre du grand axe qui varie considérablement atteignant parfois la taille des mésopores. Quand le rang du charbon augmente (figure 1.4b et d), le réseau des macromolécules devient plus dense, les chaînes moléculaires sont comprimées et les nanopores entre les molécules diminuent progressivement de taille [111]. Notons que les auteurs de cet article ont utilisé le terme “pores intermoléculaire” tandis que nous utilisons le terme de nanopores.

À cette échelle très petite où l’on peut distinguer les molécules, les phénomènes seront analysés en utilisant les concepts de la physique statistique. Une fois étudiée la physique de la sorption à l’échelle moléculaire, la description des processus aux échelles successives (nano-micro-macro) utilisera la mécanique des milieux continus.

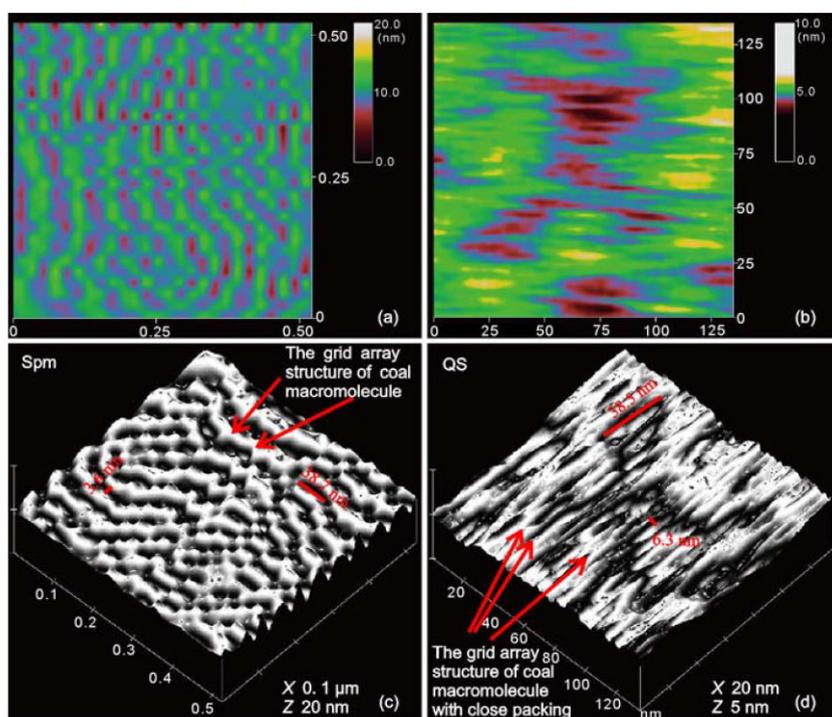


FIGURE 1.4 – Images de la structure des nanopores du charbon. (a) Les macromolécules de charbon sont disposées suivant une structure en réseau assez lâche ; les protubérances vertes de la surface correspondent à des chaînes de macromolécules de charbon ; les dépressions rouge foncé entre les chaînes adjacentes constituent les nanopores (charbon bitumineux volatil de la province du Jiangxi, Chine). (b) Caractéristiques structurales d’un réseau dense de macromolécules de charbon (anthracite de la province du Jiangxi, Chine). (c) Version tridimensionnelle de l’image (a). (d) Version tridimensionnelle de l’image (b) [111].

1.4 Phénomènes physiques considérés

1.4.1 Adsorption dans le charbon

Que le gaz de charbon soit d’origine thermogénique ou biogénique, les deux types conduisent à une prédominance du méthane par rapport aux autres gaz. Par exemple, la composition des gaz produits dans les six bassins américains est en moyenne de 93 % de méthane, 3 % de vapeur d’eau, 3 % de dioxyde de carbone et 1 % d’azote [87].

Contrairement aux réservoirs conventionnels de gaz, le gaz confiné dans les nanopores est à l’état adsorbé plutôt que libre [35]. Ce phénomène vient de l’interaction moléculaire entre les molécules de méthane et les molécules de carbone de la paroi solide. Cette interaction peut être décrite par un potentiel de type Lennard-Jones. Les cavités dans la matrice ont une grande surface interne et peuvent stocker une grande quantité de méthane adsorbé [27]. Il faut noter que ces cavités sont de petite taille [111], de l’ordre du diamètre de quelques molécules de gaz. Du fait de l’interaction entre le gaz et la paroi, la densité des gaz adsorbés est beaucoup plus grande que leur densité de bulk (grand volume de gaz sans potentiel extérieur) en équilibre.

La quantité de gaz adsorbé dépend principalement de la pression (ou de la densité volumique) du gaz dans le bulk ainsi que de la taille des pores. En plus, elle peut être influencée par d’autres facteurs comme la température, l’humidité ou le rang du charbon.

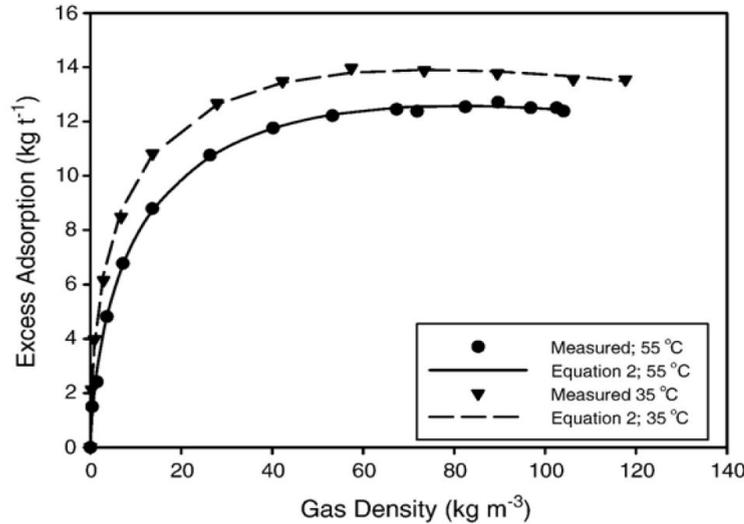


FIGURE 1.5 – Adsorption d’excès du méthane dans le charbon correspondant à $T = 308$ K et à $T = 328$ K [85].

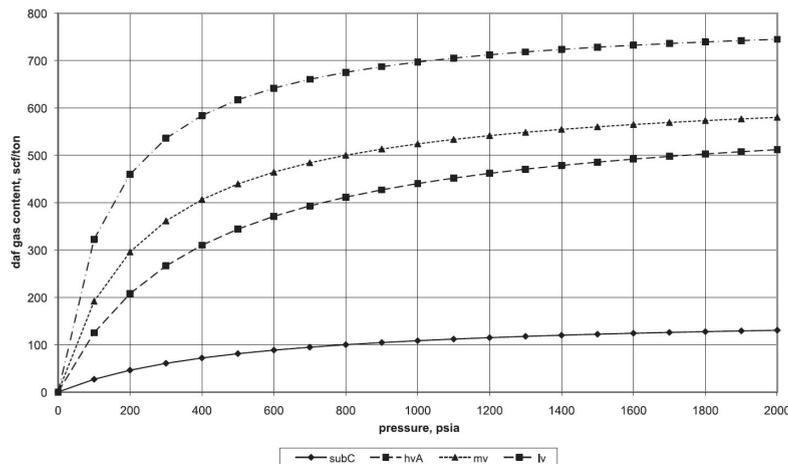


FIGURE 1.6 – Isotherme d’adsorption du méthane pour quatre types de charbon [87].

La figure 1.5 représente la courbe d’adsorption d’excès du méthane pour deux températures $T = 308$ K et $T = 328$ K. L’adsorption d’excès est la quantité de CH_4 stockée au-delà du remplissage de la porosité par la densité du bulk rapportée à la masse de charbon. L’augmentation de la température va réduire la capacité d’adsorption du gaz dans le charbon [85]. En plus de la température, le rang du charbon est aussi un indicateur important influençant le phénomène d’adsorption. La figure 1.6 montre la dépendance de la quantité de gaz contenue pour quatre types de charbon : sub-bitumineux (subC), fortement volatil (hvA), moyennement volatil (mv) et enfin bitumineux faiblement volatil (fv). Un charbon riche en carbone contient plus de méthane adsorbé à cause d’une surface interne plus grande que les autres types de charbon [87].

Par ailleurs, il faut considérer le rôle de l’humidité dans la matrice sur l’adsorption du gaz. Comme le montre la figure 1.7, quand le charbon est sec, correspondant à une humidité égale à 0 %, le charbon est au maximum de sa capacité d’adsorption. Au fur et à mesure

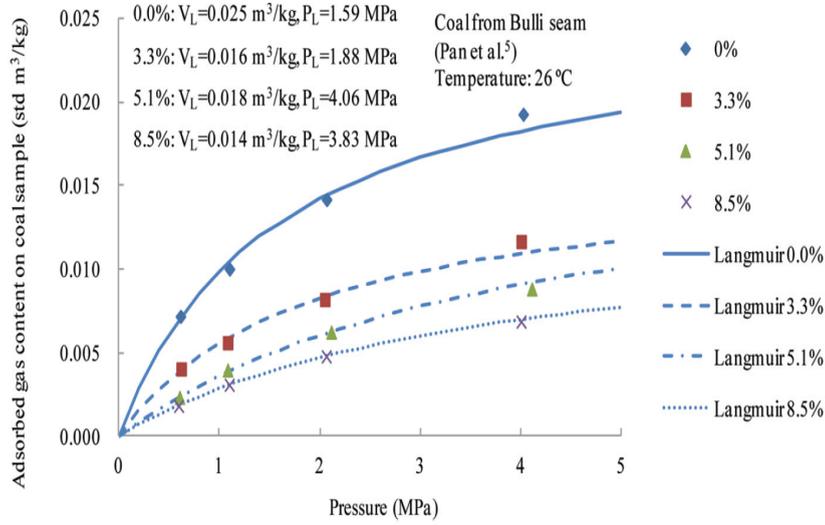


FIGURE 1.7 – Isotherme d'adsorption du méthane en fonction de la pression pour des humidités différentes [22].

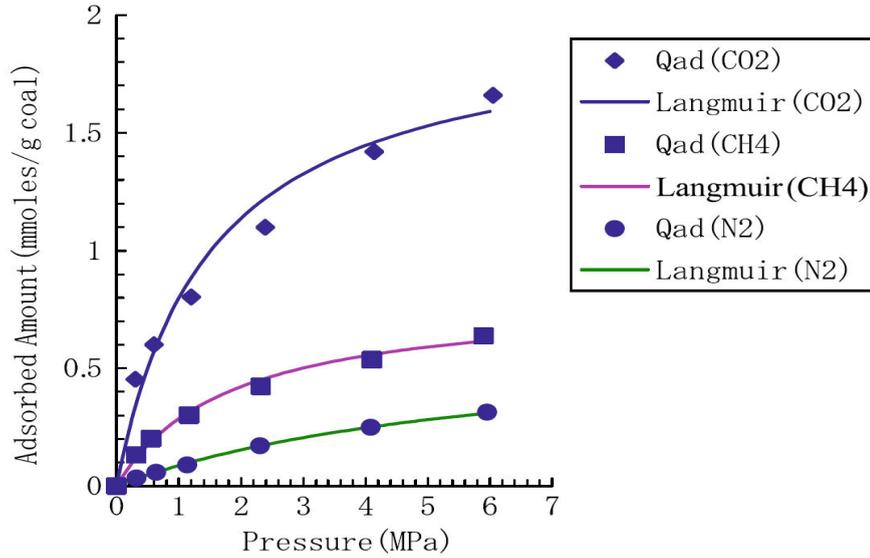


FIGURE 1.8 – Isotherme d'adsorption de CO₂, CH₄ et N₂ pur dans le charbon [91].

de l'augmentation de l'humidité, le stockage du méthane dans le charbon a tendance à diminuer [72, 22].

La capacité d'adsorption du charbon est aussi très différente selon les différentes espèces de gaz. Par exemple, la figure 1.8 montre les isothermes d'adsorption des gaz CO₂, CH₄ et N₂ (azote) purs dans un charbon sec [91]. On observe que le CO₂ est le gaz le plus adsorbé suivi par CH₄ et N₂.

Dans la littérature, l'adsorption d'un gaz pur est décrite généralement par un modèle de Langmuir qui considère une unique couche d'adsorption à la surface de l'adsorbant. La quantité totale adsorbée en fonction de la pression p_b de bulk du gaz s'écrit :

$$V_{ads}^T = \frac{V_L p_b}{P_L + p_b} \quad (1.4.1)$$

où V_L et P_L sont des paramètres choisis pour faire coïncider au mieux la courbe de Langmuir avec les données expérimentales [26].

L'adsorption d'un mélange peut être représentée par un modèle plus avancé fourni par Clarkson et al. [23]. Cependant, ces modèles ne sont pas capables de tenir compte de l'influence de la forme des pores sur la phase adsorbée. Pour dépasser cette limitation, des méthodes plus sophistiquées ont été utilisées afin de décrire plus rigoureusement le comportement des gaz confinés. La méthode de la dynamique moléculaire a été appliquée par Vandamme et al. [104]. Brochard et al. [18] ont réussi à décrire le comportement des gaz en tenant compte de l'interaction fluide-fluide et fluide-solide. Yang et al. [110] utilisent la théorie de la fonctionnelle de densité basée sur la physique statistique à l'équilibre thermodynamique. Le et al. [51], de manière analogue, donnent la distribution de densité de la phase fluide confinée dans une cavité de l'ordre du nanomètre. Toutes ces méthodes permettent de calculer la densité non uniforme des gaz adsorbés dans les nanopores qui est très différente de la densité uniforme dans le bulk.

1.4.2 Déformation de la matrice

La déformation de la matrice provenant de l'adsorption ou la désorption des gaz est un problème connu dans la littérature. L'adsorption va causer le gonflement de la matrice [35, 57] tandis que la désorption entraîne la contraction de la matrice [28]. La compréhension profonde de ces mécanismes est très importante dans la prévision des processus de transport aussi bien pour la production de méthane que pour l'injection de CO_2 . En effet, le changement de volume de la matrice va provoquer une modification de l'ouverture des cleats et faire varier leur porosité. Ceci va influencer sur la perméabilité du réservoir qui est le facteur principal qui décide de la performance de l'exploitation et de l'injection des gaz.

Pour étudier ce problème, Pini et al. ont réalisé des expériences d'injection de CO_2 , CH_4 , N_2 et d'hélium (He) dans un échantillon de charbon dans des conditions de laboratoire [75]. Leurs mesures montrent que le CO_2 fait gonfler le charbon davantage que le CH_4 , lui-même davantage que N_2 . En revanche, l'hélium qui ne s'adsorbe pas ou très peu ne modifie quasiment pas le volume de l'échantillon (figure 1.9).

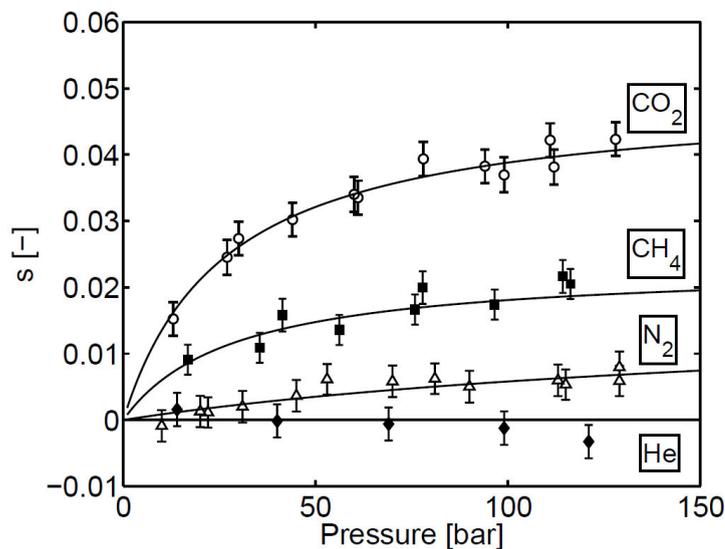


FIGURE 1.9 – Déformation volumique du charbon en fonction de la pression des gaz [75].

Un comportement similaire est rapporté par Cui et al. [27] pour CO_2 , CH_4 et N_2 et

par Day et al. [28] pour CO₂. À partir de ces observations, le remplacement de CH₄ par CO₂ dans la veine de charbon peut provoquer une expansion significative du volume de la matrice entraînant une réduction de la perméabilité du réservoir. Ceci peut conduire à rendre inefficace la stratégie d'injection de CO₂ pour accélérer la production de méthane du réservoir.

Du fait de sa simplicité, un modèle type de Langmuir est largement utilisé par les chercheurs pour décrire la courbe de changement de volume induit par l'adsorption [75, 27, 70, 28]. Ce type de modèle se concentre seulement sur l'observation du comportement d'un bloc de charbon sans décrire les phénomènes à l'échelle locale. Pour surmonter cette restriction, des modèles plus sophistiqués ont été développés en utilisant des approches relevant de la thermodynamique et de la poromécanique. Ravikovitch et Neimark [77] ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour calculer la pression de solvation Π qui est définie comme la force exercée par la phase fluide sur la paroi solide au-delà (ou en deçà) de la pression de bulk en équilibre. Puis ils ont considéré que la déformation du milieu est purement due à Π et que la modification du volume est égale à celle du pore. D'une manière différente de l'approche de Ravikovitch et Neimark, Vandamme et al. [104] ont avancé une analyse poromécanique couplée avec la thermodynamique. Leur modèle combine l'effet d'adsorption des gaz en introduisant un terme dénommé contrainte surfacique qui joue le rôle d'une prédéformation dans l'équation de la poroélasticité classique. Le changement de volume provient alors non seulement de la phase des pores mais aussi de la phase solide. Ils utilisent un modèle de Langmuir et la simulation moléculaire pour estimer les paramètres des matériaux. Ceci crée un lien direct entre le phénomène d'adsorption et la déformation macroscopique. Le et al. [54] utilisent la DFT afin d'analyser la distribution des gaz confinés dans les nanopores. A la différence de la procédure utilisée par Ravikovitch ou Vandamme, l'équation de Biot classique est modifiée par l'ajout direct d'un terme de force de solvation qui s'ajoute à la pression d'équilibre de bulk en considérant des nanopores sphériques. Ce modèle respecte la forme de la poroélasticité classique et ne demande pas d'inventer de nouveaux paramètres.

En plus de l'adsorption-gonflement de la matrice, l'interaction entre la matrice et les cleats joue un rôle important dans la déformation macroscopique qui influe à son tour sur l'évolution de la perméabilité du milieu. Liu et al. [61] ont proposé un modèle utilisant une contrainte de gonflement interne en considérant que la matrice n'est pas totalement séparée par les fractures mais reste en partie connectée. Leur modèle est développé pour le cas d'une déformation uniaxiale pour un milieu soumis à une contrainte imposée constante. Peng et al. [74] ont aussi utilisé le concept de déformation de gonflement interne ϵ_{in} définie comme la déformation autour de la fracture. Leur modèle fondé sur le principe d'une variation cubique de la perméabilité avec la porosité ϕ_f des cleats fournit une relation pour le rapport entre valeur instantanée k_f à l'instant t et valeur initiale de référence k_f^{ref} de la perméabilité des cleats :

$$\frac{k_f}{k_f^{ref}} = \exp[-3 C_f \Delta (\bar{\sigma} - p_f) - 3\Delta \epsilon_{in}] \quad (1.4.2)$$

où $\bar{\sigma} = -\sigma_{kk}/3$ avec σ_{kk} désignant la trace du tenseur des contraintes totales, Δ l'écart entre les valeurs à l'instant t et dans la configuration de référence, p_f la pression du fluide dans les cleats (fractures) et C_f la compressibilité des cleats définie par la relation

$$C_f = \frac{1}{\phi_f} \frac{\partial \phi_f}{\partial p_f} \quad (1.4.3)$$

Elle peut être estimée au moyen d'expériences [87].

Récemment, Bertrand et al. [15] ont construit un modèle pour combiner la rigidité des cleats avec le gonflement ou retrait de la matrice. La déformation des zones de contact au niveau des cleats joue un rôle important sur la déformation du réservoir. Cet effet a été étudié par Barton et Bandis dans le cas de la mécanique des roches [7, 10, 9, 11]. Le réservoir de charbon se comporte de la même manière bien que le charbon soit moins rigide que la roche. En pratique, les cleats sont idéalisés comme des surfaces planes qui possèdent une surface irrégulière avec des aspérités en contact ou non avec l'autre côté de la surface. Quand le milieu est sollicité par une compression, l'ouverture des cleats est réduite mais simultanément la rigidité des cleats augmente rapidement. A partir de certaines valeurs de compression, les cleats deviennent très rigides empêchant ainsi leur fermeture. Dans le cas des réservoirs de gaz de charbon, il existe donc une compétition entre le changement de volume de la matrice et la déformation non linéaire des cleats. Ces deux phénomènes opposés vont décider la réponse du réservoir à l'échelle macroscopique.

Tous les travaux mentionnés visent à améliorer la description de la réponse mécanique du milieu qui affecte sa perméabilité. Le problème reste encore ouvert sur plusieurs aspects. Par exemple, les approches [77, 104, 54] traitent la force de solvation comme une composante normale à l'interface solide-pore. En réalité, les nanopores ont une forme plus complexe qui peut produire une composante tangentielle de cette force [34]. En outre, par souci de simplicité, les auteurs supposent généralement que le milieu est isotrope. Mais cette hypothèse n'est sans doute pas très réaliste vu la structure anisotrope du charbon.

1.4.3 Écoulement des gaz

Le transport du gaz dans la couche de charbon est un processus complexe qui a lieu à deux niveaux de porosité, dans la matrice et dans les cleats.

Dans la matrice, le méthane est retenu sous forme adsorbée dans les nanopores qui jouent un rôle de stockage [35]. Le mouvement des molécules de gaz à l'intérieur de la matrice résulte de la combinaison entre trois types de diffusion : la diffusion de Knudsen, la diffusion de bulk (ou diffusion intermoléculaire classique) et diffusion de surface [94, 90]. Si le diamètre des pores est dix fois plus grand que le libre parcours moyen des molécules de gaz, les interactions entre molécules dominant et la diffusion est une diffusion intermoléculaire comme dans un bulk. Si le libre parcours moyen est dix fois plus grand que le diamètre des pores, l'interaction entre les molécules de gaz et la paroi plutôt que leur interaction mutuelle prévaut et la diffusion est une diffusion de Knudsen. Enfin, dans le cas de pores très petits, les molécules des gaz n'échappent jamais au potentiel externe de la surface adsorbante et leurs mouvements sont gouvernés par une diffusion de surface [90].

Le second niveau de porosité est celui des cleats. Dans la situation initiale, les cleats sont saturés par de l'eau liquide sous pression qui assure l'étanchéité du réservoir. La dépressurisation du réservoir va entraîner l'élimination progressive de l'eau qui va être remplacée par du méthane [87]. Dans la phase initiale, le transport dans les cleats sera donc d'abord un transport diphasique eau liquide et gaz gouverné par une loi de Darcy généralisée. Quand l'eau liquide aura atteint sa saturation irréductible, l'écoulement sera un écoulement de Darcy monophasique gaz auquel il faudra ajouter un transfert par diffusion intermoléculaire dans le cas d'une injection de CO_2 . Contrairement aux nanopores, le gaz dans les cleats existe à l'état libre et non plus adsorbé, les effets de paroi ayant disparu vu la taille des cleats (une fraction de millimètre).

Le méthane lui est désorbé de la matrice, puis est transféré vers les cleats pour atteindre le puits d'exploitation. Le transport dans le réseau fracturé des cleats est principalement contrôlé par la perméabilité. Si le réservoir se situe à une grande profondeur, l'exploitation

devient plus difficile car la perméabilité est réduite à cause de la pression lithostatique (la charge des couches de roche au-dessus de la veine de charbon). Ce facteur a une contribution significative sur la performance de la production. L'expérience des États-Unis suggère que la perméabilité absolue doit être plus grande que 1 mD pour obtenir une production commerciale [89]. La figure 1.10 représente le comportement typique d'un réservoir non conventionnel de manière générale et de gaz de charbon en particulier. La production de méthane passe par un pic après un certain temps d'exploitation. Au contraire d'un réservoir de type conventionnel, la production d'eau diminue progressivement au cours du temps. Des données de terrain du bassin de Bowen en Australie sont présentées dans la figure 1.11. En réalité, la forme des courbes de production varie selon le rang et l'épaisseur de la couche de charbon, la pression du gaz et la conception des puits [66].

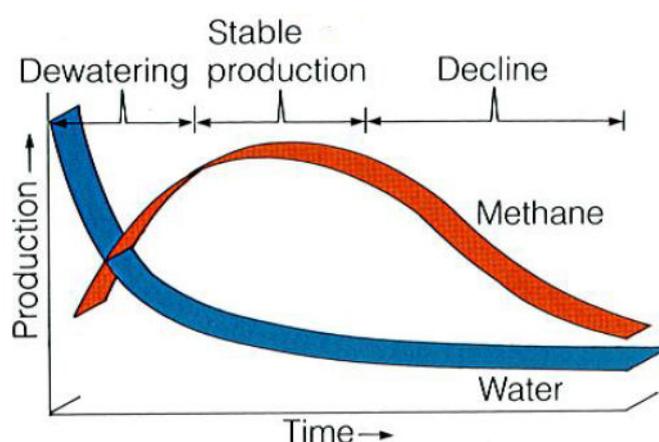


FIGURE 1.10 – Schéma typique de production du gaz de charbon [4].

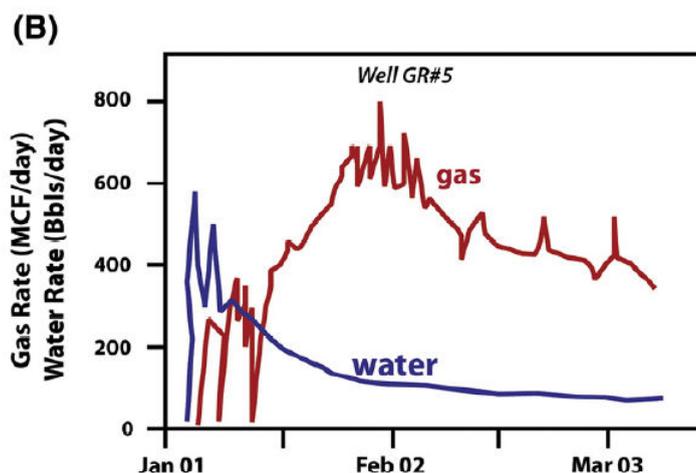


FIGURE 1.11 – Cas réel : production du bassin de Bowen (Australie) [66].

1.5 Récupération de CH₄ assistée par injection de CO₂

1.5.1 Injection du CO₂

L'injection de dioxyde de carbone dans le réservoir est considérée comme une méthode potentielle pour accélérer la production de méthane [36, 87]. Nous avons vu dans la partie précédente, que le CO₂ est davantage adsorbé dans le charbon que le CH₄ dans les mêmes conditions de pression et de température. C'est la raison pour laquelle le CO₂ va remplacer le CH₄ confiné à l'intérieur des nanopores et améliorer la vitesse de libération du CH₄. De plus, l'injection de CO₂ aide à réduire la pression partielle de CH₄. Dans ce scénario, les phénomènes multiphysiques se produisant dans le réservoir sont très complexes. En premier lieu, l'adsorption de CO₂ et la désorption de CH₄ ont lieu à l'échelle nanoscopique. En deuxième lieu, la diffusion dans la matrice est maintenant le problème du mélange de CH₄ et de CO₂. En troisième lieu, le transport dans les cleats est un écoulement avec deux composantes dans la phase gazeuse.

Le problème de transport se produit toujours simultanément avec le problème mécanique. Le couplage entre ces deux aspects est un travail indispensable pour obtenir un modèle réaliste. La production de méthane est divisée en deux périodes. La première période correspond à la production simultanée de CH₄ et de H₂O alors que la seconde s'occupe de la production de méthane assistée ou non par injection de CO₂. Durant la première période, la réduction initiale de l'eau contenue dans le réservoir cause une augmentation de la perméabilité au gaz des cleats. En revanche, la désorption du CH₄ provoque une contraction de la matrice [57] qui a tendance à augmenter l'ouverture des cleats entraînant une augmentation de la perméabilité. Pendant la seconde période, on a une séquence d'adsorption-désorption des molécules gazeuses. Notons que l'adsorption de CO₂ correspond à un gonflement de la matrice [28] qui s'oppose au retrait occasionné par la désorption du méthane. En plus du changement de volume de la matrice, les cleats comme mentionné dans la partie précédente se comportent de manière non linéaire en suivant la description de Barton et Bandis.

La question est maintenant de savoir à quel moment peut démarrer l'injection de CO₂ dans le réservoir pour maximiser la production de méthane. Si on procède à ce processus dès le début de l'exploitation, cela peut provoquer une perte d'injectivité du CO₂ à cause la réduction rapide de la perméabilité résultant du gonflement de la matrice. Dans ce cas, l'injection n'a pas une efficacité significative pour accélérer la production. En revanche, si le dioxyde de carbone est injecté trop tard quand la plupart du CH₄ est sorti du réservoir, l'injection ne va pas influencer sur la production par rapport à l'exploitation traditionnelle.

1.5.2 Stockage du CO₂

Le CO₂ est un des facteurs principaux provoquant l'effet de serre. Les émissions mondiales de CO₂ ont rebondi en 2021 pour atteindre le niveau annuel le plus élevé jamais enregistré. Avec une augmentation de 6 % par rapport à 2020, les émissions ont atteint 36.3 gigatonnes (Gt) [43]. Le stockage géologique du CO₂ est considéré comme une méthode potentielle pour réduire les émissions de dioxyde de carbone et freiner le changement climatique.

Pour mettre en œuvre cette solution, le CO₂ émis a besoin être directement capturé après le processus de combustion avant d'être stocké. Trois types principaux de formations géologiques sont couramment considérés pour le stockage du CO₂ : des gisements de pétrole et de gaz déplétés (épuisés ou presque épuisés), des veines de charbon (CB) inexploitées ou des aquifères salins [56]. Il existe d'autres types de formations qui peuvent être utilisées. La figure 1.12 empruntée à Aminu et al. [2] récapitule de façon schématique les diverses

options pour le stockage géologique du CO₂.

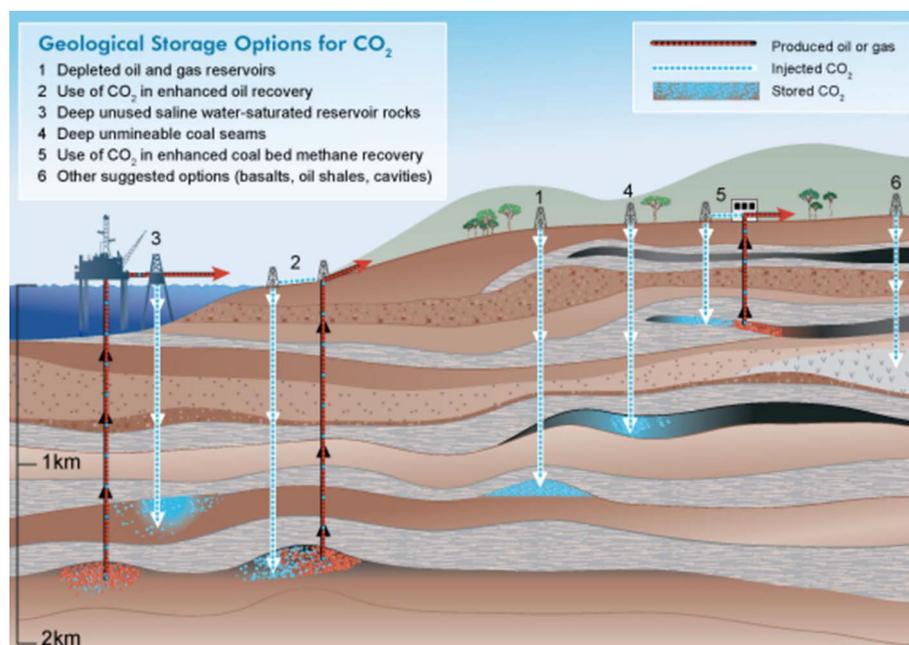


FIGURE 1.12 – Diverses options pour le stockage géologique du CO₂ [2].

Le cas qui nous intéresse ici est bien sûr celui des veines de charbon et de voir s'il est possible et intéressant de combiner l'extraction du CH₄ avec le stockage du CO₂. Le CO₂ s'adsorbe plus facilement sur le charbon que CH₄. Il peut donc remplacer le CH₄ et davantage de CO₂ peut être stocké que de CH₄ émis dans le réservoir de charbon.

Le projet d'Allison Unit est le premier projet de terrain au monde pour évaluer l'avantage de l'injection de CO₂ sur l'accélération de la production de CH₄ et l'évaluation du potentiel de stockage des veines de charbon. Ce projet a été effectué dans le bassin San Juan aux États-Unis d'avril 1995 à août 2001 [79]. Les résultats obtenus montrent que l'injection de CO₂ a entraîné une récupération supplémentaire du méthane par rapport à la récupération primaire ultime estimée, dans une proportion d'environ un volume de méthane pour trois volumes de CO₂ injectés. Cette nouvelle méthode a attiré l'attention des chercheurs au niveau international. Des recherches de terrain similaires ont été mises en œuvre au Canada, en Australie, au Japon, en Chine et en Pologne [109].

Un problème important posé par le stockage du CO₂ dans les réservoirs de gaz de charbon est que la perméabilité du réservoir peut être réduite significativement pendant le processus d'injection du CO₂ [79]. Cui et al. [27] ont proposé d'injecter un mélange de CO₂ et N₂ tirant profit de la moindre capacité d'adsorption du N₂ dans le charbon afin de limiter le gonflement de la matrice causé par le CO₂. Quoique les chercheurs aient fait de nombreux efforts pour mieux comprendre l'ensemble des phénomènes physiques entraînés par l'injection de CO₂, ce problème très complexe demande encore davantage d'efforts de recherche.

1.5.3 Aspect économique

L'injection de CO₂ dans le réservoir est une méthode coûteuse. Elle demande d'abord des traitements gazeux pour récupérer le CO₂ dans les gaz de production, le transport de ce gaz du lieu de combustion jusqu'au puits de stockage et des infrastructures pour son

injection dans le réservoir. Des solutions existent pour minimiser les coûts. Une première idée serait d'installer les usines à proximité des réservoirs de charbon pour réduire le prix du transport. Une autre idée serait d'injecter directement les gaz de combustion contenant outre le CO₂ de la vapeur d'eau, de l'azote et d'autres sous-produits de la combustion.

Résultats économiques pour l'analyse des scénarios					
Scénario	Durée des projets, année	NPV* ₁₀ , \$ million	ROI, %	CH ₄ récupéré, %GOIP	CO ₂ séquestré, GT
Sans injection (épuisement de la pression)	26	1.55	24.3	71.7	0
Injection des gaz de combustion	17	-0.81	5.4	70.2	133,358
Injection de CO ₂	19	-36.2	0	88.2	6,223,292
NPV* ₁₀ : valeur actualisée nette à un taux d'actualisation de 10%					
ROI : taux de retour sur investissement					
GOIP : gaz en place à l'origine					

TABLE 1.2 – Comparaison de trois scénarios de production [81].

La table 1.2 présente trois scénarios pour l'exploitation du gaz de charbon : sans injection, avec injection directe des gaz de combustion et avec injection de CO₂ pur. Elle montre que le deuxième scénario (avec injection directe des gaz de combustion) est le plus économique mais que la quantité stockée de CO₂ est plutôt faible. Le troisième scénario (injection de CO₂ pur) récupère beaucoup plus de CH₄ que les deux autres solutions mais a un coût plus élevé essentiellement à cause du coût de la séparation du CO₂ des autres gaz de combustion [93]. Ce troisième scénario présente l'avantage de stocker beaucoup plus de CO₂. Si l'on veut maximiser à la fois la production de CH₄ et le stockage géologique de CO₂, l'injection de CO₂ pur est la solution appropriée. Il faut espérer que l'évolution technologique permettra à l'avenir une réduction du coût de la séparation du CO₂.

1.6 Motivations de la recherche

1.6.1 Problèmes à résoudre

Le réservoir de charbon (CB) se comporte de manière complexe du fait de sa structure, de son hétérogénéité et des phénomènes physiques rencontrés. La période de production initiale correspond à l'extraction de l'eau des cleats et du méthane. Suit une période de production du méthane que l'on peut stimuler (quand la production tend à diminuer) par une injection de CO₂ pour récupérer le maximum de la quantité restante de CH₄. Un modèle réaliste doit prédire le comportement du réservoir aussi bien en période d'extraction de l'eau, de production simple du CH₄ ou de production stimulée par injection de CO₂, voire l'ensemble des processus.

Cependant, à ce jour, les modèles sont toujours établis à l'aide d'hypothèses qui idéalisent la complexité des phénomènes multiphysiques. Les approches phénoménologiques visant à raffiner la description des problèmes en combinant ensemble un grand nombre d'effets micromécaniques engendrent énormément de difficultés de formulation [14]. Des points essentiels sont parfois négligés dans la littérature :

- pas de description du comportement à l'échelle moléculaire mais le recours pour l'adsorption à un modèle largement empirique de type Langmuir ;
- pas de prise en compte de l'interaction entre le comportement de la matrice et des cleats qui est pourtant à la base de l'évolution de la perméabilité du réservoir ;
- une utilisation peu réaliste du concept de gaz idéal.

L'objectif de ce travail est donc de construire un modèle pouvant capturer tous les problèmes mentionnés. De plus, le choix est fait de construire ce modèle de manière à ce qu'il soit capable de propager la physique en allant des petites échelles (moléculaires) vers l'échelle du réservoir en choisissant comme méthode de changement d'échelle privilégiée l'homogénéisation périodique.

1.6.2 Objectifs du travail

Ce projet de thèse propose donc la construction rigoureuse d'une théorie multiéchelle globale des réservoirs de gaz de charbon en vue d'une exploitation assistée avec injection et stockage de CO₂ capable :

- d'analyser la distribution des gaz à l'échelle des nanopores et ses conséquences sur le comportement global du réservoir ;
- de coupler la poromécanique induite par l'adsorption de gaz dans des milieux à simple et double porosité en prenant en compte la force de solvatation due à la sorption des gaz. Ensuite, le comportement non linéaire du réseau des cleats gouverné par la loi de Barton-Bandis sera pris en compte dans le modèle ;
- de décrire dans ce système le transport de l'eau et des gaz considérés comme des gaz réels : le transport dans les cleats relève d'une description classique du transport multiphasique et multicomposant en milieux poreux. Le transport dans la matrice est gouverné par un mécanisme de diffusion avec un transfert de masse avec le réseau des cleats ;
- de mettre en œuvre un code numérique permettant d'effectuer des simulations réalistes à grande échelle.

1.6.3 Structure de la thèse

Pour répondre aux objectifs du paragraphe précédent, la thèse sera structurée comme suit :

- Le chapitre 2 réalise une étude à l'échelle nanoscopique en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory) et de la théorie fondamentale de la mesure (FMT : Fundamental Measure Theory).
- Le chapitre 3 effectue une révision des équations d'état et présente des calculs de la pression d'équilibre dans le cadre de la théorie DFT-FMT pour assurer une continuité de la description de l'équation d'état du gaz entre les nanopores et le bulk. En outre, ce chapitre permettra d'optimiser les paramètres nécessaires à la description des équations d'état des mélanges de gaz en utilisant le modèle de DFT-FMT. Il proposera aussi une manière de calculer la pression partielle d'un constituant dans un mélange de gaz réels.
- Le chapitre 4 construit un modèle poromécanique à trois échelles (nano-micro-macro) en étendant le modèle classique de Biot de la poroélasticité par l'ajout d'un terme de force de solvatation résultant de l'adsorption à l'échelle moléculaire. La rigidité des cleats suit la description de Barton-Bandis. Le modèle développé sera établi par une méthode de changement d'échelle (homogénéisation périodique) puis comparé avec des données expérimentales.
- Enfin le chapitre 5 présente d'abord les équations macroscopiques du transport obtenues par changement d'échelle. Dans les cleats, on a un écoulement diphasique eau et gaz avec deux constituants. Cet écoulement est le siège d'un échange avec la matrice supposée imperméable où les deux gaz CH₄ et CO₂ stockés dans les nanopores se déplacent par diffusion. Des simulations numériques du réservoir de

charbon seront effectuées en tenant compte du couplage entre les phénomènes de transport et le comportement mécanique.

Chapitre 2

Étude à l'échelle nanoscopique

Le comportement des fluides dans des nanopores à l'échelle moléculaire est non trivial. L'interaction entre le fluide et la paroi n'est plus limitée à la seule pression exercée par le fluide. Il existe un potentiel extérieur exercé par le solide sur les molécules de fluide. La distribution spatiale des molécules dans le pore va jouer un rôle important sur les contraintes mécaniques exercées par le fluide sur la paroi du pore. Ce chapitre vise à résoudre ce problème en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie fondamentale de la mesure (FMT).

D'abord, le cadre théorique de ces outils est présenté en considérant l'équilibre thermodynamique. Puis, une formule générale pour calculer la force exercée par la phase fluide sur la paroi solide est établie. Ensuite, une nouvelle méthode numérique est développée capable de calculer la distribution spatiale des densités de molécules pour des mélanges de fluides confinés dans une géométrie arbitraire. Une validation de cette méthode avec les résultats de la littérature est effectuée. Finalement, ces résultats sont appliqués au cas des réservoirs de gaz de charbon en considérant un mélange des deux gaz CH_4 et CO_2 .

2.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité

2.1.1 Généralités

La théorie de la fonctionnelle de densité ou Density Functional Theory en anglais (DFT) basée sur un principe variationnel a été développée tout d'abord pour étudier la structure électronique par Hohenberg and Kohn [49]. La DFT est ensuite appliquée dans les années 1970 à des systèmes de fluide classique où les effets quantiques sont négligés. L'idée centrale est d'exprimer le grand potentiel et l'énergie libre d'un fluide non homogène sous la forme d'une fonctionnelle de la densité moléculaire $\rho(\mathbf{r})$ (le nombre de particules par unité de volume) [31]. C'est un des outils d'approche très puissants pour étudier les propriétés d'un système à l'équilibre thermodynamique en présence d'un potentiel extérieur. Les densités de molécules à l'échelle nanoscopique ne sont alors plus uniformes et la DFT va justement nous permettre de calculer cette distribution moléculaire. Il existe une relation mathématique rigoureuse qui dit qu'un système atteint son état d'équilibre si et seulement si la fonction caractéristique thermodynamique correspondant aux contraintes imposées au système est extrémale. Cela joue un rôle essentiel dans l'application de la DFT. Au moyen de cette théorie, nous pouvons décrire en particulier la quantité de fluide adsorbée par un solide du fait du potentiel extérieur exercé par la phase solide sur le fluide [84]. Ceci nous permettra de calculer également la force de solvatation qui est la force exercée par le fluide contenu dans un nanopore sur le solide [77, 54]. Cette grandeur est bien sûr essentielle pour analyser

la contraction ou le gonflement de la matrice solide contenant les nanopores.

2.1.2 Grand Potentiel

Afin de construire numériquement un modèle d'adsorption isotherme dans des nanopores, nous nous concentrons sur la description locale pour un mélange de ν espèces de gaz de densité moléculaire ρ_i pour le composant i ($1 \leq i \leq \nu$) avec une densité moléculaire totale $\rho = \sum_i \rho_i$. Pour un système à volume, température T et potentiel chimique de chaque espèce μ_i fixés, le potentiel thermodynamique qui doit être minimum à l'équilibre est le grand potentiel. En présence d'un potentiel extérieur V_i^{ext} s'appliquant au constituant i , les densités moléculaires ne sont pas uniformes dans l'espace et il faut donc retenir une formulation non locale du grand potentiel Ω défini par [84] :

$$\Omega[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \mathcal{F}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] + \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}) [V_i^{ext}(\mathbf{r}) - \mu_i] d\mathbf{r} \quad (2.1.1)$$

où \mathcal{F} désigne l'énergie libre intrinsèque (en l'absence de potentiel extérieur), $V_i^{ext}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur décrivant l'interaction entre le solide et le composant i du fluide, $\mu_i = \psi_i + V_i^{ext}$ le potentiel chimique total du composant i qui est la somme du potentiel chimique intrinsèque ψ_i et du potentiel extérieur V_i^{ext} . $\rho_i(\mathbf{r})$ est la densité moléculaire du composant i à la position \mathbf{r} . La notation entre crochets et accolades, par exemple $\Omega[\{\rho_i(\mathbf{r})\}]$ indique que le grand potentiel Ω est une fonctionnelle (une fonction dépendant d'une autre fonction) dépendant de l'ensemble des densités moléculaires $\{\rho_i\}$.

Le fluide contenu dans une cavité (nanopore) est supposé en équilibre avec un grand volume de fluide extérieur (sans potentiel extérieur) dénommé bulk. Le potentiel chimique de chaque espèce i du bulk est uniforme, $\mu_i = \mu_i^b$. Il est décomposé en la somme d'une partie idéale correspondant aux particules sans interaction entre elles (gaz parfait) et d'une partie d'excès et est donné par

$$\mu_i^b = k_B T \ln(\rho_i^b \Lambda_i^b) + \mu_i^{bex} \quad 1 \leq i \leq \nu \quad (2.1.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, Λ_i la longueur d'onde thermique de de Broglie (cette grandeur ne jouera aucun rôle dans le développement qui suit mais est nécessaire pour adimensionner l'argument du logarithme) et μ_i^{bex} est le potentiel d'excès du bulk. A l'équilibre thermodynamique, le grand potentiel est minimum :

$$\frac{\delta \Omega[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = 0 \quad 1 \leq i \leq \nu \quad (2.1.3)$$

où δ/δ désigne la dérivée fonctionnelle.

L'énergie libre intrinsèque \mathcal{F} est décomposée en une partie idéale et une partie d'excès

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^{id} + \mathcal{F}^{ex} \quad (2.1.4)$$

où la partie idéale est donnée par :

$$\mathcal{F}^{id}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = k_B T \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}) (\ln[\rho_i(\mathbf{r}) \Lambda_i^3] - 1) d\mathbf{r} \quad (2.1.5)$$

La dérivation fonctionnelle¹ est immédiate :

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta \mathcal{F}^{id}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = k_B T \ln[\rho_i(\mathbf{r}) \Lambda_i^3] + \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \quad 1 \leq i \leq \nu \quad (2.1.6)$$

1. De manière simple, la dérivée fonctionnelle est la dérivée de l'intégrande par rapport à la variable.

Comme en utilisant (2.1.1)

$$\frac{\delta\Omega[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta\mathcal{F}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} + V_i^{ext}(\mathbf{r}) - \mu_i^b \quad (2.1.7)$$

le principe variationnel (2.1.3) s'écrit :

$$k_B T \ln[\rho_i(\mathbf{r})\Lambda^3] + \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} + V_i^{ext}(\mathbf{r}) - \mu_i^b = 0 \quad 1 \leq i \leq \nu \quad (2.1.8)$$

En posant $\beta = 1/(k_B T)$ et en combinant la relation précédente avec la définition du potentiel chimique de chaque espèce dans le bulk (2.1.2), on en déduit finalement la densité de l'espèce i :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^b \exp \left[\beta \left(\mu_i^{bex} - \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} - V_i^{ext}(\mathbf{r}) \right) \right] \quad 1 \leq i \leq \nu \quad (2.1.9)$$

Si l'on se donne la forme de l'énergie libre d'excès \mathcal{F}^{ex} et le potentiel extérieur agissant sur chaque espèce V_i^{ext} , la relation (2.1.9) peut être utilisée pour calculer les profils de densité locale. Pour calculer l'énergie libre d'excès, nous allons calculer l'énergie libre d'excès d'un gaz où toutes les molécules sont considérées comme des sphères dures (HS comme Hard Spheres). Le potentiel d'interaction pour deux sphères dures de rayon R_i et R_j s'écrit :

$$u_{ij}^{HS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u_{ij}^{HS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \geq R_i + R_j \\ \infty & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < R_i + R_j \end{cases} \quad (2.1.10)$$

où \mathbf{r} et \mathbf{r}' sont les positions des deux molécules i et j .

Pour compenser en partie la répulsion due aux sphères dures, une perturbation attractive est introduite au moyen d'un potentiel intermoléculaire à longue distance. En supposant que les densités moléculaires ne sont pas trop élevées, cette perturbation sera traitée par une approximation de type champ moyen, c'est-à-dire sans prendre en compte les corrélations qui existent entre les positions des différentes molécules (Kierlik and Rosinberg, [47]). Il vient

$$\mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}] = \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}] + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \int \int \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.1.11)$$

où $w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le potentiel d'interaction fluide-fluide entre la molécule i située à la position \mathbf{r} et la molécule j située à \mathbf{r}' . Pour simplifier le problème, toutes les dimensions sont adimensionnées par le diamètre du premier gaz $d_1 = 2R_1$ et toutes les densités moléculaires sont adimensionnées par d_1^3 . Pour le potentiel intermoléculaire w_{ij} , on utilisera un potentiel de Lennard-Jones intermoléculaire de type 12-6 (figure 2.1) :

$$w_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{s} \right)^6 \right] \quad (2.1.12)$$

où σ_{ij} est un diamètre caractéristique et ϵ_{ij} une énergie caractéristique de l'interaction entre les molécules i et j . Le terme à la puissance 12 représente la force de Pauli répulsive à courte distance due au chevauchement des orbitales électroniques. Le terme à la puissance 6 attractif dominant à grande distance porte le nom d'interaction de Van der Waals. Les paramètres σ_{ij} et ϵ_{ij} sont calculés par les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot [62, 13] :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.1.13)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.1.14)$$

Le potentiel de Lennard-Jones peut être partagé entre une partie répulsive et une partie attractive (voir figure 2.1) :

$$\begin{aligned}
 w_{ij}^{att}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= w_{ij}^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
 &= w_{ij}(s) = \begin{cases} -\epsilon_{ij} & d_{ij} < s \leq 2^{1/6}\sigma_{ij} \\ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{s}\right)^6 \right] & s > 2^{1/6}\sigma_{ij} \end{cases} \\
 w_{ij}^{rep}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= w_{ij}^{rep}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
 &= w_{ij}(s) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{s}\right)^6 \right] + \epsilon_{ij} & s \leq 2^{1/6}\sigma_{ij} \\ 0 & s > 2^{1/6}\sigma_{ij} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.1.15}$$

où d_{ij} est la somme des rayons des sphères dures des molécules i et j , ϵ_{ij} est la profondeur du puits de potentiel et σ_{ij} est la distance où le potentiel intermoléculaire est égal à zéro. Comme le potentiel de Lennard-Jones est ajouté pour contrecarrer la (trop) forte répulsion

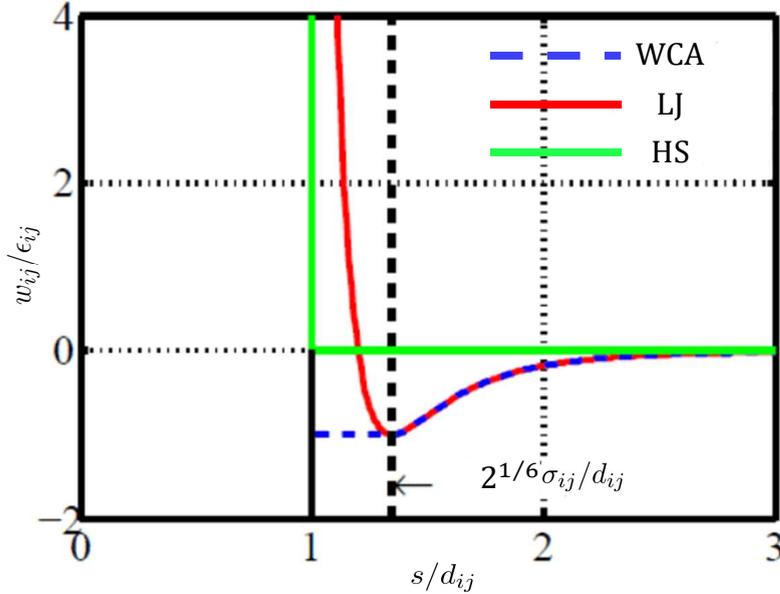


FIGURE 2.1 – Potentiel intermoléculaire : sphères dures (HS), Lennard-Jones 12-6 (LJ) et approximation WCA (w).

introduite par les sphères dures, on n'en retiendra que la partie attractive w_{ij}^{att} , ce qui constitue l'approximation classique dite modèle WCA [108].

Il reste à calculer l'énergie libre d'excès des sphères dures qui va être calculée en utilisant la théorie fondamentale de la mesure (FMT) discutée dans la section suivante.

2.2 Théorie fondamentale de la mesure (FMT)

2.2.1 Généralités

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité, l'énergie libre intrinsèque \mathcal{F} est la somme d'une partie idéale \mathcal{F}^{id} et d'une partie d'excès \mathcal{F}^{ex} (équation (2.1.4)). L'expression de \mathcal{F}^{id} est donnée par l'équation (2.1.5) tandis que la partie d'excès \mathcal{F}^{ex} est décomposée en deux composantes : une partie due aux sphères dures \mathcal{F}_{HS}^{ex} et une partie due au potentiel

attractif donnée par l'équation (2.1.15). Pour trouver la densité moléculaire du système dans l'équation (2.1.9), une formulation de la partie d'excès des sphères dures \mathcal{F}_{HS}^{ex} est donc nécessaire. La théorie fondamentale de la mesure (FMT : Fundamental Measure Theory) développée à la fin des années 1980 par Rosenfeld [82], Kierlik et Rosinberg [47] est un outil puissant pour résoudre ce problème dans le cas d'un mélange de sphères dures. Une introduction utile et synthétique peut être trouvée dans le livre de Hansen et McDonald [38] ou dans Roth [84].

2.2.2 Fonctions poids – Densités moyennes

Considérons un système avec ν espèces de sphères dures de rayon R_i ($1 \leq i \leq \nu$). Introduisons pour chaque espèce i quatre fonctions poids scalaires et deux fonctions poids vectorielles définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_3^i(\mathbf{r}) = H(R_i - r) \\ \omega_2^i(\mathbf{r}) = \delta(R_i - r) \\ \omega_1^i(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2^i(\mathbf{r})}{4\pi R_i} \\ \omega_0^i(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2^i(\mathbf{r})}{4\pi R_i^2} \\ \boldsymbol{\omega}_2^i(\mathbf{r}) = \delta(R_i - r) \frac{\mathbf{r}}{r} \\ \boldsymbol{\omega}_1^i(\mathbf{r}) = \frac{\omega_2^i(\mathbf{r})}{4\pi R_i} \end{array} \right. \quad (2.2.1)$$

avec $r = |\mathbf{r}|$ et où $H(r)$ désigne la fonction de Heaviside et $\delta(r)$ la distribution de Dirac.

À l'aide de ces fonctions poids, on peut définir un ensemble de densités moyennes $n_\alpha(\mathbf{r})$ pour le mélange à ν composants :

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\nu} (\rho_i \otimes \omega_\alpha^i)(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\nu} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \omega_\alpha^i(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\nu} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}') \omega_\alpha^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.2.2)$$

où α prend les quatre valeurs des poids scalaires et les deux valeurs des poids vectoriels. Dans le bulk où les densités sont uniformes désignées par ρ_i^b , les deux moyennes vectorielles \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 sont nulles tandis que les quatre moyennes scalaires se réduisent aux valeurs dénommées SPT (Scaled-Particle-Theory) :

$$n_3^b = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^b R_i^3 \quad (2.2.3)$$

$$n_2^b = 4\pi \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^b R_i^2 \quad (2.2.4)$$

$$n_1^b = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^b R_i \quad (2.2.5)$$

$$n_0^b = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^b \quad (2.2.6)$$

2.2.3 Énergie libre d'excès d'un fluide de sphères dures

La fonctionnelle d'énergie libre d'excès $\mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}]$ n'est pas connue exactement mais pour des particules interagissant deux par deux avec un potentiel u_{ij} , un développement

de ce terme aux faibles densités est donné par [84]

$$\begin{aligned}\beta\mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}] &= -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int d\mathbf{r}_1\int d\mathbf{r}_2\rho_i(\mathbf{r}_1)\rho_j(\mathbf{r}_2)f_{ij}(r_{12}) \\ &\quad -\frac{1}{6}\sum_{i,j,k}\int d\mathbf{r}_1\int d\mathbf{r}_2\rho_i(\mathbf{r}_1)\rho_j(\mathbf{r}_2)\rho_k(\mathbf{r}_3)f_{ij}(r_{12})f_{ik}(r_{13})f_{jk}(r_{23}) + \mathcal{O}(\rho^4)\end{aligned}\quad (2.2.7)$$

où $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ et f_{ij} est la fonction de Mayer

$$f_{ij}(r) = e^{-\beta u_{ij}(r)} - 1 \quad (2.2.8)$$

Dans le cas des sphères dures la fonction de Mayer f_{ij}^{HS} a une interprétation purement géométrique consistant à marquer le volume inaccessible à une sphère de l'espèce i au voisinage d'une sphère d'une autre espèce j :

r	$u_{ij}^{HS}(r)$	$f_{ij}^{HS}(r)$	(2.2.9)
$r < R_i + R_j$	∞	-1	
sinon	0	0	

Pour des sphères dures, il est facile de prouver en utilisant la transformation de Fourier que la fonction de Mayer peut s'exprimer au moyen des fonctions poids et que :

$$\begin{aligned}-f_{ij}^{HS}(r) = H(R_i + R_j - r) &= \omega_3^i \otimes \omega_0^j + \omega_0^i \otimes \omega_3^j + \omega_2^i \otimes \omega_1^j + \omega_1^i \otimes \omega_2^j \\ &\quad + \omega_2^i \otimes \omega_1^j + \omega_1^i \otimes \omega_2^j\end{aligned}\quad (2.2.10)$$

À noter que dans la référence [84], une erreur de signe sur les termes de fonctions poids vectorielles est présente.

Cas des faibles densités moléculaires

Aux faibles densités, seul est retenu le premier terme du développement (2.2.7). En remarquant que

$$\int d\mathbf{r}''' \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}''') \omega_\beta(\mathbf{r}''') = \int d\mathbf{r}'' \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \omega_\beta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \quad (2.2.11)$$

en ayant posé $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' + \mathbf{r}'''$ et en notant que les fonctions poids scalaires sont paires et les fonctions poids vectorielles sont impaires

$$\begin{aligned}\omega_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \omega_\beta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ \boldsymbol{\omega}_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= -\boldsymbol{\omega}_\beta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.2.12)$$

à partir des équations (2.2.2), (2.2.7) et (2.2.10), il vient alors (noter le signe $-$ devant le terme de moyennes vectorielles) :

$$\beta\mathcal{F}_{HS}^{ex} = \int d\mathbf{r} [n_0(\mathbf{r})n_3(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}) - \mathbf{n}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_2(\mathbf{r})] \quad (2.2.13)$$

Densités moléculaires plus élevées

Dans le cas des plus fortes densités moléculaires, Rosenfeld [82, 83] propose que l'énergie libre d'excès d'un fluide de sphères dures soit mise sous la forme :

$$\beta \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}] = \int \Phi[n_\alpha(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.2.14)$$

où Φ est une fonction d'énergie libre volumique adimensionnée par $k_B T$. Dans l'esprit d'une expansion du viriel, on exprime Φ comme une combinaison linéaire des plus faibles puissances des n_α et de leurs produits. Comme Φ a la dimension d'une densité, les seuls termes possibles sont : n_0 , $n_1 n_2$, n_2^3 , $\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2$ et $n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2$. Soit

$$\Phi(\{n_\alpha\}) = \phi_0 n_0 + \phi_1 n_1 n_2 + \phi_2 n_2^3 + \phi_3 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \phi_4 n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 \quad (2.2.15)$$

où ϕ_0 , ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 sont des fonctions de la seule grandeur adimensionnelle n_3 . Dans le cas d'un fluide uniforme ou bulk, il vient :

$$\Phi(\{n_\alpha\}) = \phi_0 n_0^b + \phi_1 n_1^b n_2^b + \phi_2 n_2^{b^3} \quad (2.2.16)$$

Comme le potentiel chimique d'excès de sphères dures de l'espèce i est la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre d'excès relativement à la densité moléculaire de l'espèce, le grand potentiel d'excès s'écrit :

$$\Omega^{ex}[\{\rho_i\}] = - \int p_b^{ex}[\{\rho_i\}] d\mathbf{r} = \mathcal{F}_{HS}^{ex} - \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}^{ex}}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.2.17)$$

où p_b^{ex} est la partie d'excès de la pression. Comme

$$\frac{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \omega_\alpha^i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (2.2.18)$$

et donc

$$\beta \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \sum_\alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') \omega_\alpha^i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (2.2.19)$$

on a

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \beta \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} d\mathbf{r} &= \sum_{i=1}^{\nu} \sum_\alpha \int \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') \omega_\alpha^i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ &= \sum_\alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') n_\alpha(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Il vient donc :

$$\beta p_b^{ex} = -\Phi + \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} n_\alpha \quad (2.2.21)$$

Plaçons-nous dans le bulk et calculons le potentiel chimique d'excès μ_i^{ex} de l'espèce i :

$$\beta \mu_i^{ex} = \beta \left. \frac{\partial (F_{HS}^{ex}/V)}{\partial \rho_i} \right|_T = \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha^b} \frac{\partial n_\alpha^b}{\partial \rho_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_3^b} V_p^i + \mathcal{O}(R^2) \quad (2.2.22)$$

où V_p^i désigne le volume d'une particule i . Dans la *Scaled-Particle Theory*, on montre que pour les grandes valeurs de R , $\mu^{ex} = p_b V_p$ [80] : le potentiel chimique d'excès d'une

particule correspond au travail effectué pour ouvrir une cavité de la dimension de la sphère dure dans un fluide à la pression p_b . Comme les forces volumiques de pression (en R^3) deviennent dominantes vis-à-vis des forces de tension interfaciale en R^2 , on a :

$$\beta p_b V_p = \frac{\partial \Phi}{\partial n_3^b} V_p + \mathcal{O}(R^2) \quad (2.2.23)$$

On identifie alors

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_3^b} = \beta p_b = \beta p_b^{id} + \beta p_b^{ex} = n_0 + \beta p_b^{ex} \quad (2.2.24)$$

La relation précédente est étendue aux situations inhomogènes et est combinée avec la relation (2.2.21) pour donner

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_3} = -\Phi + \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} n_{\alpha} + n_0 \quad (2.2.25)$$

On reporte alors la relation (2.2.15) dans la relation précédente (on rappelle que les ϕ_i dépendent de n_3) et l'on identifie successivement les différents termes.

- Terme en $\phi_0 n_0$

$$\frac{d\phi_0}{dn_3} n_0 = -\phi_0 n_0 + \phi_0 n_0 + n_3 \frac{d\phi_0}{dn_3} n_0 + n_0 \quad (2.2.26)$$

D'où

$$\frac{d\phi_0}{dn_3} = \frac{1}{1-n_3} \quad \longrightarrow \quad \phi_0 = -\ln(1-n_3) + const_0 \quad (2.2.27)$$

- Terme en $\phi_1 n_1 n_2$

$$n_1 n_2 \frac{d\phi_1}{dn_3} = -\phi_1 n_1 n_2 + 2\phi_1 n_1 n_2 + \frac{d\phi_1}{dn_3} n_3 n_1 n_2 \quad (2.2.28)$$

D'où

$$\frac{d\phi_1}{dn_3} = \frac{\phi_1}{1-n_3} \quad \longrightarrow \quad \phi_1 = \frac{const_1}{1-n_3} \quad (2.2.29)$$

- Terme en $\phi_2 n_2^3$

$$n_2^3 \frac{d\phi_2}{dn_3} = -\phi_2 n_2^3 + 3\phi_2 n_2^3 + \frac{d\phi_2}{dn_3} n_2^3 n_3 \quad (2.2.30)$$

D'où

$$\frac{d\phi_2}{dn_3} = \frac{2\phi_2}{1-n_3} \quad \longrightarrow \quad \phi_2 = \frac{const_2}{(1-n_3)^2} \quad (2.2.31)$$

- Terme en $\phi_3 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2$

$$\frac{d\phi_3}{dn_3} = \frac{\phi_3}{1-n_3} \quad \longrightarrow \quad \phi_3 = \frac{const_3}{1-n_3} \quad (2.2.32)$$

- Terme en $\phi_4 n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2$

$$\frac{d\phi_4}{dn_3} = -\phi_4 + 3\phi_4 + \frac{d\phi_4}{dn_3} n_3 \quad (2.2.33)$$

D'où

$$\frac{d\phi_4}{dn_3} = \frac{2\phi_4}{1-n_3} \quad \longrightarrow \quad \phi_4 = \frac{const_4}{(1-n_3)^2} \quad (2.2.34)$$

En combinant les relations (2.2.27, 2.2.29, 2.2.31, 2.2.32, 2.2.34) avec la relation (2.2.15), il vient

$$\begin{aligned} \Phi(\{n_\alpha\}) &= [const_0 - \ln(1-n_3)] n_0 + \frac{const_1}{1-n_3} n_1 n_2 + \frac{const_2}{(1-n_3)^2} n_2^3 \\ &+ \frac{const_3}{1-n_3} \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \frac{const_4}{(1-n_3)^2} n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Il reste à déterminer les constantes $const_0$, $const_1$, $const_2$, $const_3$, $const_4$.

Par comparaison avec la relation (2.2.13), en faisant un développement de la formule (2.2.35) pour $\rho \rightarrow 0$, il vient :

$$const_0 = 0 \quad const_1 = 1 \quad const_3 = -1 \quad (2.2.36)$$

On remarquera que les constantes $const_2$ et $const_4$ qui restent à déterminer correspondent aux termes d'ordre supérieur dans le développement du viriel. Il vient donc finalement

$$\begin{aligned} \Phi(\{n_\alpha\}) &= -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{1}{1-n_3} n_1 n_2 + \frac{const_2}{(1-n_3)^2} n_2^3 \\ &- \frac{1}{1-n_3} \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \frac{const_4}{(1-n_3)^2} n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 \end{aligned} \quad (2.2.37)$$

Pour déterminer les constantes $const_2$ et $const_4$, pour simplifier l'exposé, on se place dans le cas d'un seul type de sphères dures. On va alors faire coïncider la fonction de corrélation directe $c(r)$ avec $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ calculée (de manière approchée) par la formule analytique de Percus-Yevick qui peut être mise sous la forme [38]

$$c(r) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\beta} \omega_\alpha \otimes \omega_\beta \quad (2.2.38)$$

(où les $c_{\alpha\beta}$ sont des quantités connues avec α et β correspondant aux quatre fonctions poids scalaires et aux deux fonctions vectorielles) et la relation (exacte) de définition de la fonction de corrélation directe à partir de l'énergie libre d'excès [38] :

$$c(r) = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{ex}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \quad (2.2.39)$$

avec $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ en effectuant une double dérivation fonctionnelle de la relation (2.2.14) avec $\Phi(\{n_\alpha\})$ donné par (2.2.37). Le calcul un peu lourd analytiquement ne sera pas reproduit ici. Les deux expressions (2.2.38) et (2.2.39) sont rigoureusement égales si $const_2 = 1/(24\pi)$ et $const_4 = -1/(8\pi)$. La procédure peut être généralisée avec le même résultat au cas d'un mélange de sphères dures de différents diamètres [82]. L'expression de l'énergie libre d'excès volumique dans l'approche de Rosenfeld est donc finalement donnée par :

$$\Phi^{RF} = -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1-n_3} + \frac{n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2}{24\pi(1-n_3)^2} \quad (2.2.40)$$

Dans le bulk, on a :

$$\Phi_b^{RF} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} \quad (2.2.41)$$

Calculons maintenant le potentiel chimique d'excès de sphères dures de l'espèce i qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre d'excès relativement à la densité moléculaire de l'espèce

$$\beta \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}}(\mathbf{r}') \frac{\delta n_{\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \quad (2.2.42)$$

En utilisant la relation (2.2.20) et en rappelant que les poids scalaires sont des fonctions paires tandis que les poids vectoriels sont des fonctions impaires, l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \beta \frac{\delta \mathcal{F}_{HS}^{ex}[\{\rho_i\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} &= \sum_{\alpha=0}^3 \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}}(\mathbf{r}') \omega_{\alpha}^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \sum_{\alpha=1}^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_{\alpha}}(\mathbf{r}') \omega_{\alpha}^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \sum_{\alpha=0}^3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} \otimes \omega_{\alpha}^i - \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_{\alpha}} \otimes \omega_{\alpha}^i \end{aligned} \quad (2.2.43)$$

Le potentiel chimique d'excès du bulk est la somme des potentiels chimiques d'excès dus aux sphères dures et aux interactions de Van der Walls entre les molécules. Il est donné par :

$$\beta \mu_i^{bex} = \beta (\mu_i^{bex})_{HS} + \beta (\mu_i^{bex})_{VdW} = \sum_{\alpha=0}^3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}^b} \frac{\partial n_{\alpha}^b}{\partial \rho_i^b} + \beta \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} \rho_j^b w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \quad (2.2.44)$$

$$= \frac{\partial \Phi_b}{\partial n_3^b} V_i + \frac{\partial \Phi_b}{\partial n_2^b} A_i + \frac{\partial \Phi_b}{\partial n_1^b} R_i + \frac{\partial \Phi_b}{\partial n_0^b} + \beta \sum_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} \rho_j^b w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \quad (2.2.45)$$

où une molécule de gaz de rayon R_i a une surface $A_i = 4\pi R_i^2$ et un volume $V_i = (4/3)\pi R_i^3$. "VdW" désigne l'interaction de Van der Waals entre les molécules. Notons que dans le calcul en champ moyen de la contribution des forces de Van der Walls, l'intégration a lieu sur tout l'espace sauf dans la zone d'exclusion de rayon $d_{ij} = R_i + R_j$.

L'équation (2.1.9) s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_i(\mathbf{r}) &= \rho_i^b \exp \left[\beta \left(\mu_i^{bex} - \sum_{\alpha=0}^3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}^b} \otimes \omega_{\alpha}^i + \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_{\alpha}^b} \otimes \omega_{\alpha}^i \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_j \rho_j(\mathbf{r}) \otimes w_{ij}^{att}(|\mathbf{r}|) - V_i^{ext}(\mathbf{r}) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.2.46)$$

À partir de l'équation (2.2.40), le calcul des dérivées de la fonction d'énergie libre réduite

de Rosenfeld est immédiat :

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial n_0} = -\ln(1 - n_3) \quad (2.2.47)$$

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{1 - n_3} \quad (2.2.48)$$

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial n_2} = \frac{n_1}{1 - n_3} + \frac{n_2^2}{8\pi(1 - n_3)^2} - \frac{\mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2}{8\pi(1 - n_3)^2} \quad (2.2.49)$$

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial n_3} = \frac{n_0}{1 - n_3} + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}{(1 - n_3)^2} + \frac{n_2^3}{12\pi(1 - n_3)^3} - \frac{n_2 \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2}{4\pi(1 - n_3)^3} \quad (2.2.50)$$

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial \mathbf{n}_2} = -\frac{\mathbf{n}_1}{1 - n_3} - \frac{n_2 \mathbf{n}_2}{4\pi(1 - n_3)^2} \quad (2.2.51)$$

$$\frac{\partial \Phi^{RF}}{\partial \mathbf{n}_1} = -\frac{\mathbf{n}_2}{1 - n_3} \quad (2.2.52)$$

Dans le bulk, le système est uniforme, \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 sont nuls.

À l'aide du modèle de Rosenfeld, il est immédiat de calculer la pression d'équilibre du bulk en utilisant la relation (2.2.24). Il vient

$$\beta p_b = \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} = \frac{n_0}{1 - n_3} + \frac{n_1 n_2}{(1 - n_3)^2} + \frac{n_2^3}{12\pi(1 - n_3)^3} \quad (2.2.53)$$

correspondant à l'équation de compressibilité de Percus-Yevick.

Modèle du White Bear

La pression donnée par l'équation de compressibilité de Percus-Yevick est moins précise que la pression donnée par l'équation d'état de Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (MCSL) [64] qui est la généralisation pour un mélange de sphères dures à ν composantes de la formule classique de Carnahan-Starling et qui s'écrit

$$\beta p_b^{MCSL} = \frac{n_0}{1 - n_3} + \frac{n_1 n_2}{(1 - n_3)^2} + \frac{n_2^3}{12\pi(1 - n_3)^3} - \frac{n_3 n_2^3}{36\pi(1 - n_3)^3} \quad (2.2.54)$$

On va toujours chercher Φ sous la forme (en gardant au final pour les moyennes vectorielles la structure de l'équation (2.2.40)) :

$$\Phi = f_1(n_3) n_0 + f_2(n_3) n_1 n_2 + f_4(n_3) n_2^3 \quad (2.2.55)$$

et réutiliser l'équation (2.2.21)

$$-\beta p_b = \Phi - \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} n_{\alpha} - n_0 \quad (2.2.56)$$

en imposant $p_b = p_b^{MCSL}$ (le terme n_0 correspond au gaz idéal). En reportant la proposition (2.2.55) dans la relation précédente (mais bien sûr en renonçant à la relation (2.2.24)), un modèle plus précis pour l'énergie libre réduite Φ a été développé et intitulé version du "White-Bear" (WB) [84]. Il est donné par :

$$\Phi^{WB} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}{1 - n_3} + (n_3^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2) \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} \quad (2.2.57)$$

$$\Phi_b^{WB} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_3^3 [n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)]}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} \quad (2.2.58)$$

Le calcul des dérivées de la fonction d'énergie libre du modèle "White-Bear" est donné par :

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial n_0} = -\ln(1 - n_3) \quad (2.2.59)$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{1 - n_3} \quad (2.2.60)$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial n_2} = \frac{n_1}{1 - n_3} + \frac{n_2^2 - \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2}{12\pi n_3 (1 - n_3)^2} + \frac{(n_2^2 - \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2) \ln(1 - n_3)}{12\pi n_3^2} \quad (2.2.61)$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial n_3} = \frac{n_0}{1 - n_3} + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2}{(1 - n_3)^2} - (n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2) \left[\frac{2 - 5n_3 + n_3^2}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^3} + \frac{\ln(1 - n_3)}{18\pi n_3^3} \right] \quad (2.2.62)$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial \mathbf{n}_2} = -\frac{\mathbf{n}_1}{1 - n_3} - \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{6\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} \mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2 \quad (2.2.63)$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB}}{\partial \mathbf{n}_1} = -\frac{\mathbf{n}_2}{1 - n_3} \quad (2.2.64)$$

Pour traiter des problèmes plus sophistiqués tels que le cas de la transition fluide-solide, une fonction poids tensorielle est introduite par Tarazona [98] et s'écrit sous la forme suivante [86] :

$$\underline{\underline{\omega}}_{\mathbf{m}}^i(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{r^2} \mathbf{r} \mathbf{r}^T - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \omega_2^i(\mathbf{r}) \quad (2.2.65)$$

où \mathbf{I} est la matrice d'identité.

Cela va entraîner des modifications pour le troisième terme du modèle de Rosenfeld et du modèle "White-Bear" [84] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi^{R-T} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1^T \mathbf{n}_2}{1 - n_3} \\ \quad + \left[n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2 + 9\mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}}}_{\mathbf{m}} \mathbf{n}_2 - \frac{9}{2} \text{Tr}(\underline{\underline{\mathbf{n}}}_{\mathbf{m}}^3) \right] \frac{1}{24\pi(1 - n_3)^2} \\ \Phi^{WB-T} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1^T \mathbf{n}_2}{1 - n_3} \\ \quad + \left[n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2 + 9\mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}}}_{\mathbf{m}} \mathbf{n}_2 - \frac{9}{2} \text{Tr}(\underline{\underline{\mathbf{n}}}_{\mathbf{m}}^3) \right] \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} \end{array} \right. \quad (2.2.66)$$

où $\underline{\underline{\mathbf{n}}}_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\nu} \rho_i(\mathbf{r}) \otimes \underline{\underline{\omega}}_{\mathbf{m}}^i(\mathbf{r})$ et \mathbf{n}_2^T est le vecteur transposé du vecteur \mathbf{n}_2 . Les dérivées de ces modèles en fonction des densités moyennes $n_\alpha(\mathbf{r})$ sont détaillées dans l'Appendice B.

2.2.4 Potentiel extérieur

Dans l'équation (2.2.46), il reste à exprimer le potentiel extérieur $V_i^{ext}(\mathbf{r})$. Nous allons supposer que seules les premières molécules à la surface du solide ont une action sur les molécules du fluide. Considérons un volume V de surface S fermée. Chaque élément dS de la surface S exerce sur un élément de volume dV du fluide un potentiel $v_i(s)$ sur le $i^{\text{ème}}$ gaz où s est la distance entre l'élément dS de la surface et l'élément dV du fluide avec

$$s^2 = (x - x_S)^2 + (y - y_S)^2 + (z - z_S)^2 \quad (2.2.67)$$

où (x, y, z) représente un point courant du volume V et (x_S, y_S, z_S) un point courant de la surface S . A titre d'exemple, le potentiel $v_i(s)$ peut être un potentiel de Lennard-Jones 12-6 d'énergie ϵ_{si} entre les atomes $\rho_s \Delta$ par unité de surface de S appartenant à une couronne d'épaisseur Δ supposée infinitésimale où ρ_s est la densité moléculaire (nombre de molécules par unité de volume) de la phase solide :

$$v_i(s) = 4\epsilon_{si}\rho_s\Delta \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^6 \right] \quad (2.2.68)$$

Notons que $v_i(s)$ est un potentiel (une énergie) par unité de surface. Le potentiel extérieur V_i^{ext} exercé par la surface S sur le fluide est obtenu en intégrant la relation (2.2.68) sur la surface S :

$$V_i^{ext}(x, y, z) = \int_S v_i(s) dS = \int_S 4\epsilon_{si}\rho_s\Delta \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^6 \right] dS \quad (2.2.69)$$

σ_{si} et ϵ_{si} désignent les paramètres du potentiel de Lennard-Jones agissant sur la molécule de gaz i en lien avec le solide. Ils s'écrivent :

$$\sigma_{si} = \frac{\sigma_s + \sigma_i}{2} \quad (2.2.70)$$

$$\epsilon_{si} = \sqrt{\epsilon_s \epsilon_i} \quad (2.2.71)$$

où σ_s et ϵ_s désignent les paramètres du potentiel de Lennard-Jones agissant entre deux molécules de solide. Dans la suite, nous allons calculer le potentiel V_i^{ext} à partir du potentiel v_i pour deux géométries : d'abord une cavité sphérique puis une cavité ellipsoïdale.

● Cas d'une cavité sphérique

Dans le cas d'une sphère de rayon R , réécrivons la relation (2.2.68) sous la forme

$$v_i(s) = 4\epsilon_{si} \frac{N_C}{4\pi R^2} \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^6 \right] \quad \text{avec} \quad w_i(s) = \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^6 \quad (2.2.72)$$

où $N_C = \rho_s 4\pi R^2 \Delta$ est le nombre d'atomes de carbone dans le cas du charbon localisés sur l'interface.

Introduisons le système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) (voir figure 2.2) :

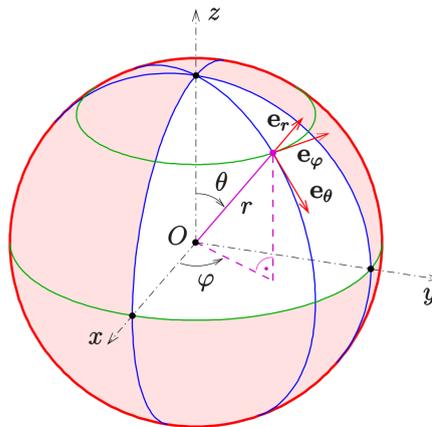


FIGURE 2.2 – Coordonnées sphériques.

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi & 0 \leq r \leq R \\ y = r \sin \theta \sin \varphi & 0 \leq \theta \leq \pi \\ z = r \cos \theta & 0 \leq \varphi < 2\pi \end{cases} \quad (2.2.73)$$

Les éléments différentiels de volume dV et de surface dS de la sphère de rayon R sont donnés par

$$\begin{aligned} dV &= r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ dS &= R^2 \sin \theta_S d\theta_S d\varphi_S \end{aligned}$$

La distance s entre un point de la surface de la sphère de coordonnées (R, θ_S, φ_S) et une molécule du fluide au point de coordonnées (r, θ, φ) est donnée par

$$\begin{aligned} s^2 &= (x - R \sin \theta_S \cos \varphi_S)^2 + (y - R \sin \theta_S \sin \varphi_S)^2 + (z - R \cos \theta_S)^2 \\ &= (r \sin \theta \cos \varphi - R \sin \theta_S \cos \varphi_S)^2 + (r \sin \theta \sin \varphi - R \sin \theta_S \sin \varphi_S)^2 \\ &\quad + (r \cos \theta - R \cos \theta_S)^2 + R^2 \\ &= r^2 - 2rR [\sin \theta_S \sin \theta \cos(\varphi_S - \varphi) + \cos \theta_S \cos \theta] + R^2 \end{aligned} \quad (2.2.74)$$

Le potentiel extérieur total V_i^{ext} exercé par toute la surface de la cavité S sur une molécule de fluide située au point (r, θ, φ) s'écrit de manière générale :

$$V_i^{ext}(r, \theta, \varphi; R) = \int_S v_i(s) dS = R^2 \int_{\theta_S=0}^{\pi} \sin \theta_S d\theta_S \int_{\varphi_S=0}^{2\pi} d\varphi_S v_i(s) \quad (2.2.75)$$

Vu la géométrie sphérique, on s'attend à ce que $V_i^{ext}(r; R)$ ne dépende que de r et soit indépendant de θ et de φ . Pour simplifier, on fait donc le calcul en $\theta = 0$ et $\varphi = 0$. Il vient alors

$$s^2 = r^2 - 2rR \cos \theta_S + R^2 \quad (2.2.76)$$

et comme s^2 ne dépend pas de φ_S :

$$\begin{aligned} V_i^{ext}(r; R) &= 2\pi R^2 \int_{\theta_S=0}^{\pi} \sin \theta_S d\theta_S v_i(s) \\ &= 2\epsilon_{si} N_C \int_{\theta_S=0}^{\pi} \sin \theta_S d\theta_S w_i(s) \\ &= \frac{\epsilon_{si} N_C}{Rr} \left[\left(\frac{-\sigma_{si}^{12}}{5(R+r)^{10}} + \frac{\sigma_{si}^{12}}{5(R-r)^{10}} \right) + \left(\frac{\sigma_{si}^6}{2(R+r)^4} - \frac{\sigma_{si}^6}{2(R-r)^4} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.2.77)$$

où V_i^{ext} a la dimension d'une énergie. La force qui agit sur le fluide par unité de volume est $-\sum_i \rho_i(r) \nabla V_i^{ext}$ où $\rho_i(r)$ est la densité moléculaire de l'espèce i du fluide fonction uniquement du rayon r .

• Cas d'un ellipsoïde

Un ellipsoïde de demi-axes a, b, c vérifie l'équation :

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{c}\right)^2 = 1 \quad (2.2.78)$$

Une manière alternative de définir la surface est d'utiliser les équations paramétriques qui s'écrivent :

$$\mathbf{X} = \begin{cases} x = a \sin \theta_S \cos \varphi_S & 0 \leq \theta_S \leq \pi \\ y = b \sin \theta_S \sin \varphi_S & 0 \leq \varphi_S \leq 2\pi \\ z = c \cos \theta_S \end{cases} \quad (2.2.79)$$

Deux vecteurs tangents à l'ellipsoïde sont obtenus en différentiant les expressions précédentes par rapport à θ_S et φ_S

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \theta_S} = (a \cos \theta_S \cos \varphi_S, b \cos \theta_S \sin \varphi_S, -c \sin \theta_S) \quad (2.2.80)$$

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \varphi_S} = (-a \sin \theta_S \sin \varphi_S, b \sin \theta_S \cos \varphi_S, 0) \quad (2.2.81)$$

L'élément de surface dS et le potentiel extérieur $V_i^{ext}(\mathbf{r})$ s'en déduisent immédiatement :

$$\begin{aligned} dS &= \left\| \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \theta_S} \wedge \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \varphi_S} \right\| d\theta_S d\varphi_S \quad (2.2.82) \\ &= \sqrt{a^2 b^2 \cos^2 \theta_S + (a^2 c^2 \sin^2 \varphi_S + b^2 c^2 \cos^2 \varphi_S) \sin^2 \theta_S} \sin \theta_S d\theta_S d\varphi_S \end{aligned}$$

et

$$V_i^{ext}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_{si}\rho_s\Delta \int \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^6 \right] dS \quad (2.2.83)$$

Notons que le vecteur normal unitaire de la surface est donné par :

$$\mathbf{n} = \frac{\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \theta_S} \wedge \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \varphi_S}}{\left\| \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \theta_S} \wedge \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \varphi_S} \right\|} = \frac{\begin{pmatrix} bc \sin \theta_S \cos \varphi_S \\ ac \sin \theta_S \sin \varphi_S \\ ab \cos \theta_S \end{pmatrix}}{\sqrt{b^2 c^2 \sin^2 \theta_S \cos^2 \varphi_S + a^2 c^2 \sin^2 \theta_S \sin^2 \varphi_S + a^2 b^2 \cos^2 \theta_S}} \quad (2.2.84)$$

2.3 Force de solvation

La théorie de la fonctionnelle de densité nous fournit un outil puissant pour calculer la quantité de molécules fluides adsorbées par le solide. Elle permet aussi de déterminer la force de solvation (ou pression de disjonction) qui est la contrainte additionnelle par rapport à la pression du bulk exercée par les molécules de fluide sur les parois solides de la cavité. Cette force de solvation est dépendante de manière non triviale de la géométrie du pore, de la densité du bulk ainsi que des propriétés du solide. Ce problème a été étudié par Yang et al. [110] au moyen de la QSDF (Quenched Solid Density Functional Theory), par Balbuena et al. [5] avec le modèle de DFT proposé par Tarazona [99] pour le méthane confiné entre deux parois parallèles de carbone (slit-pore) en prenant un potentiel de Lennard-Jones pour l'interaction fluide-solide. Ravikovitch et al. [77], Le et al. [54] ont étudié la force de solvation dans un nanopore sphérique.

Dans le cadre de ce travail, on s'intéressera plus particulièrement à des cavités sphériques ou ellipsoïdales. Le cas ellipsoïdal est un nouveau problème qui demande des calculs précis et délicats. Ces calculs sont très importants si nous voulons ensuite homogénéiser le problème pour passer de l'échelle nanoscopique des pores à l'échelle microscopique de la matrice puis à l'échelle macroscopique du réservoir. Il s'agit de construire un modèle capable d'incorporer les effets de la force de solvation comme composante supplémentaire dans le principe de la contrainte effective. Les coefficients poroélastiques qui apparaissent alors sont non linéaires et dépendent en particulier de la composition des gaz dans les nanopores. Deux approches différentes peuvent être utilisées pour calculer la force de solvation : une approche mécanique ou une approche thermodynamique. Leur présentation est l'objet des deux paragraphes suivants avant de les appliquer aux deux types de cavités étudiées : sphérique et ellipsoïdale.

2.3.1 Tenseur des contraintes à l'échelle moléculaire

Avant de commencer le calcul de la force de solvatation, il faut définir rigoureusement le tenseur des contraintes du fluide à l'échelle nanoscopique. La difficulté est de prolonger la définition d'un tenseur de Cauchy usuellement utilisé en mécanique des milieux continus pour des forces de contact au cas de forces intermoléculaires qui contiennent non seulement des forces de contact mais aussi des forces à distance données par exemple par un potentiel de Lennard-Jones. Sans entrer dans des détails compliqués, nous ne donnerons ici que les quelques éléments nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes.

Dans la phase fluide, le tenseur des contraintes est la somme de quatre termes : un terme de gaz idéal $\boldsymbol{\sigma}_K = -k_B T \sum_i \rho_i \mathbf{I}$, un terme d'excès dû aux sphères dures $\boldsymbol{\sigma}_{core}$, un terme lié à l'interaction de type Lennard-Jones entre les molécules du fluide $\boldsymbol{\sigma}_{int}^{LJ}$ et un dernier terme $\boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ}$ provenant du potentiel extérieur exercé par la paroi solide.

$$\boldsymbol{\sigma}_n = \boldsymbol{\sigma}_K + \boldsymbol{\sigma}_{core} + \boldsymbol{\sigma}_{int}^{LJ} + \boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ} \quad (2.3.1)$$

Les tenseurs $\boldsymbol{\sigma}_{core}$ et $\boldsymbol{\sigma}_{int}^{LJ}$ sont des tenseurs non locaux définis à l'aide de l'approche d'Irving-Kirkwood qui sont continus en espace et qui s'annulent dans la zone d'exclusion au voisinage d'une paroi solide [52]. Le tenseur de gaz idéal $\boldsymbol{\sigma}_K$ subit un saut à la limite de la zone d'exclusion mais, pour assurer l'équilibre des contraintes, il est prolongé dans la zone d'exclusion à sa valeur côté fluide à la limite de cette zone selon la normale au solide. Enfin le dernier terme $\boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ}$ correspond à l'interaction solide fluide supposée de type Lennard-Jones qui satisfait à

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ} = \mathbf{f}_{s \rightarrow f}^{LJ} \quad (2.3.2)$$

où $\mathbf{f}_{s \rightarrow f}^{LJ}$ est la force exercée par le solide sur le fluide par unité de volume de fluide.

L'équation d'équilibre s'écrit donc :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_n = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{int}^{LJ} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ} = 0 \quad (2.3.3)$$

En notant $\mathbf{n} = \mathbf{n}_{f \rightarrow s}$ le vecteur normal extérieur du nanopore, écrivons maintenant l'expression de la contrainte normale à la surface S du nanopore :

$$\boldsymbol{\sigma}_n \cdot \mathbf{n} = (\boldsymbol{\sigma}_K + \boldsymbol{\sigma}_{ext}^{LJ}) \cdot \mathbf{n} = -k_B T \sum_i \rho_i (\mathbf{r} - R_i \mathbf{n}) \mathbf{n} - \mathbf{f}_{f \rightarrow s}^{LJ} \quad (2.3.4)$$

où $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^{LJ}$ est la force exercée par le fluide sur une unité de surface du solide du fait du potentiel de Lennard-Jones entre le fluide et le solide. Notons que le premier terme dû au tenseur cinétique $\boldsymbol{\sigma}_K$ sera toujours très faible et pourra être négligé. En effet, la répulsion à courte distance imposée par le potentiel de Lennard-Jones va faire que la densité de molécules à la limite de la zone d'exclusion sera toujours très faible dans nos applications. De ce fait, la correction pour le tenseur cinétique due à la courbure de l'interface introduite dans Le et al. [54] est ignorée ici.

2.3.2 Approche mécanique

L'objectif de cette partie est de calculer le terme $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}$, le potentiel pouvant a priori être quelconque l'indice supérieur LJ sera supprimé. Considérons le cas où un élément de surface dS de la paroi de la cavité exerce sur un élément de volume dV du fluide qui contient ν espèces de gaz une force $\mathbf{F}_{s \rightarrow f}$ dérivant des potentiels v_i donnée par :

$$d^2 \mathbf{F}_{s \rightarrow f} = d\mathbf{f}_{s \rightarrow f} dV = - \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i(s) dS dV \quad (2.3.5)$$

où s est la distance entre l'élément de la paroi dS et l'élément de fluide dV , $\rho_i(\mathbf{r})$ la densité de molécules de gaz i au point $\mathbf{r} = (x, y, z)$. $d^2\mathbf{F}_{s \rightarrow f}$ est une force doublement différentielle puisque relative à l'élément dS de la surface solide (le potentiel exercé par la surface solide est $v_i dS$ puisque v_i est un potentiel par unité de surface) et dV du fluide.

En utilisant le principe de l'action et de la réaction, un élément de volume dV du fluide exerce sur un élément de surface dS de la paroi de la cavité une force égale en module mais de sens opposé :

$$d^2\mathbf{F}_{f \rightarrow s} = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i(s) dS dV \quad (2.3.6)$$

La force exercée par le volume dV fluide sur le solide s'écrit $d^2\mathbf{F}_{f \rightarrow s} = d\mathbf{f}_{f \rightarrow s} dS$ où $d\mathbf{f}_{f \rightarrow s}$ est la force élémentaire exercée par le volume dV par unité de surface. D'où

$$d\mathbf{f}_{f \rightarrow s} = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i(s) dV = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i(\mathbf{r}) \frac{dv_i(s)}{ds} \nabla s dV \quad (2.3.7)$$

avec s^2 donné par l'équation (2.2.67). Le gradient relatif à $\mathbf{r} = (x, y, z)$ est donné par $\nabla s = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_S)/s$. La force de solvation au point \mathbf{r}_S de la surface du nanopore est obtenue en intégrant la relation (2.3.7) sur le volume V de la phase fluide :

$$\mathbf{f}_{f \rightarrow s}(\mathbf{r}_S) = \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_S) dV \quad (2.3.8)$$

2.3.3 Approche thermodynamique

L'objectif est de calculer la force exercée par le fluide par unité de surface de la cavité mais maintenant en utilisant une approche thermodynamique. Rappelons d'abord quelques résultats classiques de la DFT. L'expression différentielle de l'énergie interne δU résultant d'un changement infinitésimal de l'état d'équilibre est donnée classiquement par

$$\delta U = T \delta S + \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \delta V_i^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i \delta N_i \quad (2.3.9)$$

L'expression différentielle pour l'énergie libre totale $F = U - TS$ est donnée par

$$\delta F = -S \delta T + \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \delta V_i^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i \delta N_i \quad (2.3.10)$$

Le grand potentiel Ω est défini par

$$\Omega = F - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i N_i \quad (2.3.11)$$

et sa version différentielle est donnée par

$$\delta \Omega = -S \delta T + \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \delta V_i^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^{\nu} N_i \delta \mu_i \quad (2.3.12)$$

$$= -S \delta T - \sum_{i=1}^{\nu} \int \rho_i(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.13)$$

où $\psi_i = \mu_i - V_i^{ext}(\mathbf{r})$ désigne le potentiel chimique intrinsèque de l'espèce i . D'où

$$\left. \frac{\delta\Omega}{\delta\psi_i(\mathbf{r})} \right|_T = -\rho_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.14)$$

Dans une approche thermodynamique classique, en regardant le système de l'extérieur, on sait que

$$d\Omega = -SdT - p_b dV - \sum_{i=1}^{\nu} N_i d\mu_i \quad (2.3.15)$$

où p_b est la pression, S l'entropie, N_i le nombre de molécules de l'espèce i . À température T et potentiels chimiques μ_i fixés

$$d\Omega = -p_b dV \quad (2.3.16)$$

Si la force extérieure exercée par le fluide sur la surface de la cavité de normale extérieure \mathbf{n} n'est plus réductible à une seule pression mais est une contrainte $\sigma_{kl}n_l$, où σ est le tenseur symétrique des contraintes, en désignant le déplacement de la surface de la cavité par $du_k = m_k d\alpha$, où le vecteur unitaire \mathbf{m} coïncide avec la direction du déplacement. Le travail des forces extérieures sur la cavité est maintenant :

$$\delta\Omega = \sum_{i=1}^{\nu} \int \sigma_{kl} n_l \delta u_k dS = \sum_{i=1}^{\nu} \int \sigma_{kl} n_l m_k \delta\alpha dS \quad (2.3.17)$$

En comparant la variation du grand potentiel déterminée par la vision interne (2.3.13) et par une vision externe (2.3.17), il vient

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial\Omega}{\partial\alpha} \right|_{T,\mu} &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_S \sigma_{kl} n_l m_k dS = - \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \left. \frac{\partial [\mu_i - V_i^{ext}(\mathbf{r}; \alpha)]}{\partial\alpha} \right|_{T,\mu} \\ &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \left. \frac{\partial V_i^{ext}(\mathbf{r}; \alpha)}{\partial\alpha} \right|_{T,\mu} \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

où V_i^{ext} est donné par (2.2.69). Comme

$$\left. \frac{\partial V_i^{ext}(\mathbf{r}; \alpha)}{\partial\alpha} \right|_{T,\mu} = \frac{d}{d\alpha} \left[\int_S v_i(s) dS \right] = \int_{S(0)} v'_i(s) \frac{ds}{d\alpha} dS \quad (2.3.19)$$

avec

$$s^2(\alpha) = \|(\mathbf{r}_S + \alpha\mathbf{m} - \mathbf{r})\|^2 \quad (2.3.20)$$

$$2s \frac{ds}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} = 2(\mathbf{r}_S + \alpha\mathbf{m} - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{m} \Big|_{\alpha=0} = 2(\mathbf{r}_S - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{m} \quad (2.3.21)$$

la relation (2.3.18) s'écrit finalement

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\nu} \int_S (\sigma \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{m} dS &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_S \frac{v'_i(s)}{s} (\mathbf{r}_S - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{m} dS \\ &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_S \int_V \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \frac{v'_i(s)}{s} (\mathbf{r}_S - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{m} dS \end{aligned} \quad (2.3.22)$$

en ayant interverti les intégrations sur la surface et le volume. La force exercée par le fluide sur le solide est alors obtenue en identifiant les termes correspondant

$$\mathbf{f}_{f \rightarrow s} = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = -\sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \frac{v'_i(s)}{s} (\mathbf{r}_S - \mathbf{r}) \quad (2.3.23)$$

ce qui est exactement la même formule que celle fournie par l'approche mécanique (2.3.8).

Notons que les efforts exercés par le fluide sur la surface S peuvent être décomposés en une partie suivant la normale $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^n = f_{f \rightarrow s}^n \mathbf{n}$ et une partie tangentielle $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^t$:

$$\begin{cases} \mathbf{f}_{f \rightarrow s}^n &= (\mathbf{f}_{f \rightarrow s} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} = -(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \\ \mathbf{f}_{f \rightarrow s}^t &= \mathbf{f}_{f \rightarrow s} - (\mathbf{f}_{f \rightarrow s} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} + (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \end{cases} \quad (2.3.24)$$

Si le tenseur des contraintes dans le le fluide se réduit à une pression p alors $\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I}$ où \mathbf{I} est le tenseur identité. La partie tangentielle est nulle ($\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^t = 0$) et la partie normale de la force exercée par le fluide sur la paroi est $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^n = p\mathbf{n}$ où \mathbf{n} est la normale extérieure au fluide.

Finalement, comme la définition de la force de solvation est la contrainte d'excès par rapport au bulk, il faut tenir compte de la pression du bulk dans le calcul de la force solvation, On obtiendra donc la formule :

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{f}_{f \rightarrow s} - p_b \mathbf{n} \quad (2.3.25)$$

où $\mathbf{\Pi}$ désigne la force de solvation et p_b la pression totale du bulk.

2.3.4 Application aux géométries sphérique et ellipsoïdale

• Cas d'un ellipsoïde

Considérons un ellipsoïde de demi-axes (a, b, c)

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (2.3.26)$$

en utilisant comme paramétrage de sa surface

$$\mathbf{X} = \begin{cases} x &= a \sin \theta_S \cos \varphi_S & 0 \leq \theta_S \leq \pi \\ y &= b \sin \theta_S \sin \varphi_S & 0 \leq \varphi_S < 2\pi \\ z &= c \cos \theta_S \end{cases} \quad (2.3.27)$$

Il vient

$$s^2 = (x - a \sin \theta_S \cos \varphi_S)^2 + (y - b \sin \theta_S \sin \varphi_S)^2 + (z - c \cos \theta_S)^2 \quad (2.3.28)$$

où $(x \ y \ z)$ est un point du volume fluide V et donc

$$\nabla s^2 = 2 \begin{pmatrix} x - a \sin \theta_S \cos \varphi_S \\ y - b \sin \theta_S \sin \varphi_S \\ z - c \cos \theta_S \end{pmatrix} \quad (2.3.29)$$

Finalement, on obtient

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{f \rightarrow s}(\theta_S, \varphi_S) &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i(s) \, dV \\ &= \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} \begin{pmatrix} x - a \sin \theta_S \cos \varphi_S \\ y - b \sin \theta_S \sin \varphi_S \\ z - c \cos \theta_S \end{pmatrix} \, dx \, dy \, dz \end{aligned} \quad (2.3.30)$$

où, si l'on utilise le potentiel de Lennard-Jones (12-6) donné par l'équation (2.2.68),

$$\frac{v'_i(s)}{s} = \frac{4\epsilon_{si}\rho_s\Delta}{\sigma_{si}^2} \left[-12 \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^{14} + 6 \left(\frac{\sigma_{si}}{s} \right)^8 \right] \quad (2.3.31)$$

Une fois connue la distribution des densités moléculaires, la force de solvation peut être calculée en chaque point de la surface de l'ellipsoïde.

• **Cas des oblates et des prolates**

Dans ce paragraphe, on se limite à des ellipsoïdes de révolution oblates (l'axe de rotation est le petit axe) ou prolates (l'axe de révolution est le grand axe), en prenant Oz comme axe de révolution avec $a = b \equiv a$ et $c \equiv b$. Ils obéissent à l'équation

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1 \quad (2.3.32)$$

La paramétrisation des ellipsoïdes devient

$$\mathbf{X} = \begin{cases} x = a \sin \theta_S \cos \varphi_S & 0 \leq \theta_S \leq \pi \\ y = a \sin \theta_S \sin \varphi_S & 0 \leq \varphi_S < 2\pi \\ z = b \cos \theta_S \end{cases} \quad (2.3.33)$$

Les sections de l'ellipsoïde par des plans parallèles à Oxy sont des cercles. Deux vecteurs du plan tangent à la surface sont donnés par

$$\mathbf{X}_{\theta_S} = \begin{pmatrix} a \cos \theta_S \cos \varphi_S \\ a \cos \theta_S \sin \varphi_S \\ -b \sin \theta_S \end{pmatrix} \quad \mathbf{X}_{\varphi_S} = \begin{pmatrix} -a \sin \theta_S \sin \varphi_S \\ a \sin \theta_S \cos \varphi_S \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.34)$$

et le vecteur normal unitaire extérieur à l'ellipsoïde est donné par

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{X}_{\theta_S} \wedge \mathbf{X}_{\varphi_S}}{\|\mathbf{X}_{\theta_S} \wedge \mathbf{X}_{\varphi_S}\|} = \frac{1}{\sqrt{a^2 \cos^2 \theta_S + b^2 \sin^2 \theta_S}} \begin{pmatrix} b \sin \theta_S \cos \varphi_S \\ b \sin \theta_S \sin \varphi_S \\ a \cos \theta_S \end{pmatrix} \quad (2.3.35)$$

L'invariance en φ_S peut être utilisée en posant $\varphi_S = 0$ ($y = 0$) (on considère l'ellipse du plan xOz) :

$$\mathbf{f}_{f \rightarrow s}(\theta_S, \varphi_S = 0) = \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i(s) dV \quad (2.3.36)$$

$$= \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} \begin{pmatrix} x - a \sin \theta_S \\ y \\ z - b \cos \theta_S \end{pmatrix} dx dy dz \quad (2.3.37)$$

$$s^2 = (x - a \sin \theta_S)^2 + y^2 + (z - b \cos \theta_S)^2 \quad (2.3.38)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} & \mathbf{f}_{f \rightarrow s}(\theta_S, \varphi_S = 0) \cdot \mathbf{n} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} [(x - a \sin \theta_S)b \sin \theta_S + (z - b \cos \theta_S)a \cos \theta_S] dV}{\sqrt{a^2 \cos^2 \theta_S + b^2 \sin^2 \theta_S}} \end{aligned} \quad (2.3.39)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} (bx \sin \theta_S + az \cos \theta_S - ab) dV}{\sqrt{a^2 \cos^2 \theta_S + b^2 \sin^2 \theta_S}}$$

• Cas d'une sphère

Le cas sphérique est le cas d'un oblate ou d'un prolate pour lesquels $a = b = R$. Comme la force de solvation se réduit à une pression uniforme sur toute la surface du pore, on a seulement besoin d'utiliser l'équation (2.3.39) en un point particulier que l'on choisit par simplicité être le point $\theta_S = 0$:

$$f_{f \rightarrow s} = - \sum_{i=1}^{\nu} \int_V \rho_i(\mathbf{r}) \frac{v'_i(s)}{s} (R - z) dV \quad (2.3.40)$$

avec $s = \sqrt{r^2 - 2rR \cos \theta + R^2}$.

En notant que $z = r \cos \theta$ et $dV = d\mathbf{r} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$, en utilisant l'équation (2.2.72) pour $v_i(s)$, on a

$$\begin{aligned} f_{f \rightarrow s} &= -2\pi \sum_{i=1}^{\nu} \int_0^R r^2 \rho_i(r) dr \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta (R - r \cos \theta) \frac{v'_i(s)}{s} \\ &= -\frac{2\epsilon_{si} N_C}{R^2} \sum_{i=1}^{\nu} \int_0^R r^2 \rho_i(r) dr \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta (R - r \cos \theta) \frac{w'_i(s)}{s} \\ &= -\frac{2\epsilon_{si} N_C}{R^2} \sum_{i=1}^{\nu} \int_0^R r^2 \rho_i(r) dr \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \frac{\partial s}{\partial R} s \frac{w'_i(s)}{s} \\ &= -\frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^{\nu} \int_0^R r^2 \rho_i(r) dr \left[2\epsilon_{si} N_C \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta w'_i(s) \frac{\partial s}{\partial R} \right] \end{aligned} \quad (2.3.41)$$

La dérivation doit être effectuée à nombre de molécules de carbone fixé. Le potentiel extérieur dans le cas d'une sphère de rayon R est donné par la relation (2.2.77). Sa dérivée par rapport au rayon de la cavité R est alors donnée par

$$\frac{\partial V_i^{ext}(r; R)}{\partial R} = 2\epsilon_{si} N_C \sum_{i=1}^{\nu} \int_{\theta_S=0}^{\pi} \sin \theta_S d\theta_S w'_i(s) \frac{\partial s}{\partial R} \quad (2.3.42)$$

En introduisant l'expression (2.3.42) dans la relation (2.3.41), la pression $f_{f \rightarrow s}$ s'écrit finalement

$$f_{f \rightarrow s} = -\frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^{\nu} \int_0^R r^2 \rho_i(r) dr \frac{\partial V_i^{ext}(r; R)}{\partial R} \quad (2.3.43)$$

où $\frac{\partial V_i^{ext}(r; R)}{\partial R}$ est calculé ci-dessous :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_i^{ext}(r; R)}{\partial R} &= \frac{\epsilon_{si} N_C \sigma_{si}^{12}}{5rR^2} \left[\frac{-11R + r}{(R - r)^{11}} + \frac{11R + r}{(R + r)^{11}} \right] \\ &+ \frac{\epsilon_{si} N_C \sigma_{si}^6}{2rR^2} \left[\frac{-(5R + r)}{(R + r)^5} + \frac{5R - r}{(R - r)^5} \right] \end{aligned} \quad (2.3.44)$$

2.4 Méthode numérique

2.4.1 Discrétisation

L'objectif est de résoudre numériquement les équations du modèle DFT-FMT pour une géométrie 3D quelconque. Pour le réaliser, on utilise une discrétisation de type "Voxel" du domaine et des transformations de Fourier afin de calculer les convolutions.

Dans notre problème, on souhaite calculer la densité de chacune des espèces de gaz dans les nanopores. La forme des pores peut être très compliquée et a priori quelconque. Il sera donc impossible de réaliser des calculs purement analytiques. Si nous pouvons capturer la forme de ces pores par des images, nous pourrions calculer la distribution des densités des différentes composantes du gaz par une approximation numérique. Dans le cadre de cette thèse, nous choisissons d'étudier des cavités soit sphériques soit ellipsoïdales. La forme de la cavité va être décrite par la méthode "Voxel". On crée un grand cube de taille légèrement supérieure à la plus grande dimension de la cavité. Ce cube est ensuite divisé en N^3 petits cubes ou voxels comme indiqué sur la figure 2.3. Si un petit cube est à l'intérieur de

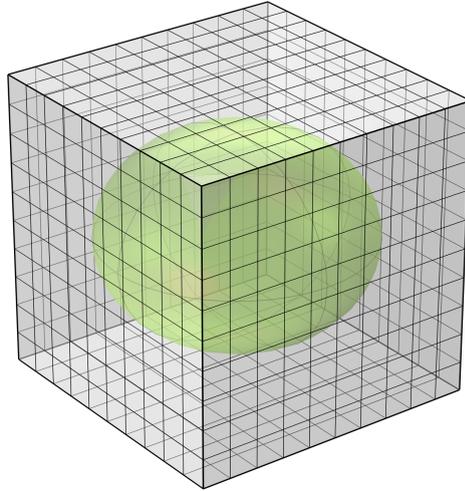


FIGURE 2.3 – Définition la cavité par des voxels.

l'ellipsoïde, il lui est assigné la valeur 1 (en vert sur la figure 2.3). Sinon, il lui est assigné la valeur 0 (en gris sur la figure). Si les petits cubes sont divisés assez finement, on obtiendra une bonne approximation de la forme de la cavité.

2.4.2 Transformation de Fourier

L'équation (2.2.46) comporte des convolutions. Pour les calculer, on peut utiliser la fonction *conv* dans le programme MATLAB mais cela devient vite très coûteux en temps de calcul surtout pour des calculs 3D. Une manière de résoudre ce problème est d'utiliser la transformation de Fourier en espace qui transforme les convolutions dans l'espace réel en produits simples dans l'espace de Fourier selon le théorème suivant :

$$f \otimes g = (\widehat{f \widehat{g}})^{-1} \quad (2.4.1)$$

où \otimes désigne la convolution, \widehat{f} désigne la transformée de Fourier de la fonction f et \widehat{f}^{-1} sa transformée de Fourier inverse.

MATLAB fournit un outil très pratique qui est la transformation de Fourier rapide *fft* (FFT = Fast Fourier Transform) pour la transformation directe et *ifft* pour la transformée de Fourier inverse. Afin d'économiser du temps de calcul, on peut calculer directement de manière analytique les transformées de Fourier de fonctions pas trop compliquées comme les fonctions poids.

La transformation de Fourier $\widehat{V}(\mathbf{k})$ dans l'espace à trois dimensions d'une fonction $V(\mathbf{r})$

et sa transformation inverse sont définies par :

$$\widehat{V}(\mathbf{k}) = \iiint V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4.2)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \widehat{V}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (2.4.3)$$

Si la fonction $V(\mathbf{r})$ ne dépend que du rayon $r = |\mathbf{r}|$, sa transformation de Fourier dépend uniquement de $k = |\mathbf{k}|$

$$\widehat{V}(k) = 4\pi \int_0^\infty V(r) \frac{r \sin(kr)}{k} dr \quad (2.4.4)$$

En particulier, la fonction de Heaviside $H(R - r)$ devient :

$$\widehat{H}(R - r) = 4\pi \int_0^R \frac{r \sin(kr)}{r} dr = 4\pi \frac{\sin(kR) - kR \cos(kR)}{k^3} \quad (2.4.5)$$

Les transformées de Fourier des différentes fonctions poids définies par les relations (2.2.1) sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{\omega}_3^i(\mathbf{r}) = 4\pi \frac{\sin(kR_i) - kR_i \cos(kR_i)}{k^3} \\ \widehat{\omega}_2^i(\mathbf{r}) = 4\pi R_i \frac{\sin(kR_i)}{k} \\ \widehat{\omega}_1^i(\mathbf{r}) = \frac{\sin(kR_i)}{k} \\ \widehat{\omega}_0^i(\mathbf{r}) = \frac{\sin(kR_i)}{kR_i} \\ \widehat{\omega}_2^i(\mathbf{r}) = -\nabla \widehat{\omega}_3^i = -i\mathbf{k} \widehat{\omega}_3^i = 4\pi i \frac{kR_i \cos(kR_i) - \sin(kR_i)}{k^3} \mathbf{k} \\ \widehat{\omega}_1^i(\mathbf{r}) = \frac{\widehat{\omega}_2^i(\mathbf{r})}{4\pi R_i} = i \frac{kR_i \cos(kR_i) - \sin(kR_i)}{k^3 R_i} \mathbf{k} \\ \underline{\underline{\widehat{\omega}_m}}(\mathbf{k}) = \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \left(\widehat{\omega}_2(\mathbf{k}) - 3 \frac{\widehat{\omega}_3(\mathbf{r})}{R} \right) \end{array} \right. \quad (2.4.6)$$

La transformée de Fourier $\underline{\underline{\widehat{\omega}_m}}(\mathbf{k})$ de la fonction poids tensorielle donnée par la relation (2.2.65) est démontrée à l'Appendice B. \mathbf{k} est un vecteur dans l'espace Fourier 3D et N est le nombre de points :

$$\mathbf{k} = \begin{cases} (k_x)_m = \frac{2\pi m}{L_x^{max}} & -\frac{N-1}{2} \leq m \leq \frac{N-1}{2} \\ (k_y)_m = \frac{2\pi m}{L_y^{max}} & -\frac{N-1}{2} \leq m \leq \frac{N-1}{2} \\ (k_z)_m = \frac{2\pi m}{L_z^{max}} & -\frac{N-1}{2} \leq m \leq \frac{N-1}{2} \end{cases} \quad (2.4.7)$$

où L_x^{max} , L_y^{max} , L_z^{max} sont les longueurs maximales dans chaque direction de l'espace réel.

Les calculs seront effectués sur le domaine complet, les densités moléculaires étant mises à zéro dans la phase solide. La dérivée de l'énergie libre d'excès par rapport aux densités moléculaires est aussi une convolution, qui peut être calculée dans l'espace de Fourier. Il faut enfin souligner que la précision de cette méthode numérique dépend fortement du nombre de voxels et de la description de la surface solide.

2.4.3 Résolution numérique de l'équation pour les densités moléculaires

Dans l'équation (2.1.9) régissant la répartition spatiale des densités moléculaires, le terme $\delta\mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i\}]/\delta\rho_i(\mathbf{r})$ contient des termes intégraux dépendants des densités moléculaires $\rho_i(\mathbf{r})$. Cette équation doit donc être résolue numériquement. La méthode de Newton-Raphson est une méthode classique mais elle demande le calcul des dérivées. De plus, l'équation (2.1.9) est de la forme $x = f(x)$. C'est la raison pour laquelle on peut simplement utiliser une méthode de point fixe de type Picard. Le calcul est effectué selon le principe $\rho_i^{k+1}(\mathbf{r}) = f(\rho_i^k(\mathbf{r}))$ où k désigne le numéro de l'itération, répété jusqu'au moment où la différence $|\rho_i^{k+1}(\mathbf{r}) - \rho_i^k(\mathbf{r})|$ est inférieure à une valeur de tolérance. Pour améliorer la performance de la convergence, la nouvelle densité $\rho_i^{k+1}(\mathbf{r})$ à l'itération $k + 1$ va être une somme pondérée de $\rho_i^k(\mathbf{r})$ à l'itération k et de $f(\rho_i^k(\mathbf{r}))$ en utilisant un paramètre de relaxation α .

$$\rho_i^{k+1}(\mathbf{r}) = \alpha f(\rho_i^k(\mathbf{r})) + (1 - \alpha)\rho_i^k(\mathbf{r}) \quad (2.4.8)$$

où α appartient à l'intervalle $[0, 1]$. La procédure est nommée itération de Krasnoselskij [12]. Les premières itérations sont effectuées avec une valeur faible de α afin d'éviter une divergence. Puis, pour accélérer la vitesse de convergence, on peut augmenter la valeur de α [84]. Cette méthode dépend fortement de la densité initiale imposée $\rho_i^0(\mathbf{r})$ pour démarrer les itérations. De manière simple, on va choisir ici $\rho_i^0(\mathbf{r}) = \rho_i^b$ pour tous les calculs.

Pour des densités de bulk du gaz i ($1 \leq i \leq \nu$) données ρ_i^b , la solution $\rho_i(\mathbf{r})$ est cherchée par l'algorithme suivant :

- Initialisation $\rho_i^0(\mathbf{r}) = \rho_i^b$
- À l'itération $k + 1$, on connaît $\rho_i^k(\mathbf{r})$
- Calcul des fonctions densités moyennes scalaires et vectorielles $n_\alpha^{k+1}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^k(\mathbf{r}) \otimes \omega_\alpha^i$ à l'aide de la transformée de Fourier
- Calcul des dérivées de la fonction d'énergie libre réduite $\frac{\partial\Phi^{k+1}}{\partial n_\alpha}$
- Calcul des termes $\sum_{\alpha=0}^3 \frac{\partial\Phi^{k+1}}{\partial n_\alpha} \otimes \omega_\alpha^i$ et $\sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial\Phi^{k+1}}{\partial \mathbf{n}_\alpha} \otimes \omega_\alpha^i$ en utilisant la transformée de Fourier
- Trouver la fonction $f(\rho_i^k(\mathbf{r}))$ selon l'équation (2.1.9)
- Calcul de la nouvelle densité $\rho_i^{k+1}(\mathbf{r})$ selon l'équation (2.4.8)
- Réitérer le calcul jusqu'à ce que l'erreur maximale de $|\rho_i^{k+1}(\mathbf{r}) - \rho_i^k(\mathbf{r})|$ soit inférieure au critère de convergence.

Pour des géométries simples comme la fente ou la sphère, l'équation (2.1.9) qui doit être résolue dans l'espace 3D peut être ramenée à une équation dans un espace 1D. La densité $\rho_i(\mathbf{r})$ est une fonction du rayon $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ dans le cas sphérique. Pour la fente, comme la longueur et la largeur sont considérées infinies, les densités moléculaires ne varient que suivant la direction de l'épaisseur. Cette transformation de la convolution pour la cavité sphérique est détaillée dans l'Appendice A.

2.5 Validation du modèle

Tout d'abord, il faut vérifier l'exactitude du modèle en le comparant avec des résultats existants de la littérature.

2.5.1 Cas des sphères dures

Un gaz

La comparaison est faite avec des simulations numériques de la littérature utilisant la méthode de Monte Carlo pour étudier les propriétés d'équilibre d'un fluide de densité de bulk fixée.

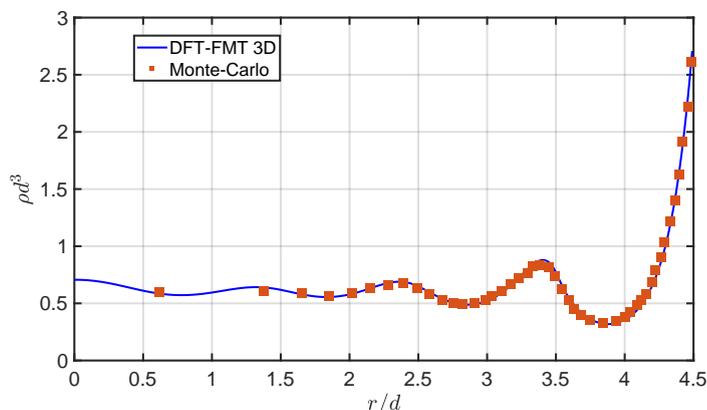


FIGURE 2.4 – Densité moléculaire dans une cavité sphérique de rayon R_{cav} pour un rapport rayon de cavité sur diamètre d de molécule $R_{cav}/d = 5$ et un nombre de molécules fixé $N = 277$ calculé selon la formule 2.5.1. Les résultats de la FMT sont comparés avec ceux de la simulation Monte Carlo présentée dans [48].

La figure 2.4 représente la distribution de densité moléculaire $\rho(r)$ d'un fluide de sphères dures de diamètre d contenu dans une cavité sphérique de rayon R_{cav} calculée par la version de Rosenfeld de la FMT (courbe bleue). Cette densité est bien sûr nulle dans la zone d'exclusion radiale externe d'épaisseur $d/2$. Elle est comparée avec la simulation de Monte Carlo (carrés rouges) de Kim et al. [48]. La comparaison entre les deux méthodes est très satisfaisante. Le calcul [48] est effectué dans l'ensemble canonique avec un nombre N de molécules fixé

$$N = \int_0^{R_{cav}-d/2} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.5.1)$$

alors que dans l'approche de la FMT le potentiel chimique est fixé en équilibre avec une densité du bulk fixée. Pour pouvoir comparer nos résultats avec les résultats de Kim et al [48], il est nécessaire de trouver par interpolation la densité du bulk correspondant au nombre N de molécules imposé.

Afin d'affirmer l'efficacité de ce modèle, d'autres géométries sont testées comme le pore cylindrique de la figure 2.5. Dans le pore cylindrique, la longueur du cylindre est supposée beaucoup plus grande que le rayon du pore. On peut alors négliger l'effet de la longueur dans les calculs. Comme la distribution des molécules est uniforme dans la direction longitudinale du pore, la densité adimensionnée ρd^3 est représentée en fonction de la distance à la ligne de centre. Elle est nulle dans la zone d'exclusion radiale externe. La précision du modèle FMT 3D est encore très bonne par rapport aux simulations de Monte Carlo.

Mélange de deux gaz

Dans la partie précédente, on a abordé le profil de densité dans le cas d'un seul gaz et vu l'efficacité du modèle FMT. Dans cette partie, un gaz supplémentaire va être ajouté

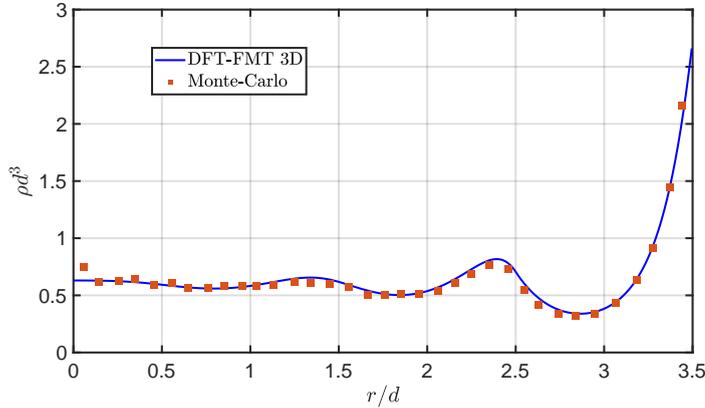


FIGURE 2.5 – Densité moléculaire dans une cavité cylindrique circulaire de rayon $R_{cav} = 4d$ avec $\rho_b d^3 = 0.6$. Les résultats de la FMT sont comparés avec des simulations de Monte Carlo présentées dans [17].

possédant un diamètre moléculaire différent du premier gaz. Si on réalise les calculs par une méthode semi-analytique pour ce problème [84, 54, 53, 50], il est nécessaire que le rapport des diamètres des molécules des deux gaz soit un nombre entier ou une fraction avec un numérateur et un dénominateur qui sont de petits nombres. En revanche, si l'on effectue directement les calculs par Fourier dans l'espace 3D, cette difficulté n'existe plus. Dans notre programme, toutes les longueurs sont adimensionnées par le diamètre des petites sphères dures et toutes les densités sont adimensionnées par le cube de ce diamètre.

La figure 2.6 montre la distribution dans un pore sphérique de deux gaz confinés s et b (comme *small* et *big*) avec deux diamètres moléculaires différents ($d_b/d_s = 1.5$) et deux nombres de molécules fixés ($N_s = 23$ et $N_b = 66$) qui sont calculés par la formule

$$N_i = \int_0^{R_{cav}-d_i/2} \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad i \in \{s, b\} \quad (2.5.2)$$

Le bulk choisi selon les données fournies dans la référence [48] a une compacité totale $n_3^b = \pi(\rho_s^b d_s^3 + \rho_b^b d_b^3)/6 = 0.293$.

La courbe la plus haute correspond à la densité des grandes sphères dures $\rho_b^b d_b^3$ tandis que la courbe la plus basse correspond à la densité des petites sphères dures $\rho_s^b d_s^3$. Les résultats de la méthode FMT sont bien en accord avec les simulations de Monte Carlo.

2.5.2 Cas des fluides de Lennard-Jones

Dans la partie précédente, notre méthode a été comparée avec des simulations de Monte Carlo pour le cas de sphères dures confinées dans un pore cylindrique ou sphérique. Dans cette partie, on va calculer la distribution des fluides de Lennard-Jones entre deux plaques parallèles (fente) quand toutes les interactions moléculaires fluide-fluide et solide-fluide sont prises en compte.

Les calculs sont effectués pour mélange argon-krypton confiné dans une fente de largeur $H = 5\sigma_{Ar}$ à la température satisfaisant $T^* = k_B T / \epsilon_{Ar-Ar} = 2$. La densité totale adimensionnée du bulk $\rho_b \sigma_{Ar}^3$ est égale à 0.444 avec une fraction molaire d'argon $\rho_{Ar} / (\rho_{Ar} + \rho_{Kr}) = 0.262$. Notons que les paramètres sont adimensionnés par le diamètre de Lennard-Jones de l'argon plutôt que par son diamètre de sphère dure. C'est la raison pour laquelle on utilise la relation $d_{Ar} / \sigma_{Ar} = (\alpha_1 T^* + \alpha_3) / (\alpha_2 T^* + 1)$ proposée par Lu et

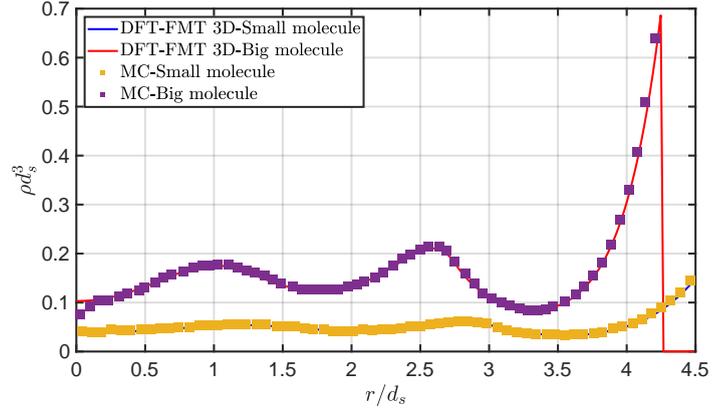


FIGURE 2.6 – Densités moléculaires dans une cavité sphérique de rayon $R_{cav} = 5d$: $N_s = 23$ et $N_b = 66$; rapport $d_b/d_s = 1.5$. La figure compare les résultats entre la méthode FMT à trois dimensions utilisant la méthode DFT-FMT 3D et la méthode de Monte Carlo présentée dans [48].

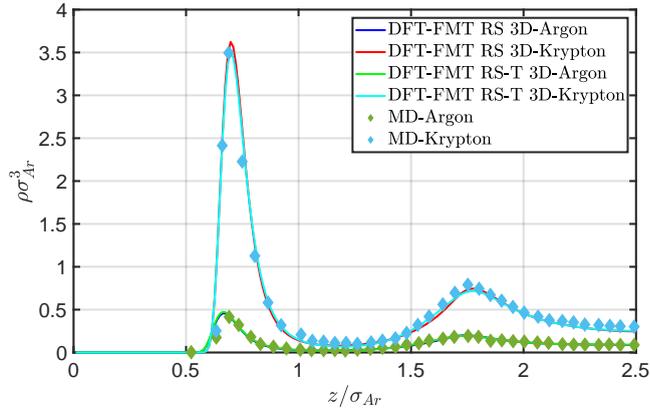


FIGURE 2.7 – Densités moléculaires dans une fente de longueur $H = 5\sigma_{Ar}$ pour un mélange d'argon et de krypton à la température satisfaisant $T^* = k_B T / \epsilon_{Ar-Ar} = 2$. La figure compare les résultats entre la méthode DFT-FMT 3D discrétisée par des voxels et la méthode de la dynamique moléculaire présentée dans [96].

al. [63] où $\alpha_1 = 0.3837$, $\alpha_2 = 0.4293$ et $\alpha_3 = 1.068$ donné dans [105]. La discussion de cette relation est aussi abordée dans le travail de Kierlik et Rosinberg [47]. Afin d’avoir une comparaison raisonnable, le potentiel extérieur est pris de la forme d’un potentiel de Lennard-Jones 9-3 selon [96] :

$$V_i^{ext}(x, y, z) = V_i^{ext}(z) = \frac{3^{1.5}\epsilon_{si}}{2} \left[\left(\frac{\sigma_{si}}{z}\right)^9 - \left(\frac{\sigma_{si}}{z}\right)^3 \right] \quad (2.5.3)$$

Ce potentiel prend les valeurs suivantes :

Paramètre	Unité	Ar	Kr
σ_{ii}	m	3.405×10^{-10}	3.63×10^{-10}
ϵ_{ii}/k_B	K	119.8	163.1
σ_{si}/σ_{Ar}		0.5621	0.588
$\epsilon_{si}/\epsilon_{Ar}$		9.2367	12.1744

TABLE 2.1 – Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour le mélange argon-krypton.

Comme attendu, la figure 2.7 montre un bon accord entre la méthode DFT-FMT 3D discrétisée par des voxels et les résultats donnés par la dynamique moléculaire (MD) pour le mélange des deux gaz argon et krypton. Même au voisinage de la paroi où il y a simultanément une interaction attractive-répulsive, le modèle de Rosenfeld avec ajout du terme tensoriel (symbolisé par “RS-T”) adhère mieux au pic correspondant au maximum que la version originale. Cela prouve encore la capacité de notre modèle qui peut résoudre aussi bien des géométries fermées que des géométries ouvertes telles que la fente (slit-pore).

2.6 Effet de la géométrie sur la force de solvation

Cette partie vise à étudier l’effet de la géométrie des nanopores sur la force de solvation Π , en particulier d’examiner la variation de Π relativement à la forme et à la taille des pores. Les géométries choisies sont la fente et la cavité sphérique pour lesquelles le problème 3D peut être ramené à un problème 1D. Les calculs sont effectués dans le cas d’un seul gaz de type Lennard-Jones : CO_2 ou N_2 . Les paramètres pour CO_2 sont donnés dans la table 2.2 tandis que ceux pour N_2 sont pris dans l’article de Balzer et al. [6].

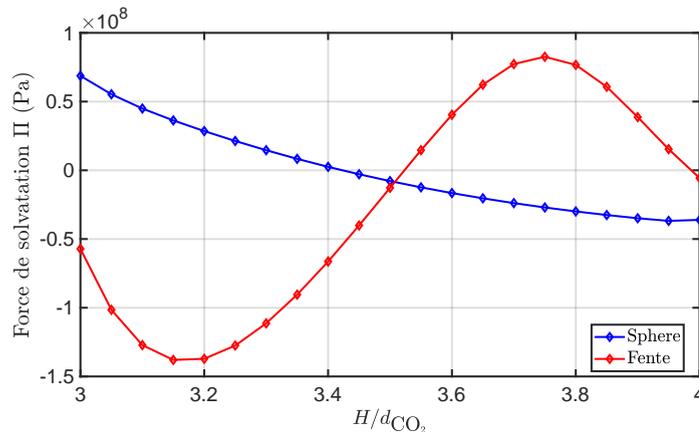


FIGURE 2.8 – Force de solvation en fonction du diamètre d’un pore sphérique ou de la largeur d’une fente dénommés H dans le cas de CO_2 avec $\rho_{\text{CO}_2} d_{\text{CO}_2}^3 = 0.2$.

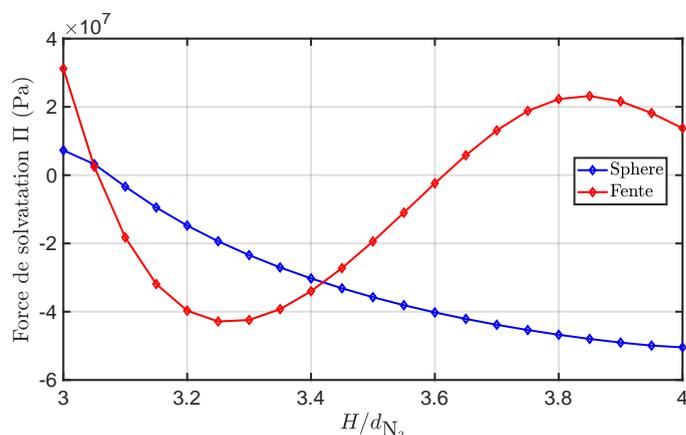


FIGURE 2.9 – Force de solvation en fonction du diamètre d’un pore sphérique ou de la largeur d’une fente dénommés H dans le cas de N_2 avec $\rho_{N_2} d_{N_2}^3 = 0.4$.

Les figures 2.8 et 2.9 indiquent la variation de la force de solvation Π en fonction du paramètre H qui est le diamètre du pore sphérique ou l’épaisseur entre les deux plaques parallèles d’une fente en considérant une densité de bulk constante pour CO_2 ou N_2 . Dans les deux cas, on s’aperçoit que la force de solvation est très sensible à la taille du pore. Elle peut varier d’une valeur positive correspondant à une pression sur la paroi solide du pore à une valeur négative correspondant au contraire à une traction sur la paroi du pore. Pour le pore sphérique, la force Π varie de manière monotone. En revanche, la fente conduit à des oscillations de Π pour les deux gaz. Cette différence de comportement de la force de solvation entre les deux types de géométrie est un résultat de calcul d’interprétation difficile. Les deux cas sont réalisés par un calcul unidimensionnel mais le pore sphérique est totalement fermé tandis que la fente est ouverte en ayant seulement défini la distance entre les deux plaques. L’effet de paroi dû aux autres directions est donc négligé. Ce comportement non trivial de la fente est abordé et discuté dans la littérature [39, 45].

2.7 Application aux réservoirs de gaz de charbon

Dans cette section, notre modèle est appliqué au cas d’un réservoir de gaz de charbon (Coalbed Methane) (voir figure 2.10). Le réservoir est caractérisé par deux niveaux de porosité : nanopores et cleats saturés par un mélange CH_4 - CO_2 . La formation géologique est formée d’une matrice solide de charbon contenant des nanopores qui jouent le rôle de sites de stockage en adsorbant les deux gaz. Cette matrice est parcourue par un réseau de cleats ayant une perméabilité assez élevée. On va reconstruire numériquement les isothermes d’adsorption dans les nanopores des deux gaz avec les paramètres thermodynamiques pour le CH_4 et le CO_2 donnés dans la table 2.2. La caractérisation de ces paramètres sera présentée en détail au chapitre 3. Selon cette table, on observe que le potentiel intermoléculaire de CO_2 - CO_2 est 1.5 fois plus grand que celui de CH_4 - CH_4 . En appliquant la formule (2.2.72), le potentiel extérieur exercé par les molécules solides sur les molécules de CO_2 sera évidemment plus grand que celui sur les molécules CH_4 . Le calcul pour le CBM est effectué avec des densités faibles des gaz. C’est la raison pour laquelle la version originale de Rosenfeld est choisie. L’objectif essentiel est de comprendre l’adsorption différente des deux gaz.

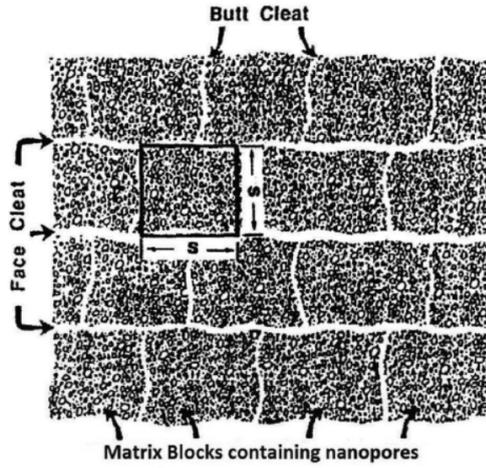


FIGURE 2.10 – Structure générale d'un réservoir de gaz de charbon (Harpalani et Chen, 1997) [40].

Paramètre	Unité	CH ₄	CO ₂
σ_s	m	3.4×10^{-10}	3.4×10^{-10}
ϵ_{si}/k_B	K	64	83
Δ	m	3.6×10^{-10}	3.6×10^{-10}
ρ_s	m ⁻³	114×10^{27}	114×10^{27}
ϵ_{ii}/k_B	K	148	246
σ_{ii}	m	3.75×10^{-10}	3.95×10^{-10}
T	K	333	333
d	m	3.53×10^{-10}	3.83×10^{-10}

TABLE 2.2 – Paramètres des potentiels de Lennard-Jones.

2.7.1 Cavité sphérique

Dans une cavité sphérique de diamètre $D = 4 d_{\text{CH}_4}$, nous imposons les densités de bulk pour le méthane et le dioxyde de carbone : $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$. La température est fixée à $T = 333 \text{ K}$. Selon la table 2.2, on a $d_{\text{CH}_4} = 3.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ et $d_{\text{CO}_2} = 3.83 \times 10^{-10} \text{ m}$. Il existe une petite différence de diamètre entre les deux gaz. Toutes les longueurs sont adimensionnées par le diamètre de la molécule de méthane d_{CH_4} et toutes les densités sont adimensionnées par $d_{\text{CH}_4}^3$.

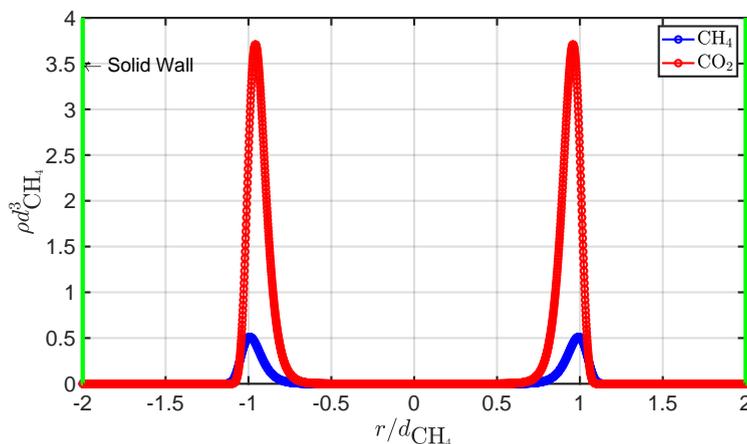


FIGURE 2.11 – Densités moléculaires pour CH_4 et CO_2 confinés dans un pore sphérique.

Sur la figure 2.11, on peut observer la domination de CO_2 en comparaison de CH_4 . La raison vient de ce que le dioxyde de carbone CO_2 a un potentiel d'adsorption plus de 1.5 fois plus grand que celui du méthane CH_4 . C'est pourquoi, quand CO_2 apparaît dans la cavité, il provoque une réduction de la densité de CH_4 . CO_2 a tendance à occuper tout l'espace disponible libérant ainsi le CH_4 . L'augmentation du CO_2 revient à diminuer l'adsorption du CH_4 . Proche de la paroi du solide (mais pas au contact), la densité des gaz passe par un maximum correspondant au maximum de la force attractive entre les molécules du solide et les molécules du fluide. Si l'on se rapproche encore plus de la paroi, la densité moléculaire est décroissante et tend vers 0. La raison vient de la composante répulsive du potentiel de Lennard-Jones qui éloigne les molécules de gaz de la paroi.

La figure 2.12 montre la dépendance de la force de solvation Π vis-à-vis de la densité de chaque gaz dans le bulk en faisant varier la densité de CO_2 pour une densité fixée de CH_4 . On observe d'abord que cette force est négative. C'est le principe de l'adsorption. Le solide attire les molécules de gaz. Du fait du principe de l'action et de la réaction, la force exercée par le fluide sur le solide est donc une traction. Notons aussi que cette force de solvation Π est en valeur absolue beaucoup plus grande que la pression d'équilibre. Quand la pression du bulk est encore faible, les molécules des gaz ont tendance à occuper la zone attractive du pore. Par conséquent, la force de solvation Π diminue rapidement (augmente rapidement en valeur absolue). Cette tendance se poursuit jusqu'au moment où la zone attractive devient saturée. Ce phénomène correspond au minimum de la courbe quand la paroi solide attire au maximum les molécules de la phase fluide. Puis, les molécules des gaz, faute de place, se situent partiellement dans la zone répulsive. C'est la raison pour laquelle la force de solvation augmente (diminue en valeur absolue) quand la pression du bulk devient plus élevée. Le relâchement de la force attractive à la surface du pore fait que le volume du pore a tendance à augmenter. La force Π joue un rôle capital dans le modèle

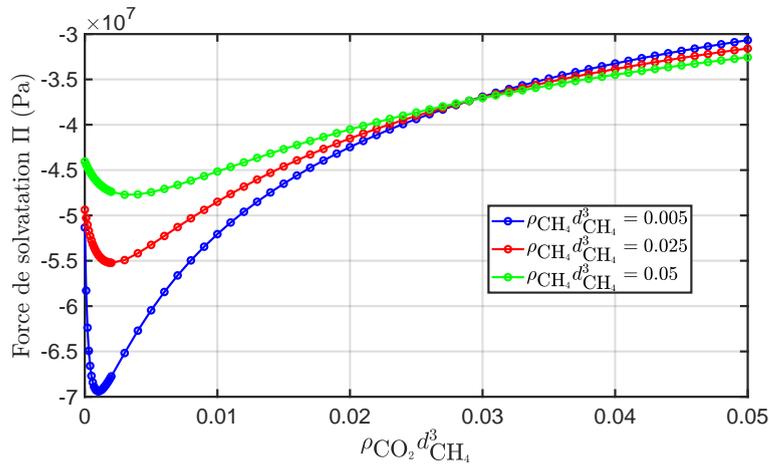


FIGURE 2.12 – Force de solvation en fonction de la densité moléculaire des deux gaz confinés dans un pore sphérique de diamètre $D = 4 d_{\text{CH}_4}$ avec $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.005 ; 0.025 ; 0.05$ et $0 \leq \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 \leq 0.05$.

poromécanique qui sera construit au chapitre 4.

2.7.2 Cavité ellipsoïdale

Les calculs dans une cavité ellipsoïdale (figure 2.13) sont plus difficiles que dans une cavité sphérique parce que la densité des molécules dépend des coordonnées ponctuelles et plus seulement du rayon quand les trois demi-axes $a \geq b \geq c$ sont différents. De plus, il faut déterminer le potentiel extérieur selon l'équation (2.2.69) en chaque point du fluide en intégrant sur tous les éléments de surface du pore.

Pour faciliter cette tâche, on considère le cas d'un oblate qui comporte deux grands axes ayant la même dimension et un petit axe (voir figure 2.13). Les calculs sont effectués avec les données suivantes : $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ et $T = 333 \text{ K}$.

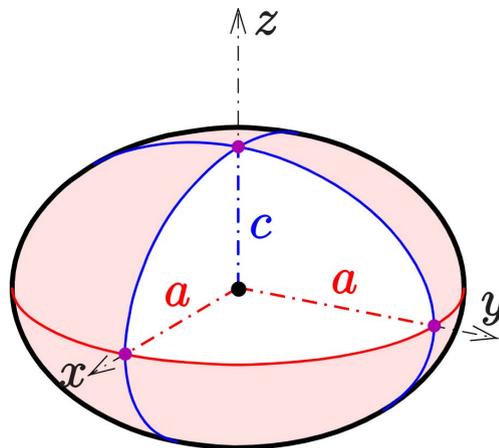


FIGURE 2.13 – Illustration d'une cavité oblate.

La complexité des distributions de densité est aisément perceptible sur les figures. Elles sont très différentes de celles obtenues dans un pore sphérique. Un demi-quart de l'ellipsoïde

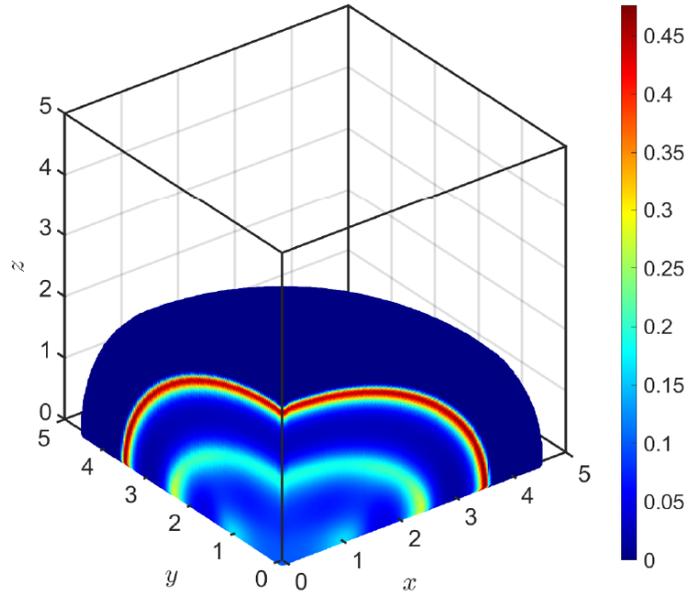


FIGURE 2.14 – Densité de CH_4 en trois dimensions avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

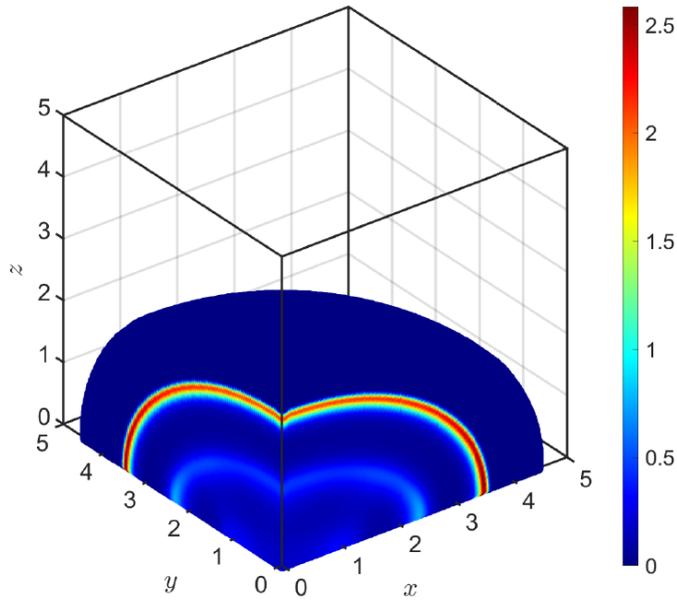


FIGURE 2.15 – Densité moléculaire de CO_2 en trois dimensions avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

est représenté afin d'observer la distribution des gaz dans les deux plans Oyz et Oxz . Les figures 2.14 et 2.15 donnent la densité adimensionnée de chaque gaz pour tous les points dans les trois dimensions. Les figures en une dimension 2.16 et 2.17 donnent la densité des deux gaz suivant les deux axes principaux Ox et Oz . Comme le potentiel d'adsorption

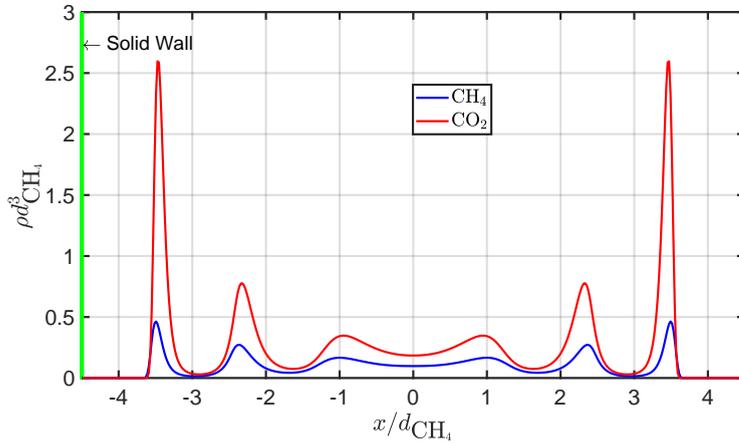


FIGURE 2.16 – Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 selon l'axe Ox avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

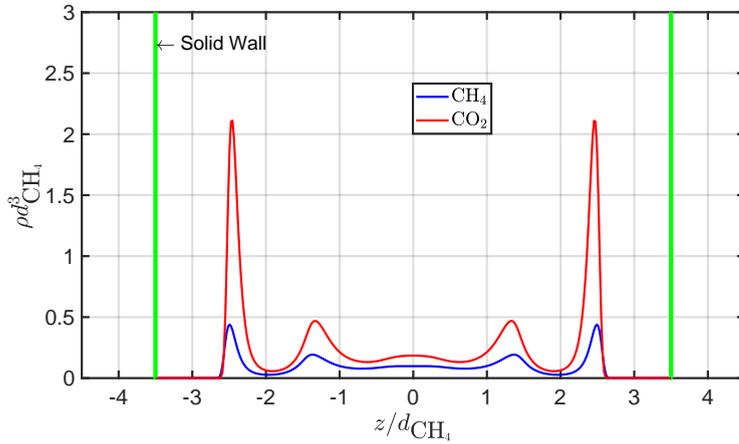


FIGURE 2.17 – Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 selon l'axe Oz avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

est plus élevé, CO_2 a tendance à occuper les sites au voisinage de la paroi. Cependant, les concentrations de CH_4 restent plutôt petites par rapport aux concentrations de CO_2 . Sur la figure 2.16, la densité de CO_2 du premier pic à gauche vaut approximativement 2.5 tandis que celle de CH_4 vaut 0.5. Le rapport entre la densité des deux gaz est donc de l'ordre de 5. Sur la figure 2.17, cette proportion est de l'ordre de 4. Le dioxyde de carbone domine donc presque entièrement l'espace à l'intérieur du pore. L'asymétrie entre les axes provoque une anisotropie de la densité moléculaire du mélange des deux gaz. Pour la densité de CO_2 , le pic le plus élevé appartient à l'axe Ox et est très proche de la paroi. En revanche, les pics les plus hauts pour CH_4 sur les deux axes Ox et Oz ont presque la même valeur.

Dans les études présentées ci-dessus, le potentiel extérieur exercé par le solide sur le fluide est calculé en appliquant l'équation (2.2.69). Cette méthode n'est efficace que pour des géométries paramétrisées par des équations telles que la fente, le cylindre, la sphère ou l'ellipsoïde dont nous connaissons parfaitement la localisation (voire l'équation) des points de la surface. La difficulté du calcul augmente considérablement dans le cas d'une cavité de forme quelconque. Pour résoudre cette difficulté, la surface est alors approchée en utilisant les points au bord du maillage tridimensionnel fourni par les voxels. La construction de la

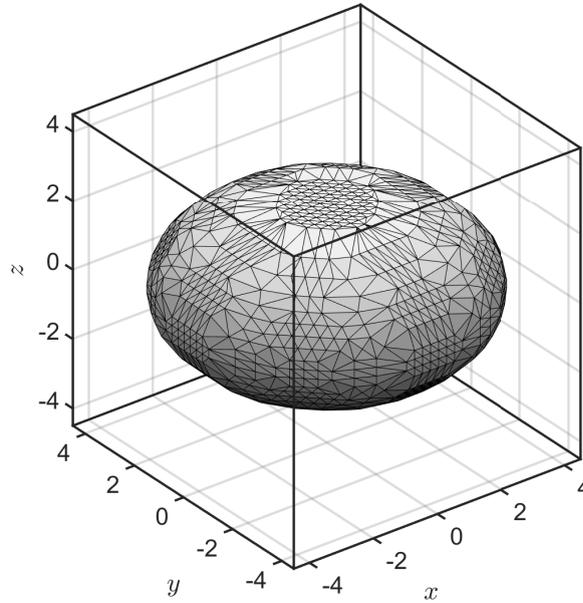


FIGURE 2.18 – Maillage surfacique de la cavité.

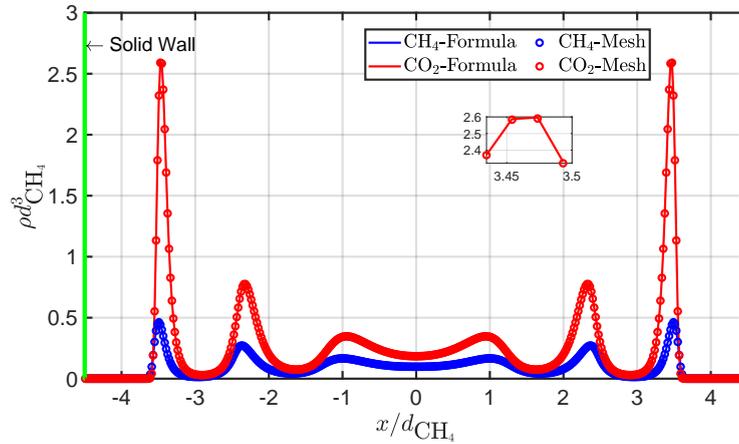


FIGURE 2.19 – Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 dans une cavité oblate selon l'axe Ox avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

surface est établie en utilisant une triangulation de Delaunay implémentée dans MATLAB. Pour vérifier que cette procédure est correcte, nous allons la tester sur l'ellipsoïde représenté sur la figure 2.18. En définissant la surface par les points de bord du maillage, on est capable de calculer le potentiel extérieur (ainsi que la densité de particules de gaz). Les résultats obtenus par cette méthode sont comparés avec les solutions utilisant la formule (2.2.69). On observe sur les deux figures 2.19 et 2.20 que les résultats pour les deux méthodes sont pratiquement identiques aussi bien pour CH_4 que pour CO_2 . Il faut toutefois noter que l'exactitude de l'approximation de la surface par les points au bord du maillage est très dépendante du nombre total de voxels choisis.

Le modèle précédent peut être appliqué au calcul des propriétés thermodynamiques comme l'adsorption d'excès Γ . L'adsorption d'excès du gaz i avec $i = \text{CH}_4$ ou CO_2 est

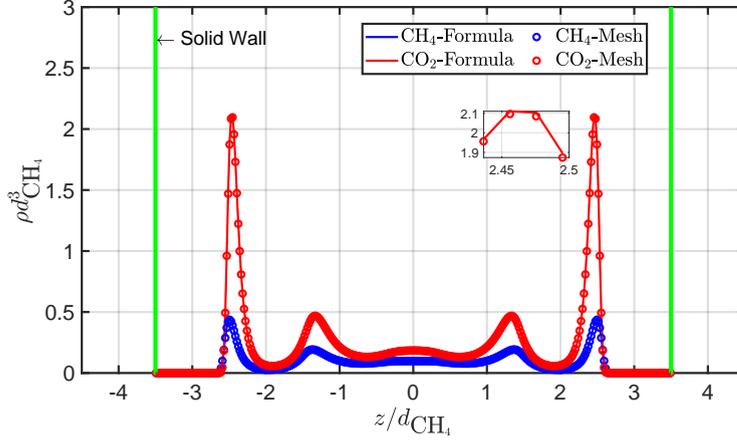


FIGURE 2.20 – Densités moléculaires de CH_4 et CO_2 dans une cavité oblate selon l'axe Oz avec $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$, $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = \rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ à $T = 333 \text{ K}$.

définie par :

$$\Gamma_i = \frac{1}{V_{\text{pore}}} \int_{V_{\text{pore}}} (\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i^b) d\mathbf{r} \quad (2.7.1)$$

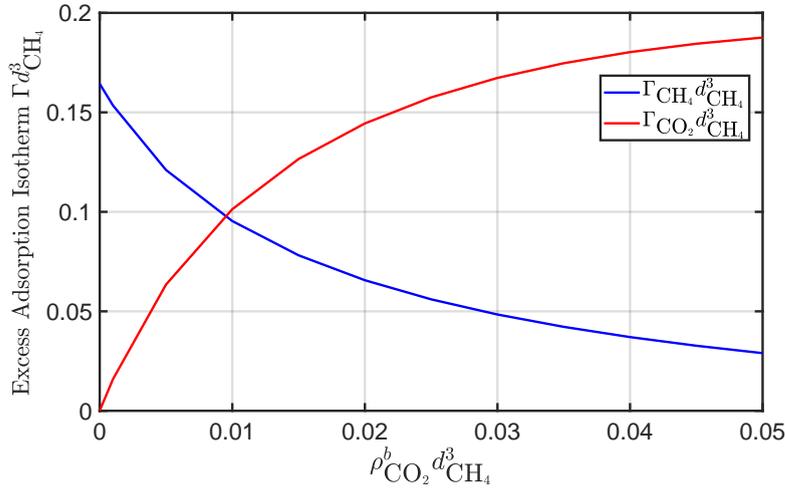


FIGURE 2.21 – Adsorption d'excès isotherme Γ pour $a = b = 4.5 d_{\text{CH}_4}$ et $c = 3.5 d_{\text{CH}_4}$ avec une densité de bulk de CH_4 fixée $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.05$ et une densité de bulk de CO_2 variant de $\rho_{\text{CO}_2}^b d_{\text{CH}_4}^3$ 0.00001 à 0.05.

Sur la figure 2.21, on présente l'adsorption d'excès isotherme des deux gaz en fonction de la densité de bulk de CO_2 pour une densité de bulk de CH_4 fixée. La quantité de CO_2 adsorbée augmente avec ρ_{CO_2} . De plus, ce comportement cause une forte réduction de la concentration de CH_4 dans la cavité en raison du potentiel d'adsorption plus élevé du CO_2 avec le solide qui est ici le carbone.

Enfin, la formule (2.3.30) établie dans la partie précédente nous permet de calculer la force de solvation à la surface de l'ellipsoïde pour les mêmes données. On sait que la force s'exerçant sur la surface n'est plus réductible à une pression (force normale uniforme) quand

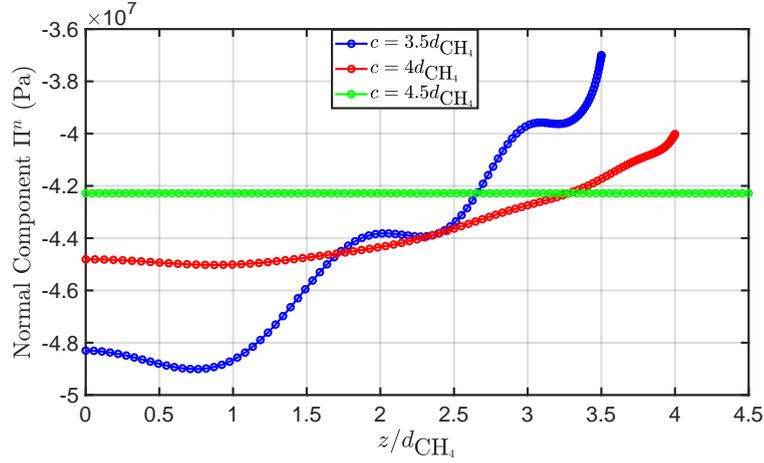


FIGURE 2.22 – Partie normale de la force de solvation pour $a = b = 4.5 d_{CH_4}$ et $c = 3.5 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$, $\rho_{CO_2}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.

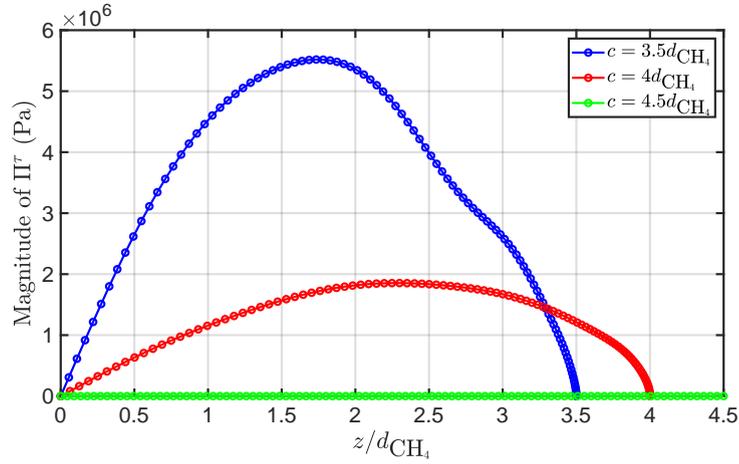


FIGURE 2.23 – Valeurs absolues de la partie tangentielle de la force de solvation pour $a = b = 4.5 d_{CH_4}$ et $c = 3.5 d_{CH_4}$ avec $\rho_{CH_4}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$, $\rho_{CO_2}^b d_{CH_4}^3 = 0.05$ à $T = 333$ K.

les trois axes n'ont pas la même valeur. Grâce à la symétrie par rapport à chaque plan (Ox, Oy) , (Oy, Oz) et (Oz, Ox) , on peut représenter la force uniquement aux positions $x \geq 0$, $y \geq 0$ et $z \geq 0$. En outre, la section perpendiculaire à l'axe z est un disque circulaire. Il suffit donc de tracer la force en fonction de la coordonnée z du petit axe de demi-longueur c . La figure 2.22 représente la composante normale de la force de solvation exercée par le fluide sur la surface de la cavité ellipsoïdale pour trois valeurs de $c = [3.5, 4, 4.5] d_{CH_4}$ tandis que les deux autres demi-axes de même longueur ($a = b = 4.5 d_{CH_4}$) sont fixés. On observe que cette force est attractive (toutes ses valeurs sont négatives), oscille de $z/d_{CH_4} = 0$ à $z/d_{CH_4} = c$ et passe par un maximum à l'extrémité de l'ellipsoïde $z/d_{CH_4} = c$. La force normale est négative et beaucoup plus élevée en valeur absolue que la pression du bulk $p_b = 8.31$ MPa. Pour les petites valeurs de c/a , cette composante varie considérablement en fonction de la position sur la surface, tendant à être uniforme lorsque $c/a \rightarrow 1$. La figure 2.23 montre l'amplitude de la composante tangentielle Π^t en fonction de z . Nous pouvons observer que cette composante tangentielle est beaucoup plus petite que la composante normale et peut donc être négligée dans le calcul de la force de solvation. De plus, pour

une cavité sphérique, la composante tangentielle s'évanouit comme prévu.

2.8 Accélération de méthode par GPU (Graphics Processing Unit)

Un des grands avantages de notre nouvelle méthode est de pouvoir être exécutée sur des processeurs graphiques (GPU ou Graphics Processing Unit) pour accélérer les performances de calcul. Les GPU possèdent plusieurs petits cœurs qui sont plus efficaces que ceux du système CPU (Central Processing Unit). D'autre part, le système GPU a une architecture parallèle qui permet de mettre en œuvre simultanément plusieurs tâches.

MATLAB fournit une boîte à outils puissante pour le calcul sur GPU. On peut transférer des variables de CPU à GPU par la fonction `gpuArray` et les récupérer sur CPU après avoir terminé le calcul par la fonction `gather`.

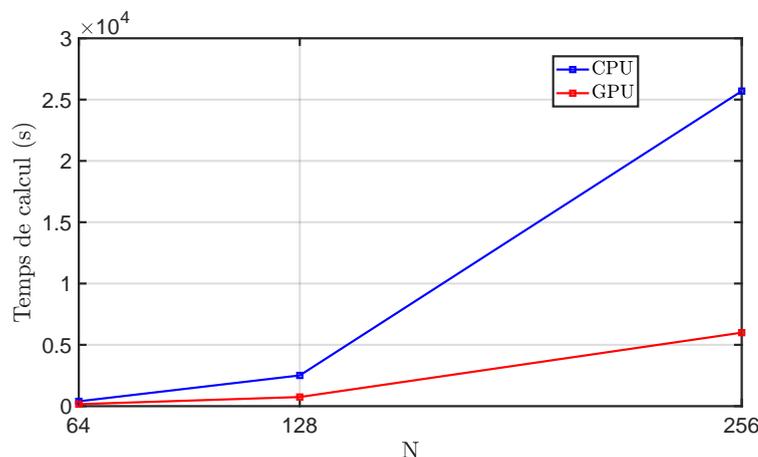


FIGURE 2.24 – Comparaison du temps de calcul par GPU et par CPU avec $D = 5 d_{\text{CH}_4}$ avec $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.1$ pour $N = [64, 128, 256]$.

La comparaison est réalisée sur le centre de calcul EXPLOR de l'Université de Lorraine. Le système CPU utilisé comporte deux processeurs de type Broadwell Intel Xeon E5-2683 v4 (16 cœurs cadencés à 2.10 GHz, soit 32 cœurs par nœuds) tandis que le système GPU utilise deux cartes de NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti (Lien consulté <http://explor-tech.univ-lorraine.fr/fr/materiel/>). La comparaison est effectuée dans le cas $D = 5 d_{\text{CH}_4}$ avec $\rho_{\text{CH}_4}^b d_{\text{CH}_4}^3 = 0.1$ pour $N = [64, 128, 256]$. Il faut rappeler que le milieu (solide + nanopores) est discrétisé en N^3 voxels. La figure 2.24 représente le temps de calcul en fonction de N pour les deux systèmes. La différence de temps de calcul entre les deux méthodes est négligeable quand N est petit. L'écart augmente au fur et à mesure avec N . L'écart le plus important est avec $N = 256$ où le calcul sur GPU est 4 fois plus rapide que celui sur CPU. GPU est manifestement plus performant pour de gros calculs.

2.9 Conclusion

Une nouvelle méthode numérique pour résoudre les équations DFT-FMT appliquées à un mélange fluide de Lennard-Jones dans un nanopore de forme arbitraire a été développée dans ce travail. La discrétisation en voxels et la transformation rapide de Fourier permettent de résoudre efficacement les termes de convolution en utilisant une formule analytique pour

les transformées de Fourier des fonctions poids. Cette méthode a l'énorme avantage de pouvoir calculer les densités de fluide adsorbé pour n'importe quelle structure de pore.

Une fois la distribution des densités de fluide dans le nanopore connue, la force de solvatation, c'est-à-dire la force exercée par les molécules de gaz adsorbées sur la surface solide, peut être calculée à partir d'une nouvelle formulation basée sur deux approches différentes : soit une approche mécanique soit une approche thermodynamique. Une analyse précise du comportement de la force de solvatation a été réalisée dans le cas d'un mélange de CH_4 et de CO_2 adsorbé dans les nanopores d'une veine de charbon où le dioxyde de carbone remplace le méthane lors de la récupération améliorée du gaz de houille (ECBM). Il a été démontré qu'il s'agit d'une force attractive qui dépend des densités de fluide et de la dérivée du potentiel extérieur. Pour des géométries complexes comme un pore ellipsoïdal, la force de solvatation est composée d'une partie normale, qui provoque le gonflement ou le retrait du pore et d'une composante tangentielle qui est beaucoup plus petite que la composante normale.

Chapitre 3

Pression du bulk et équation d'état

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'équation d'état et le potentiel chimique d'un gaz ou d'un mélange de gaz dans un bulk, c'est-à-dire en l'absence de potentiel extérieur. Deux raisons justifient cet exercice. D'abord, nous avons vu au chapitre précédent que le bulk sert d'état de référence pour le gaz. Il est donc important d'avoir une même description avec les mêmes paramètres pour le gaz dans le bulk que pour le gaz dans les nanopores. Ensuite, pour avoir un comportement plus réaliste du gaz, nous avons introduit un potentiel intermoléculaire de type Lennard-Jones qui fait apparaître différents paramètres qu'il s'agit de déterminer à partir de l'équation d'état du bulk.

Un gaz réel se comporte différemment d'un gaz parfait. L'écart entre les deux types de gaz est généralement évalué à l'aide du facteur de compressibilité Z introduit par la relation $p_b V = Z n R T$ où p_b est la pression du gaz réel, V le volume qu'il occupe, n le nombre de moles, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. À l'évidence, pour un gaz parfait $Z = 1$. Les équations d'état à température T fixée seront généralement représentées sous la forme d'une courbe Z en fonction de la pression p_b . Aux faibles valeurs de la pression, la densité moléculaire est faible et les molécules éloignées les unes des autres n'ont pas ou peu d'interaction entre elles. C'est la condition d'application de la théorie du gaz parfait et alors $Z = 1$.

Dans ce chapitre, nous appliquons la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que la théorie fondamentale de la mesure (FMT) pour calculer la pression réelle non seulement d'un gaz pur mais aussi d'un mélange de gaz en prenant en compte l'interaction entre les molécules. L'estimation de cette pression joue un rôle très important pour le problème de transport en milieu poreux. Nous considérons que les molécules sont des sphères dures. Le modèle comprend trois paramètres pour chaque gaz : le diamètre de sphère dure, le diamètre apparaissant dans l'expression du potentiel de Lennard-Jones et le puits minimal de ce potentiel. Ces trois paramètres seront optimisés par rapport à des équations d'état "raisonnables" soit théoriques soit expérimentales. Il faut noter que l'on travaille à des températures éloignées de la température critique surtout pour le méthane.

Différentes équations d'état classiques seront d'abord passées en revue et comparées avec des données expérimentales. Le calcul de la pression d'équilibre en utilisant le concept de la DFT-FMT sera ensuite présenté. Puis, l'optimisation des paramètres du modèle DFT-FMT sera effectuée en ayant préalablement vérifié la sensibilité de ces paramètres sur le calcul de l'équation d'état. Enfin, on discutera d'une méthode de détermination de la pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz réels.

3.1 Équations d'état typiques

La variation de la pression d'un gaz réel en fonction du volume et de la température a toujours été un sujet attirant pour les chercheurs. Il y a cent-cinquante ans, en 1873, Van der Waals (VdW) a proposé dans sa thèse une nouvelle équation d'état [106]. Cette équation plus précise que la loi du gaz parfait prend en compte la taille finie des molécules ainsi que leur interaction attractive. La forme de l'équation de Van der Waals est très simple : deux paramètres empiriques a et b sont introduits sur la base de mesures expérimentales et sont reliés à la pression et à la température critiques. Redlich et Kwong ont formulé une équation plus précise que celle de VdW [78]. Les paramètres a et b sont maintenant définis par des formules explicites dépendant de la pression et de la température critiques. Ils ont aussi montré que le terme attractif dépend de la température. Plus tard, Soave a modifié l'équation de Redlich-Kwong en introduisant le facteur acentrique ω inventé par Pitzer [76]. Ce terme prend en compte la non-sphéricité (centricité) des molécules afin de décrire plus rigoureusement l'interaction intermoléculaire. L'équation de Peng et Robinson en modifiant la formulation du terme attractif fournit un bon accord avec le comportement PVT des gaz [73]. D'autres équations existent décrivant assez correctement la pression des gaz réels comme celle de Patel-Teja-Valderrama [103]. Pour chaque gaz spécifique comme CH_4 ou CO_2 , on peut utiliser des équations semi-empiriques contenant de multiples coefficients basées respectivement sur les résultats expérimentaux de Bender [92] et Span-Wagner [97].

3.1.1 Équation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals [106] s'écrit sous la forme :

$$p_b = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3.1.1)$$

où

- V_m est le volume molaire (m^3/mol),
- a et b sont des coefficients dépendant de la température et de la pression critiques du gaz considéré.

Par rapport à la loi du gaz parfait, Van der Waals a introduit le paramètre b qui représente le volume occupé par les molécules et le paramètre a qui traduit l'interaction attractive entre les molécules. Ces paramètres sont obtenus à partir des données expérimentales et sont reliés à la température et à la pression critiques.

3.1.2 Équation de Soave-Redlich-Kwong

L'équation de Soave-Redlich-Kwong [95] est une version avancée de celle introduite par Redlich-Kwong [78]. Elle propose que le coefficient a de VdW ne dépende pas seulement des propriétés critiques mais aussi de la température considérée. Ce coefficient est modifié par l'ajout d'un paramètre supplémentaire pour décrire plus exactement l'interaction attractive entre les molécules. De plus, le coefficient a dépend maintenant du facteur acentrique ω introduit par Pitzer [76]. Ce facteur prend en compte l'effet des molécules complexes non sphériques quand la force intermoléculaire résulte de la somme de l'interaction entre l'ensemble des atomes au lieu de se limiter à une interaction entre les centres des molécules.

$$p_b = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (3.1.2)$$

où

- $a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$

avec $\alpha(T) = (1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2$ et $T_r = \frac{T}{T_c}$,

- $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$,

où P_c est la pression critique et T_r est défini comme le rapport entre la température T considérée et la température critique T_c .

3.1.3 Équation de Peng-Robinson

Basée sur la simplicité d'une équation d'état à deux constantes, Peng et Robinson ont proposé une modification de l'équation d'état en faisant dépendre le terme attractif du volume molaire V_m [73].

$$p_b = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 - 2bV_m - b^2} \quad (3.1.3)$$

où les paramètres a et b sont maintenant donnés par

- $a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$

avec $\alpha(T) = (1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2$

- $b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$

Selon la littérature, cette équation fonctionne bien à l'équilibre liquide-vapeur et pour des mélanges de gaz [73].

3.1.4 Équation de Patel-Teja-Valderrama

En plus de ces trois équations très utilisées dans la pratique, l'équation de Patel-Teja-Valderrama [103] qui fait intervenir trois paramètres a_c , b , c est une alternative intéressante :

$$p_b = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a_c \alpha(T_R)}{V_m(V_m + b) + c(V_m - b)} \quad (3.1.4)$$

où :

$$\begin{aligned} a_c &= \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b &= \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \\ c &= \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \\ \Omega_a &= 0.66121 - 0.76105 Z_c \\ \Omega_b &= 0.02207 + 0.20868 Z_c \\ \Omega_c &= 0.57765 - 1.87080 Z_c \\ \alpha(T_R) &= [1 + F(1 - T_r^{0.5})]^2 \\ F &= 0.46283 + 3.58230(\omega Z_c) + 8.19417(\omega Z_c)^2 \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Z_c est la compressibilité critique égale à :

$$Z_c = \frac{P_c}{\rho_c k_B T_c} \quad (3.1.6)$$

Notons que la densité critique ρ_c est définie par le nombre de molécules par mètre cube.

3.1.5 Équation de Bender pour CH₄

Les équations indiquées ci-dessus sont des équations générales qui peuvent s'appliquer à tous les gaz. Une équation dédiée au méthane construite sur l'expansion de la pression en fonction de la densité molaire (expansion du viriel) a été proposée par Bender [92].

$$p_b = RT\rho_m + B\rho_m^2 + C\rho_m^3 + D\rho_m^4 + E\rho_m^5 + F\rho_m^6 + (G + H\rho_m^2)\rho_m^3 \exp(-a_{20}\rho_m^2) \quad (3.1.7)$$

où ρ_m est la densité molaire exprimée en (mol/dm³).

$$\begin{aligned} B &= a_1/T - a_2 - a_3/T - a_4/T^2 - a_5/T^3 \\ C &= a_6T + a_7 + a_8/T \\ D &= a_9T + a_{10} \\ E &= a_{11}T + a_{12} \\ F &= a_{13} \\ G &= a_{14}/T^2 + a_{15}/T^3 + a_{16}/T^4 \\ H &= a_{17}/T^2 + a_{18}/T^3 + a_{19}/T^4 \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Les coefficients a_1 à a_{20} de l'équation de Bender sont donnés dans la table 2 de l'article de Sievers et Schulz [92].

3.1.6 Équation de Span-Wagner pour CO₂

L'équation de Span-Wagner est établie à partir de données expérimentales et des propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone. Elle fournit une forme explicite de l'équation d'état jusqu'à une pression 800 MPa. En raison de la complexité de cette équation, nous renvoyons le lecteur à l'article de Span et Wagner [97].

3.1.7 Comparaison des équations d'état avec des résultats expérimentaux

La table 3.1 donne les propriétés physiques et les paramètres des équations d'état pour le méthane et le dioxyde de carbone.

Paramètre	Unité	CH ₄		CO ₂	
T_c	K	190.546	[1]	304.1272	[97]
P_c	MPa	4.599	[1]	7.3773	[97]
ρ_c	kg/m ³	162.7	[1]	467.6	[97]
ω		0.013	[76]	0.225	[76]
a^{VdW}	Pa.m ⁶ /mol ²	0.225	[41]	0.3637	[41]
b^{VdW}	m ³ /mol	4.28e-5	[41]	4.27e-5	[41]

TABLE 3.1 – Propriétés physiques et paramètres des équations d'état pour le méthane et le dioxyde de carbone.

Méthane (CH₄) Comme montré sur la figure 3.1, les équations d'état de Bender et de Patel-Teja-Valderrama (PTV) sont les meilleures équations pour évaluer la compressibilité de CH₄ en fonction de la pression tandis que la courbe donnée par VdW est loin des résultats expérimentaux. Les équations de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson sont

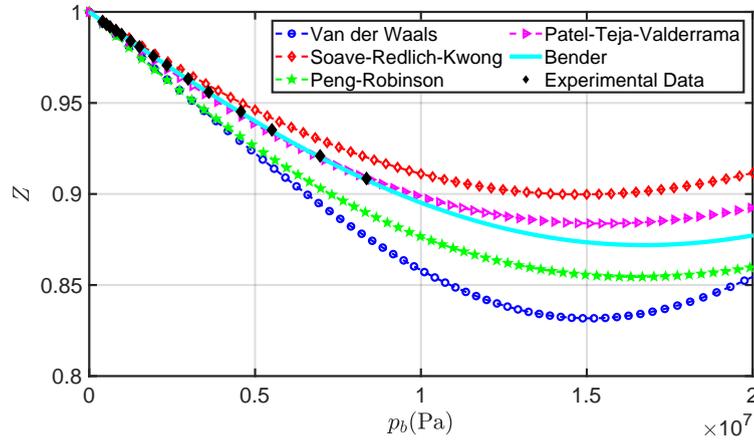


FIGURE 3.1 – Comparaison des équations d'état avec les résultats expérimentaux de Tsuji et al. [65] pour CH_4 à la température $T = 323.15$ K.

plus précises que l'équation de VdW. Les erreurs maximales entre les équations de Bender et de PTV par rapport aux données expérimentales sont respectivement 0.09 % et 0.25 %. De ce fait, l'équation de Bender sera choisie pour optimiser les paramètres de la théorie DFT-FMT.

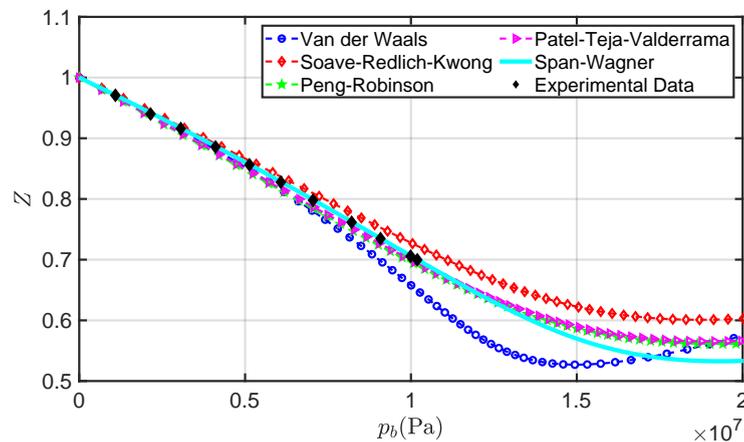


FIGURE 3.2 – Comparaison des équations d'état avec les résultats expérimentaux de Mihara et Sagara [102] pour CO_2 à la température $T = 360$ K.

Dioxyde de carbone (CO_2) Parmi les équations présentées sur la figure 3.2, les équations de Span-Wagner, de PTV et de Peng-Robinson sont les courbes qui coïncident le mieux avec les résultats expérimentaux avec des erreurs maximales respectivement de 0.23 %, 1.3 % et 1.72 %. L'équation de Soave-Redlich-Kwong est légèrement décalée par rapport aux données expérimentales tandis que l'équation de VdW donne une courbe très différente des autres lorsque la pression du bulk augmente.

Notons que dans les comparaisons ci-dessus, en plus de l'équation de Bender pour le CH_4 et l'équation de Span-Wagner pour le CO_2 , l'équation d'état générale de Patel-Teja-Valderrama est une option convenable si l'on recherche une formule simple pour des pressions pas trop élevées.

3.2 Pression du bulk en tenant compte de l'interaction intermoléculaire

Par souci de cohérence avec l'analyse développée à l'échelle nanoscopique, plutôt que d'utiliser une expression semi-empirique pour l'équation d'état des gaz ou des mélanges de gaz, le modèle du chapitre 2 va être appliqué au cas d'un bulk. La section suivante optimisera alors le choix des paramètres de ce modèle à partir des expressions semi-empiriques.

Le système considéré ici contient ν espèces ($1 \leq i \leq \nu$) qui sont des sphères dures avec un potentiel intermoléculaire $w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv w_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Dans un bulk (volume V de très grande taille), il n'y a pas de forces extérieures et les densités moyennes volumiques des ν espèces sont uniformes en espace ($\rho_i(\mathbf{r}) \equiv \rho_i$). L'énergie libre \mathcal{F} d'un tel système s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = \mathcal{F}^{id} + \mathcal{F}^{ex} &= k_B T V \underbrace{\sum_{i=1}^{\nu} \rho_i [\ln(\Lambda_i^3 \rho_i) - 1]}_{\text{Gaz parfait}} + \underbrace{k_B T V \Phi(\{n_\alpha\})}_{\text{Excès des sphères dures}} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \iint g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') w_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{\text{Excès du potentiel intermoléculaire}} \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

où $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de distribution de paire des molécules : $\rho_j g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ est le nombre moyen de molécules j contenues dans le volume $d\mathbf{r}'$ au voisinage du point \mathbf{r}' sachant qu'une molécule i est située au point \mathbf{r} . Les fonctions de distribution dans le bulk ne dépendent que de la distance entre les molécules : $g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Avec une hypothèse de champ moyen (*mean-field approximation*) [47], la fonction $g_{ij}(r)$ est donnée par

$$g_{ij}(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r > d_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2.2)$$

La seconde condition est nécessaire sinon l'intégrale du terme de potentiel intermoléculaire va diverger pour $r = 0$ (cas de la répulsion de Lennard-Jones ou des sphères dures). En faisant le changement de variable $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$, l'intégrale du terme de potentiel intermoléculaire s'écrit :

$$\begin{aligned} \iint g_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) w_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \iint g_{ij}(|\mathbf{r}''|) w_{ij}(|\mathbf{r}''|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'' \\ &= \left(\int d\mathbf{r} \right) \left(\int_{|\mathbf{r}''| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}''|) d\mathbf{r}'' \right) \\ &= V \int_{|\mathbf{r}''| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}''|) d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

L'énergie libre du bulk par unité de volume s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{V} = & \underbrace{k_B T \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i [\ln(\Lambda_i^3 \rho_i) - 1]}_{\text{Gaz parfait}} + \underbrace{k_B T \Phi(\{n_\alpha\})}_{\text{Excès des sphères dures}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r}}_{\text{Excès du potentiel intermoléculaire}} \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

Le terme 1/2 devant l'intégrale de l'excès du potentiel intermoléculaire est dû à la superposition des sommes de i et j .

Les moyennes pondérées dans le bulk s'écrivent avec $d_i = 2R_i$:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_3 = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i \frac{4}{3} \pi R_i^3 = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{N_i}{V} \frac{4}{3} \pi R_i^3 \\ n_2 = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i 4\pi R_i^2 = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{N_i}{V} 4\pi R_i^2 \\ n_1 = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i R_i = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{N_i}{V} R_i \\ n_0 = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{N_i}{V} \\ \mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 = 0 \end{array} \right. \quad (3.2.5)$$

où N_i est le nombre de molécules i contenues dans le volume V .

Le potentiel chimique est obtenu en dérivant la relation (3.2.4) par rapport à N_i :

$$\begin{aligned} \mu_i = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = & \underbrace{k_B T \ln(\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r}))}_{\text{Gaz parfait}} + \underbrace{k_B T \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} \frac{\partial n_{\alpha}}{\partial \rho_i}}_{\text{Excès des sphères dures}} \\ & + \underbrace{\sum_{j=1}^{\nu} \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r}}_{\text{Excès du potentiel intermoléculaire}} \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

La pression du bulk p_b est obtenue en dérivant la relation (3.2.4) par rapport à V :

$$\begin{aligned} p_b = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{T, N_i} = & \sum_{i=1}^{\nu} k_B T \left[\rho_i - \Phi - V \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} \left(\frac{\partial n_{\alpha}}{\partial V} \right)_{T, N_i} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Il est immédiat de vérifier que $V \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial V} \right)_{T, N_i} = -n_\alpha$ grâce à la relation (3.2.5)

$$\begin{aligned}
 p_b = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{T, N_i} &= \underbrace{k_B T \rho_i}_{\text{Gaz parfait}} + \underbrace{k_B T \left(-\Phi + \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} n_\alpha \right)}_{\text{Excès des sphères dures}} \\
 &+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^\nu \sum_{j=1}^\nu \rho_i \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r}}_{\text{Excès du potentiel intermoléculaire}}
 \end{aligned} \tag{3.2.8}$$

Une autre manière de calculer la pression est d'introduire le grand potentiel :

$$\Omega = -p_b V = \mathcal{F} - \sum_i N_i \mu_i \tag{3.2.9}$$

D'où, avec $\beta = 1/k_B T$, en combinant les relations (3.2.4) et (3.2.6) et en ayant noté que $\sum_{i=1}^\nu \rho_i \frac{\partial n_\alpha}{\partial \rho_i} = n_\alpha$

$$\begin{aligned}
 \beta p_b &= \sum_{i=1}^\nu \rho_i - \Phi + \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} n_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^\nu \sum_{j=1}^\nu \rho_i \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} \beta w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \\
 &= \underbrace{\sum_{i=1}^\nu n_i}_{\text{Gaz parfait}} - \underbrace{\Phi + \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} n_\alpha}_{\text{Excès des sphères dures}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^\nu \sum_{j=1}^\nu \rho_i \rho_j \int_{|\mathbf{r}| > d_{ij}} \beta w_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r}}_{\text{Excès du potentiel intermoléculaire}}
 \end{aligned} \tag{3.2.10}$$

Les deux relations (3.2.8) et (3.2.10) sont bien évidemment identiques.

3.2.1 Sphères dures

Les deux premiers termes de la relation (3.2.10) correspondent à la pression due aux sphères dures en y incluant le terme de gaz idéal. Conformément à la discussion du chapitre précédent, si pour Φ on choisit la version du "White Bear", la somme de ces deux termes va donner pour le mélange de sphères dures la pression p_b^{MCSL} de Mansoori, Carnahan, Starling, Leland donnée par la relation (2.2.54).

3.2.2 Terme de Lennard-Jones

L'approximation WCA [108] divise le potentiel Lennard-Jones en une partie attractive et une partie répulsive. La partie attractive, la seule retenue dans l'approximation WCA, est de la forme :

$$\begin{cases} d_{ij} < r \leq 2^{1/6} \sigma_{ij} & w = -\epsilon_{ij} \\ 2^{1/6} \sigma_{ij} < r & w = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \end{cases} \tag{3.2.11}$$

En nommant $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ et en utilisant les équations (2.1.13) et (2.1.14), l'objectif est de calculer

$$p_b^{LJ} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^\nu \sum_{j=1}^\nu \rho_i \rho_j \int_{r > d_{ij}} w_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \tag{3.2.12}$$

Soit

$$I = \int_{r>d_{ij}} w_{ij}(r)4\pi r^2 dr = \underbrace{\int_{r=d_{ij}}^{2^{1/6}\sigma_{ij}} w_{ij}(r)4\pi r^2 dr}_{I_1} + \underbrace{\int_{2^{1/6}\sigma_{ij}}^{\infty} w_{ij}(r)4\pi r^2 dr}_{I_2} \quad (3.2.13)$$

D'une part,

$$I_1 = -\frac{4\pi\epsilon_{ij}}{3} \left(\sqrt{2}\sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right) \quad (3.2.14)$$

et, d'autre part, en posant $u = \left(\frac{r}{\sigma_{ij}} \right)^3$, $du = \frac{3r^2}{\sigma_{ij}^3} dr$

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{16\pi\sigma_{ij}^3\epsilon_{ij}}{3} \int_{\sqrt{2}}^{\infty} \left(\frac{1}{u^4} - \frac{1}{u^2} \right) du \\ &= \frac{16\pi\sigma_{ij}^3\epsilon_{ij}}{3} \left[-\frac{1}{3u^3} + \frac{1}{u} \right]_{\sqrt{2}}^{\infty} = -\frac{20\pi\sqrt{2}\sigma_{ij}^3\epsilon_{ij}}{9} \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

D'où

$$\begin{aligned} p_b^{LJ} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \left[-\frac{4\pi\epsilon_{ij}}{3} \left(\sqrt{2}\sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right) - \frac{20\pi\sqrt{2}\sigma_{ij}^3\epsilon_{ij}}{9} \right] \\ &= -\frac{4\pi}{3} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \epsilon_{ij} \left[\left(\sqrt{2}\sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right) + \frac{5\sqrt{2}}{3} \sigma_{ij}^3 \right] \\ &= -\frac{2\pi}{3} \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \rho_i \rho_j \epsilon_{ij} \left[\frac{8\sqrt{2}}{3} \sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right] \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

Le terme de Lennard-Jones (LJ) est négatif. Il correspond à une attraction entre les molécules qui contribue à réduire la pression totale du bulk.

3.3 Optimisation des paramètres

Dans cette section, l'objectif est de trouver les meilleurs paramètres pour adapter le modèle précédent à l'équation d'état de Bender [92] pour CH₄ et de Span-Wagner [97] pour CO₂.

L'optimisation des paramètres sera réalisée en utilisant la fonction *lsqnonlin* de MATLAB avec l'algorithme "trust-region-reflective". Pour cet algorithme, le système non linéaire d'équations ne peut pas être sous-déterminé, c'est-à-dire que le nombre d'équations doit être au moins aussi grand que le nombre des inconnues. La température considérée est $T = 318\text{ K}$.

3.3.1 Paramètres pour CH₄

La figure 3.3 représente la structure moléculaire de CH₄ avec un atome de carbone et quatre atomes d'hydrogène disposés symétriquement autour de lui. Vu la forme de cette molécule, il est raisonnable de la considérer comme une molécule sphérique.

Pour vérifier la sensibilité des paramètres $\{d, \sigma^{ff}, \epsilon^{ff}\}$ qui influencent directement la pression du bulk calculée par le modèle DFT-FMT, on fait varier chaque paramètre d'une

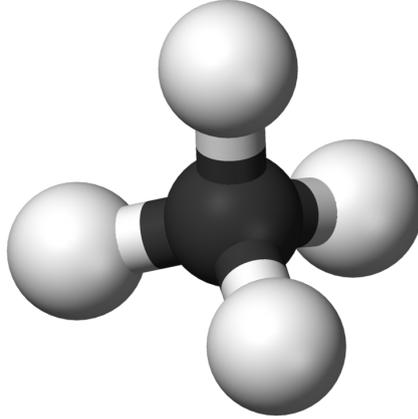


FIGURE 3.3 – Structure moléculaire du méthane.

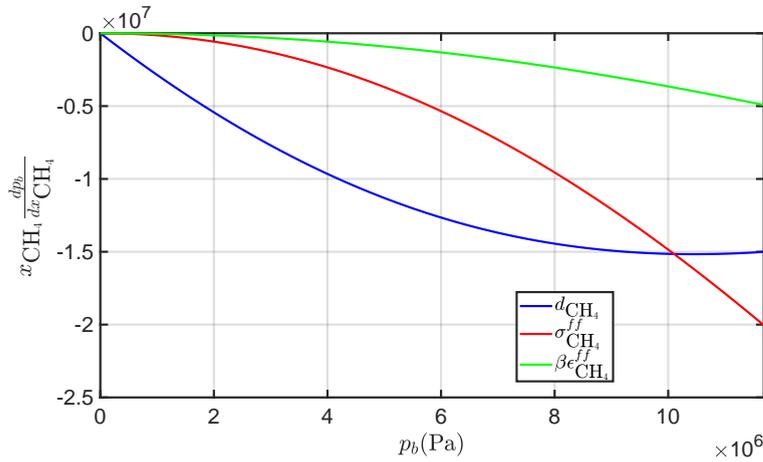


FIGURE 3.4 – Sensibilité des paramètres pour CH₄.

quantité infinitésimale, les deux autres paramètres étant fixés. La sensibilité à un paramètre est une fonction sans dimension dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$f_i = x_i \frac{\partial p_b}{\partial x_i} \quad \text{avec } x_i \in \{d, \sigma^{ff}, \epsilon^{ff}\} \quad (3.3.1)$$

L'intervalle de densité du bulk adimensionnée choisi pour l'optimisation est $\rho_b d^3 \in [0; 0.15]$. Le diamètre des sphères dures d et les paramètres de Lennard-Jones σ^{ff} , ϵ^{ff} pour le méthane sont respectivement $d = 0.380$ nm, $\sigma^{ff} = 0.381$ nm et $\epsilon^{ff} = 148.2 k_B T$. Sur la figure 3.4, on voit que le diamètre de sphère dure d et le diamètre de Lennard-Jones σ^{ff} sont les facteurs les plus sensibles sur le comportement de la pression du bulk alors que la profondeur du puits de potentiel ϵ^{ff} joue un rôle moins important que les deux autres paramètres. En prenant l'équation (3.2.8), la pression du bulk comporte trois termes. Le premier terme correspond à la pression du gaz parfait : il est indépendant des paramètres considérés. Le deuxième terme provenant de l'énergie libre d'excès des sphères dures dépend uniquement du diamètre des sphères dures. Enfin, le dernier terme qui tient compte de l'interaction moléculaire de type Lennard-Jones dépend des trois paramètres. Si l'on regarde la formule pour p_b^{LJ} dans l'équation (3.2.16), on se rend compte que d et σ^{ff} apparaissent à la puissance 3 tandis que ϵ^{ff} apparaît seulement à la puissance 1. Il faut

également noter que les courbes de sensibilité pour $\beta\epsilon_{\text{CH}_4}^{ff}$ (où $\beta = 1/(k_B T)$) et $\sigma_{\text{CH}_4}^{ff}$ ont à peu près la même allure (les deux courbes sont homothétiques). Ces deux paramètres sont donc corrélés et il sera difficile sinon impossible de pouvoir les identifier séparément.

Il est donc raisonnable de rechercher d_{CH_4} et $\sigma_{\text{CH}_4}^{ff}$ pour une valeur fixée de $\beta\epsilon_{\text{CH}_4}^{ff}$. Pour une température constante $T = 318 \text{ K}$, on va prendre $\beta\epsilon_{\text{CH}_4}^{ff} = 148.2$ [29]. Le domaine de variation des paramètres retenu est $[3.; 4.25] \times 10^{-10} \text{ m}$. La méthode utilisée est la méthode des moindres carrés. Le critère de convergence est choisi de manière à ce que la variation absolue de la fonction objectif à minimiser entre deux pas consécutifs soit inférieure à $1. \times 10^{-6}$. Le diamètre de sphère dure d_{CH_4} trouvé est égal à $3.56 \times 10^{-10} \text{ m}$ et le diamètre de Lennard-Jones est $\sigma_{\text{CH}_4}^{ff} = 3.78 \times 10^{-10} \text{ m}$.

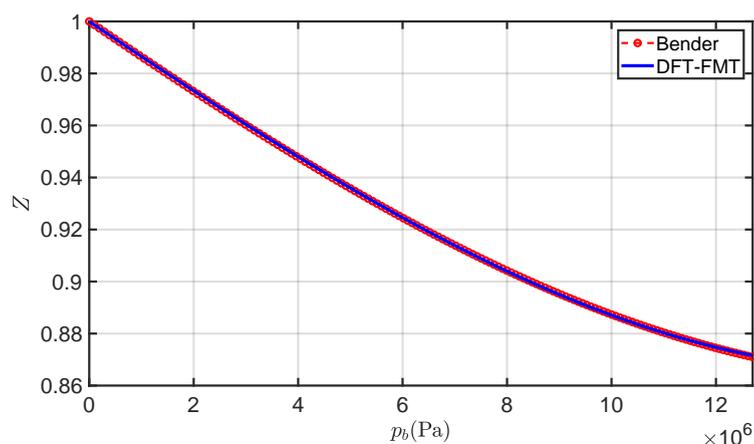


FIGURE 3.5 – Comparaison entre le modèle DFT-FMT et l'équation d'état de Bender pour CH_4 .

Sur la figure 3.5, la pression maximale dépasse presque deux fois la pression critique du méthane mais le modèle fonctionne encore bien par rapport à l'équation de Bender. Grâce à cette figure, on se rend compte que le facteur de compressibilité Z du CH_4 n'est pas très éloigné de 1.

3.3.2 Paramètres pour CO_2

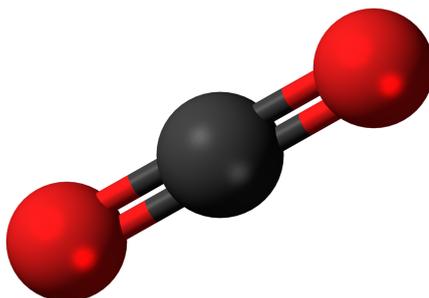


FIGURE 3.6 – Structure moléculaire du dioxyde de carbone.

La figure 3.6 représente la structure moléculaire du dioxyde de carbone. CO_2 possède une structure très différente de celle du méthane. Le CO_2 est une molécule linéaire avec un atome de carbone au centre et deux atomes d'oxygène de chaque côté. Rappelons que le

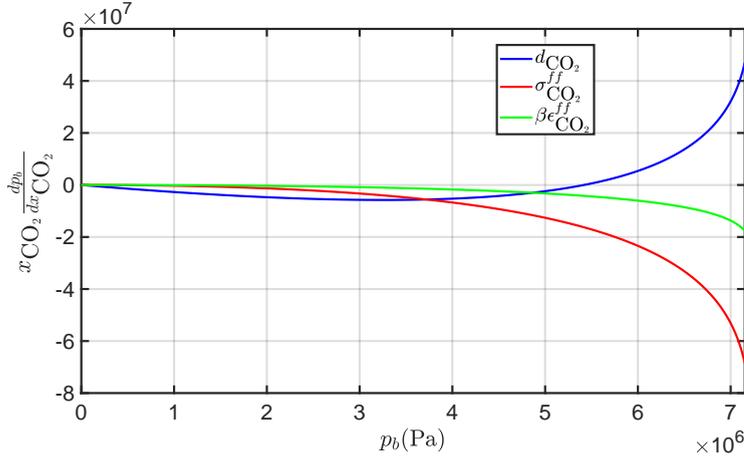


FIGURE 3.7 – Sensibilité des paramètres pour CO_2 .

concept de sphère dure considère le CO_2 comme une molécule sphérique. L'optimisation des paramètres est faite sur un intervalle de densité du bulk adimensionné $\rho_b d^3 \in [0; 0.2]$. Le diamètre des sphères dures d et les paramètres de Lennard-Jones σ^{ff} , ϵ^{ff} pour le dioxyde de carbone sont respectivement 0.38 nm, 0.40 nm et $246.15 k_B T$.

Comme dans le cas du CH_4 , le diamètre de sphère dure et le diamètre de Lennard-Jones influent considérablement sur la pression du bulk, davantage que le puits de potentiel $\epsilon_{\text{CO}_2}^{ff}$. De la même manière que pour CH_4 , on fixe une valeur $\beta \epsilon_{\text{CO}_2}^{ff} = 246.15$ [29] pour $T = 318$ K et on utilise le même critère de convergence que dans la section précédente. La solution optimale pour le diamètre de sphères dures est $d_{\text{CO}_2} = 3.9 \times 10^{-10}$ m et pour le diamètre de Lennard-Jones, $\sigma_{\text{CO}_2}^{ff} = 4.0 \times 10^{-10}$ m.

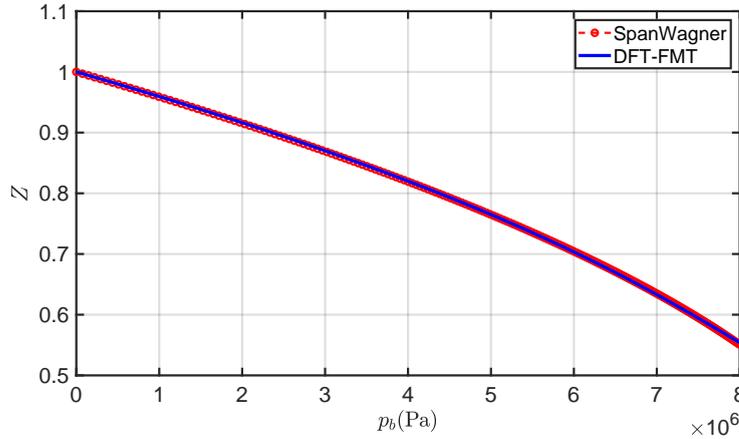


FIGURE 3.8 – Comparaison entre le modèle DFT-FMT et l'équation d'état de Span-Wagner pour CO_2 .

La figure 3.8 représente le facteur de compressibilité Z de CO_2 en fonction de la pression de bulk calculée par le modèle DFT-FMT et par l'équation de Span-Wagner. Un excellent accord entre les deux approches est montré même si la pression du bulk p_b dépasse la pression critique $P_c = 7.38$ MPa.

3.3.3 Application aux mélanges

Les optimisations séparées pour CH_4 et CO_2 fonctionnent parfaitement pour donner les équations d'état relatives à chacun des deux gaz purs. Le problème posé maintenant est d'estimer si ces paramètres trouvés indépendamment pour chaque gaz peuvent être utilisés pour prévoir l'équation d'état d'un mélange de ces deux gaz.

Dans cette partie, les valeurs optimisées séparément pour le calcul de l'équation d'état de CH_4 et CO_2 purs vont être utilisées pour le calcul de l'équation d'état de leur mélange. L'interaction intermoléculaire se produit désormais non seulement entre deux molécules d'un même gaz mais aussi entre deux molécules de gaz différents. Les paramètres correspondant à l'interaction entre CH_4 et CO_2 vont être déterminés en utilisant les règles de Lorentz (2.1.13) et Berthelot (2.1.14).

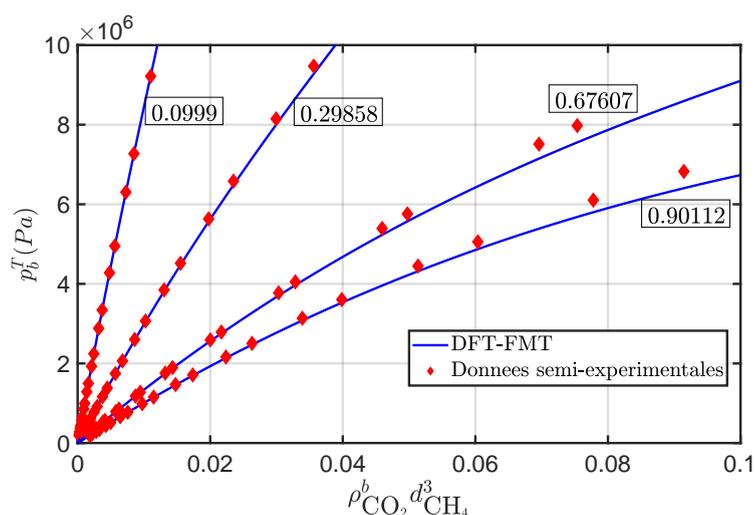


FIGURE 3.9 – Comparaison entre le modèle DFT-FMT et les données de Brugge [20] pour un mélange de CH_4 et CO_2 .

La figure 3.9 montre la pression totale p_b^T en fonction de la densité adimensionnée de CO_2 pour quatre rapports différents de densités volumiques des deux gaz $\rho_{\text{CO}_2}/\rho_{\text{CH}_4}$. Les courbes bleues continues sont obtenues par le modèle DFT-FMT tandis que les points rouges correspondent aux données semi-empiriques fournies par Brugge et al. [20]. Il faut noter que dans les expériences de Brugge, la température T est égale à 320 K et les paramètres des gaz sont optimisés pour une température $T = 318$ K. Cette différence est négligeable et l'on observe que les courbes théoriques prédisent assez bien le comportement du mélange $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ pour les quatre ratios.

3.4 Pression partielle d'un mélange de gaz réels

La définition de la pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz réels est une notion délicate. Dans ce paragraphe, nous allons proposer une méthode permettant de calculer précisément la contribution mécanique de chacun des composants d'un mélange.

On rappelle que la pression totale réelle du mélange est donnée par :

$$p_b^T = (p_b^{HS})^T + (p_b^{LJ})^T \quad (3.4.1)$$

où $(p_b^{HS})^T$ représente la partie due aux sphères dures tandis que $(p_b^{LJ})^T$ correspond à la partie due au potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones.

En utilisant l'équation (3.2.16), la part due au potentiel de Lennard-Jones $(p_b^{LJ})^T$ peut être redistribuée séparément pour chaque gaz i comme indiqué ci-dessous :

$$(p_b^{LJ})_i = (p_b^{LJ})_{i-i} + (p_b^{LJ})_{i-j} = -\frac{2\pi}{3} \rho_i \sum_{j=1}^{\nu} \rho_j \epsilon_{ij} \left[\frac{8\sqrt{2}}{3} \sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right] \quad (3.4.2)$$

avec $i, j \in \{\text{CH}_4, \text{CO}_2\}$.

La difficulté vient maintenant de la décomposition de la part due aux sphères dures $(p_b^{HS})^T$ pour chaque gaz.

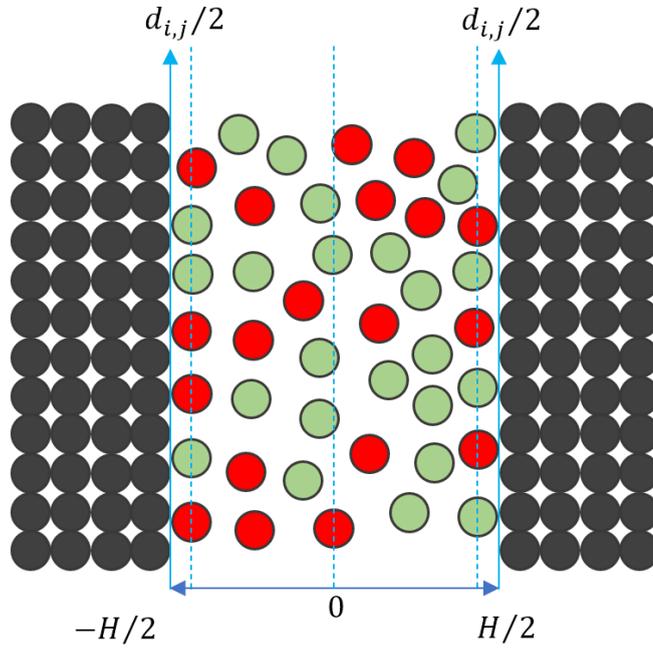


FIGURE 3.10 – Fluide confiné par deux plans durs.

Pour résoudre ce problème, on va utiliser le théorème du contact. Quand un fluide de sphères dures est confiné au voisinage d'un plan dur (figure 3.10), ce théorème dit que la pression exercée par le fluide sur la paroi est donné par l'expression usuelle des gaz parfaits avec la densité moléculaire du fluide au contact (à un demi-diamètre de sphère) de la paroi. Ce sujet est discuté en détail par Hansen et McDonald [39] et peut s'étendre pour calculer la pression totale du mélange :

$$(p_b^{HS})^T = k_B T \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^{HS} \left(z = \frac{H - d_i}{2} \right) \quad (3.4.3)$$

Quand la distance entre les deux plans durs est assez grande, la concentration des sphères dans la zone centrale est uniforme correspondant aux conditions d'un bulk. L'équilibre mécanique du système impose que la pression (égale à la pression du bulk) soit identique dans chaque plan parallèle aux plans de confinement. Le pic de concentration maximale à la paroi qui devient alors une constante pour chaque espèce du mélange comme montré sur la figure 3.11 permet de calculer la pression partielle de bulk des sphères dures du gaz i basée sur son profil entre les plans durs en utilisant le théorème du contact :

$$(p_b^{HS})_i = k_B T \rho_i^{HS} \left(z = \frac{H - d_i}{2} \right) \quad (3.4.4)$$

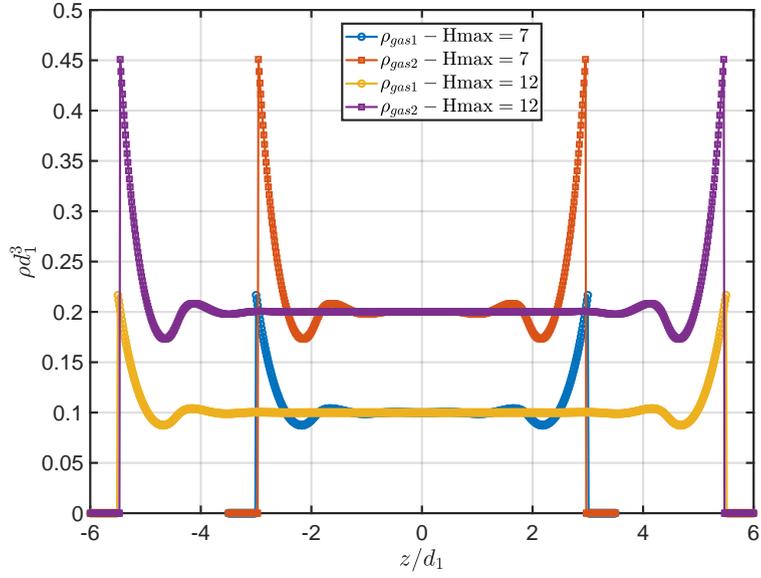


FIGURE 3.11 – Distribution des sphères dures du mélange correspondant à $H_{max} = [7, 12]d_1$.

En combinant l'équation (3.4.2) et l'équation (3.4.4), la pression partielle du mélange des gaz réels s'écrit comme suit :

$$p_b^i = (p_b^{HS})_i + (p_b^{LJ})_i = k_B T \rho_i^{HS} \left(z = \frac{H - d_i}{2} \right) - \frac{2\pi}{3} \rho_i \sum_{j=1}^{\nu} \rho_j \epsilon_{ij} \left[\frac{8\sqrt{2}}{3} \sigma_{ij}^3 - d_{ij}^3 \right] \quad (3.4.5)$$

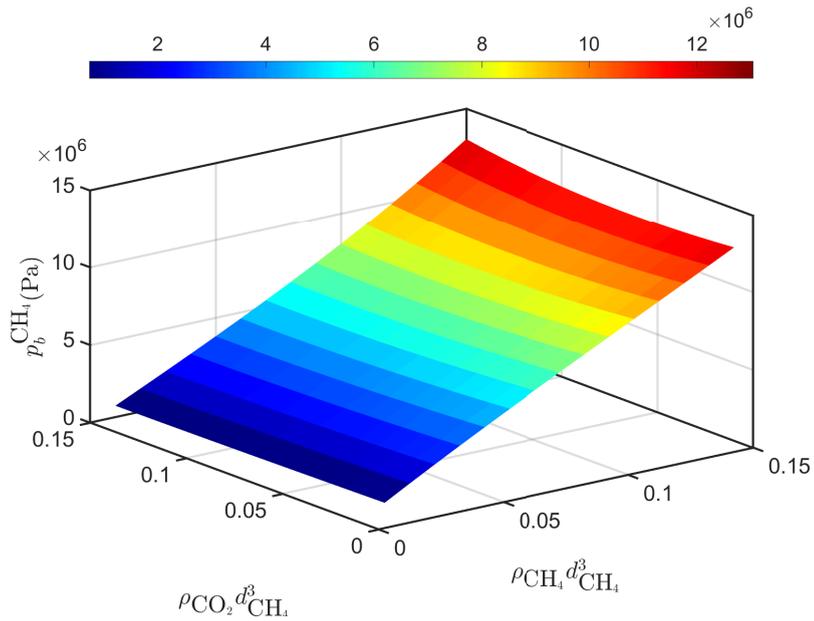


FIGURE 3.12 – Pression partielle de CH_4 .

Les figures 3.12 et 3.13 montrent les pressions partielles de CH_4 et CO_2 dépendant de la densité dans le bulk du mélange de CH_4 et de CO_2 avec $T = 318 \text{ K}$. Il faut rappeler que

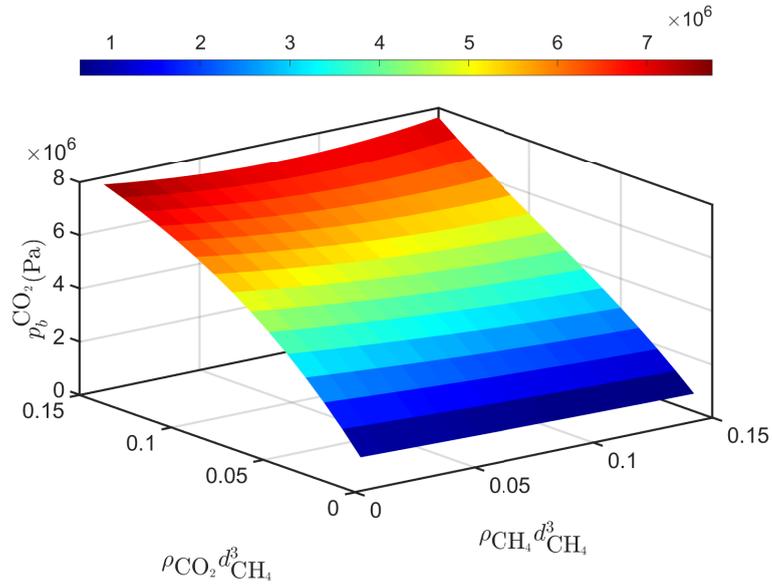


FIGURE 3.13 – Pression partielle de CO₂.

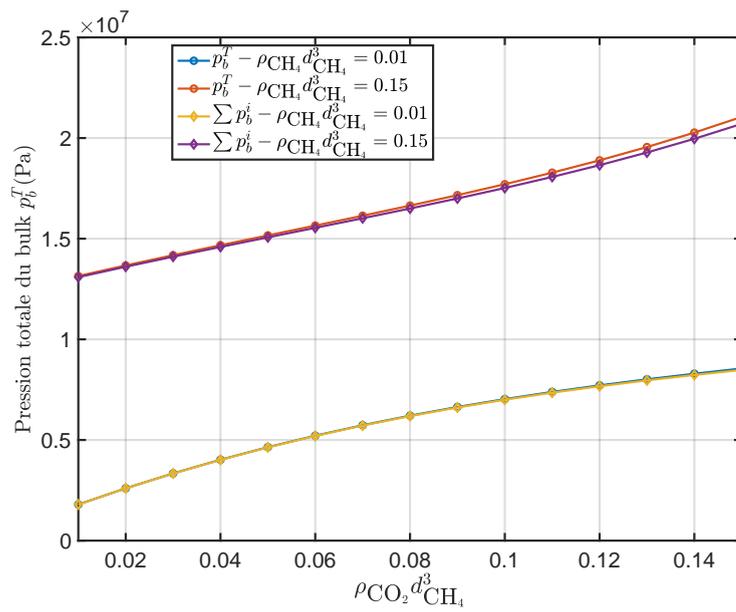


FIGURE 3.14 – Pression totale du mélange de CH₄ et CO₂.

l'interaction moléculaire se produit non seulement entre les molécules du même gaz mais aussi avec les molécules de l'autre gaz. Avec les mêmes densités dans le bulk, $p_b^{\text{CH}_4}$ est en général plus grande que $p_b^{\text{CO}_2}$ car le potentiel de Lennard-Jones de CO_2 est plus grand que celui de CH_4 en rappelant que le terme de Lennard-Jones tend à diminuer la pression. La figure 3.14 fournit la pression totale du mélange donnée directement par le modèle FMT ou calculée par la somme de la pression partielle des composants. Comme attendu, les courbes sont en très bon accord même avec la densité la plus élevée. L'erreur relative maximum entre les deux manières de calculer est égale à 1.65 %. Cela prouve la rationalité de notre méthode de calcul de la pression partielle d'un mélange du gaz réel.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre est présentée une revue rapide des équations d'état commençant avec Van der Waals et couvrant une époque allant de 150 ans en arrière jusqu'à une période récente. Parallèlement aux équations simples qui peuvent s'appliquer à différents gaz, des équations spécifiques ont été établies pour des gaz particuliers. Une comparaison entre équations théoriques et données expérimentales montre que l'équation de Bender [92] pour CH_4 et l'équation de Span-Wagner [97] pour CO_2 sont les meilleurs choix pour ce travail.

On est alors capable de trouver des paramètres raisonnables pour chaque gaz en utilisant le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) et de la théorie fondamentale de la mesure FMT (Fundamental Measure Theory). Il faut remarquer que ces théories fonctionnent non seulement pour un gaz pur mais aussi pour un mélange de gaz en utilisant pour les paramètres les règles de Lorentz-Berthelot. La figure 3.9 de ce chapitre prouve que les paramètres optimisés indépendamment pour chacun des deux gaz peuvent être utilisés avec succès pour prédire les propriétés d'un mélange $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$. Enfin, la dernière partie de ce chapitre a détaillé une méthode de détermination de la pression partielle de chaque composant dans un mélange à l'aide du théorème du contact. Cette décomposition montre que la pression partielle de chacun des gaz peut être calculée dès que la densité de bulk de chaque gaz est connue.

Chapitre 4

Modèle poromécanique

Ce chapitre établit un modèle poromécanique pour le réservoir de gaz de charbon en allant de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique en utilisant comme méthode de changement d'échelle l'homogénéisation périodique. Les pores sont occupés un mélange de gaz (CH_4 et CO_2). La matrice de charbon est parcourue par un réseau percolant de fractures naturelles dénommées cleats. Les gaz sont adsorbés à l'intérieur des nanopores et diffusent à travers la matrice vers le réseau des cleats où le déplacement des gaz est gouverné par la loi de Darcy. La matrice de charbon est supposée purement élastique et soumise à la force de solvation induite par l'interaction entre les molécules de fluide et la paroi solide comme présenté dans le chapitre 2. Cette force provoque le gonflement ou la contraction de la matrice qui modifie l'ouverture des cleats affectant directement la perméabilité du réservoir. Le réseau de cleats est traité comme un système de dimension de $n-1$ où $n = 2, 3$ est la dimension du réservoir. Les contraintes dans les cleats ont des composantes normale et tangentielle données par la description postulée par Barton et Bandis [7, 10, 9, 11]. Ce chapitre commence par analyser le rôle de la force de solvation dans problème mécanique à l'échelle nanoscopique puis introduit la description de Barton-Bandis retenue pour décrire le comportement mécanique des cleats.

4.1 Force de solvation dans le problème mécanique

À l'échelle nanoscopique un mélange de gaz confiné occupe les nanopores en respectant l'équilibre thermodynamique. Contrairement au bulk, la distribution des molécules de gaz à l'intérieur du pore est non uniforme à cause du potentiel extérieur de Lennard-Jones solide-gaz qui entraîne une force répulsive à courte distance et une force attractive à longue distance. Sur la figure 4.1, Ω_n représente les nanopores tandis que la phase solide est notée Ω_s . Le fluide adsorbé exerce une force surfacique éventuellement non uniforme sur la paroi solide. Cette force surfacique est la somme de la force solvation $\mathbf{\Pi}$ (définie par rapport à la pression de bulk du fluide) et de la pression d'équilibre donnée par $\mathbf{f}_{f \rightarrow s} = \mathbf{\Pi} + p_m \mathbf{n}$ où $\mathbf{n} = \mathbf{n}_{f \rightarrow s}$ est le vecteur normal unitaire extérieur à la phase fluide. Elle comporte une partie normale $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^n$ et une partie tangentielle $\mathbf{f}_{f \rightarrow s}^t$.

L'équation d'équilibre dans les nanopores s'écrit

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_n = 0 & \text{dans } \Omega_n \\ \boldsymbol{\sigma}_n \cdot \mathbf{n} = -\mathbf{f}_{f \rightarrow s} & \text{sur } \Gamma_{ns} \end{cases} \quad (4.1.1)$$

où $\boldsymbol{\sigma}_n$ est le tenseur des contraintes dans la phase fluide des nanopores présenté au chapitre 2 (§ 2.3.1). Notons que sans la force de solvation $\mathbf{\Pi}$, l'équation précédente se ramène au problème de poroélasticité classique.

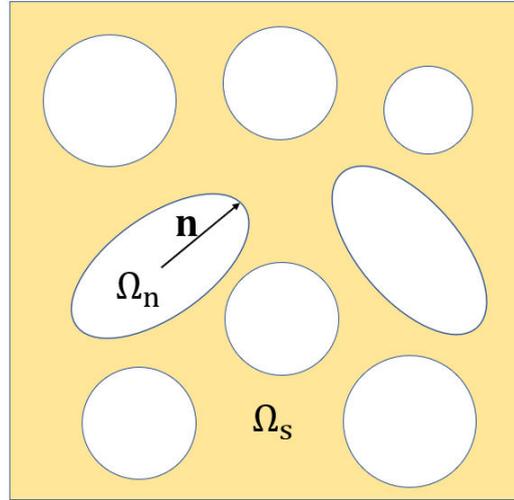


FIGURE 4.1 – Illustration des domaines dans la matrice de charbon.

4.2 Comportement élastique non linéaire des cleats

Pour compléter la description locale, mais maintenant à l'échelle de la matrice de charbon parcourue par le réseau de cleats, considérons la description du contact au travers des fractures en utilisant la description de Barton-Bandis [7, 10, 9, 11]. Dans ce modèle, la contrainte entre les cleats est présentée en terme de perturbation de l'ouverture caractérisée par la distance moyenne d entre les deux faces opposées + et - (figure 4.2).

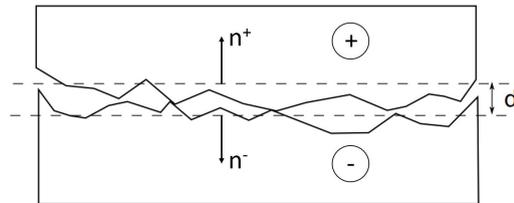


FIGURE 4.2 – Illustration de l'interaction mécanique entre deux faces opposées à la surface du cleat.

La fermeture *in-situ* à cause de la compression est définie comme la différence entre l'ouverture maximale V_m (correspondant à une contrainte normale nulle) et l'ouverture réelle d

$$[[u_n]] = d - V_m \quad (4.2.1)$$

où $[[u_n]]$ est le saut normal de déplacement défini à partir de l'ouverture maximale. Quand les cleats sont ouverts $d = V_m$ et $[[u_n]] = 0$. En revanche, quand ils sont totalement fermés $[[u_n]] = -V_m$.

Dans le cadre de notre travail, on s'intéresse à la perturbation relative à un état de référence (indice 0) qui est quantifiée par le saut de déplacement normal à cause de la compression $[[u_{n,c}]]$. Pour une pression donnée $\bar{\sigma}_n^{BB}$ entre les deux zones + et - de chaque côté du cleat, la fermeture du cleat est définie relativement à l'état de référence par la relation suivante :

$$[[u_n]] = [[u_{n,0}]] + [[u_{n,c}]]. \quad (4.2.2)$$

avec $\llbracket u_{n,c} \rrbracket = \mathbf{u}^+ \cdot \mathbf{n}^+ + \mathbf{u}^- \cdot \mathbf{n}^- = (\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-) \cdot \mathbf{n}^+$ où \mathbf{u}^\pm et \mathbf{n}^\pm sont le déplacement et le vecteur normal correspondant de chaque côté du cleat (figure 4.2). Par conséquent, en suivant la formulation [7], la relation constitutive entre la fermeture du cleat et la pression de contact est gouvernée par l'équation hyperbolique proposée par Barton et Bandis

$$\llbracket u_n \rrbracket = \frac{\bar{\sigma}_n^{\text{BB}} V_m}{K_{ni} V_m - \bar{\sigma}_n^{\text{BB}}} \quad (4.2.3)$$

$$\bar{\sigma}_n^{\text{BB}} = \frac{K_{ni} V_m \llbracket u_n \rrbracket}{V_m + \llbracket u_n \rrbracket} \quad (4.2.4)$$

où $\bar{\sigma}_n^{\text{BB}}$ dénote la composante normale du vecteur contrainte sur la surface des cleats et $K_{n,i}$ est la rigidité normale initiale obtenue pour $\bar{\sigma}_n^{\text{BB}} = 0$. Cette relation peut s'écrire sous forme incrémentale :

$$d\bar{\sigma}_n^{\text{BB}} = K_n d\llbracket u_n \rrbracket = \frac{K_{ni} V_m^2}{(V_m + \llbracket u_n \rrbracket)^2} d\llbracket u_n \rrbracket \quad (4.2.5)$$

La figure 4.3 représente un profil typique de la composante normale de la contrainte associé avec la loi de Barton-Bandis. On peut observer la croissance asymptotique de la rigidité normale K_n quand $\llbracket u_n \rrbracket \rightarrow -V_m$.

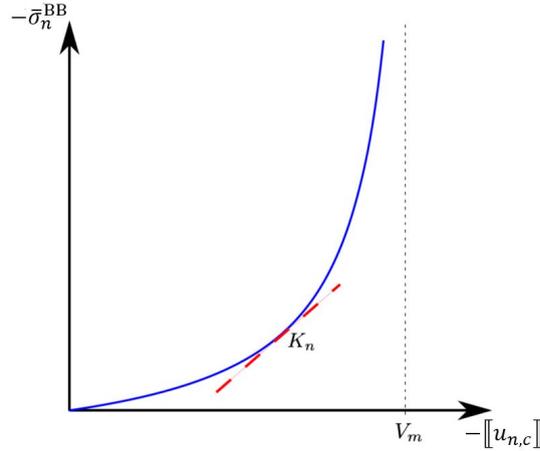


FIGURE 4.3 – Courbe typique associée à la loi hyperbolique de Barton-Bandis.

À côté de la composante normale $\bar{\sigma}_n^{\text{BB}}$ du vecteur contrainte, la composante tangentielle $\bar{\sigma}_\tau^{\text{BB}}$ se comporte de manière plus compliquée [7, 8]. Cependant, dans la limite d'un saut tangentiel de déplacement $\llbracket \mathbf{u}_\tau \rrbracket$ petit (la contrainte tangentielle doit être moins de 30% la valeur au pic de cette contrainte [8]), la friction induit un comportement qui reste élastique linéaire. Par souci de simplification, notre développement ultérieur sera restreint à une dépendance linéaire de $\bar{\sigma}_\tau^{\text{BB}}$ fonction du saut tangentiel de déplacement et gouvernée par un coefficient de friction constant $0 < \mu_c \leq 1$, défini comme le ratio entre la rigidité tangentielle et la rigidité normale du cleat.

$$\frac{K_\tau}{K_{\tau i}} = \frac{K_n}{K_{ni}}, \quad \text{with} \quad \mu_c = \frac{K_{\tau i}}{K_{ni}} = \frac{K_\tau}{K_n} \quad (4.2.6)$$

où $K_{\tau i}$ désigne la rigidité tangentielle initiale.

Finalement, en dénotant $\boldsymbol{\sigma}^+$ et $\boldsymbol{\sigma}^-$ les tenseurs des contraintes sur les deux côtés de la fracture, le vecteur de la traction \mathbf{t}_f est donnée par

$$\mathbf{t}_f = \boldsymbol{\sigma}^+ \cdot \mathbf{n}^+ = \boldsymbol{\sigma}^- \cdot \mathbf{n}^+ \equiv \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}^+ \quad (4.2.7)$$

Cette relation peut être écrite :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}^+ = K_n \llbracket \mathbf{u}_n \rrbracket + K_\tau \llbracket \mathbf{u}_\tau \rrbracket \quad (4.2.8)$$

La relation précédente s'écrit sous forme incrémentale

$$\begin{aligned} d\boldsymbol{\sigma}^+ \cdot \mathbf{n}^+ &= d\boldsymbol{\sigma}^- \cdot \mathbf{n}^+ \equiv d\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}^+ \\ d\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}^+ &= K_n \llbracket d\mathbf{u}_n \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau \rrbracket \\ \text{avec } \llbracket d\mathbf{u}_n \rrbracket &= (d\mathbf{u}^+ \cdot \mathbf{n}^+ + d\mathbf{u}^- \cdot \mathbf{n}^-) \mathbf{n}^+ = [(d\mathbf{u}^+ - d\mathbf{u}^-) \cdot \mathbf{n}^+] \mathbf{n}^+ \\ \text{et } \llbracket d\mathbf{u}_\tau \rrbracket &= d\mathbf{u}^+ - d\mathbf{u}^- - \llbracket d\mathbf{u}_n \rrbracket \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

4.3 Homogénéisation réitérée

L'objectif de cette partie est d'effectuer une homogénéisation de la description mécanique allant de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique en adoptant pour la porosité une description lagrangienne. La première homogénéisation concernera la matrice de charbon contenant les nanopores. Puis, ce modèle microscopique sera homogénéisé en considérant le système discontinu des cleats décrit par la loi de Barton-Bandis.

4.3.1 Modèle nanoscopique

Comme décrit dans la section 4.1, l'échelle nanoscopique comporte une phase solide désignée par Ω_s et une phase fluide dans les pores désignée par Ω_n où le comportement des gaz a déjà été moyenné en utilisant la physique statistique. L'interface entre les deux phases est dénotée Γ_{ns} . L'équation de l'équilibre mécanique s'écrit :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_n = 0 & \text{dans } \Omega_n \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = 0 & \text{dans } \Omega_s \end{cases} \quad (4.3.1)$$

avec comme conditions sur l'interface Γ_{ns} ,

$$\boldsymbol{\sigma}_n \cdot \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_s \cdot \mathbf{n} = -(\boldsymbol{\Pi} + p_m \mathbf{n}) \quad (4.3.2)$$

où \mathbf{n} désigne le vecteur normal extérieur à la phase fluide. Le tenseur des contraintes de la phase solide est donné par :

$$\boldsymbol{\sigma}_s = \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}_s) \quad \text{dans } \Omega_s \quad (4.3.3)$$

où \mathbf{c}_s est le tenseur de rigidité du solide, \mathbf{u}_s dénote le déplacement et $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}_s) = (\nabla \mathbf{u}_s + (\nabla \mathbf{u}_s)^T)/2$ représente le gradient symétrique du déplacement en adoptant l'hypothèse des petites déformations.

4.3.2 Changement d'échelle pour la matrice

Après avoir établi le modèle nanoscopique, l'étape suivante est le changement d'échelle en utilisant la procédure de l'homogénéisation périodique pour obtenir le comportement poroélastique de la matrice. Le milieu est supposé constitué de cellules-unités de longueur caractéristique ℓ supposées représentatives du milieu qui sont reproduites périodiquement en espace. Elles se composent d'un domaine solide Z_s et du domaine fluide des nanopores Z_n avec l'interface ∂Z_{ns} . La longueur caractéristique de la matrice est L et l'on suppose que $\ell \ll L$. On introduit le petit paramètre de perturbation $\varepsilon = \ell/L \ll 1$. Deux systèmes de coordonnées supposées *a priori* indépendantes en suivant le principe de séparation des

échelles sont introduits : une variable dite rapide z définie telle que $z/\ell = \mathcal{O}(1)$ et une variable lente y telle que $y/L = \mathcal{O}(1)$.

En adoptant un point de vue macroscopique (c'est-à-dire en considérant L comme longueur de référence), l'opérateur dérivation spatiale est défini par :

$$\nabla f^\varepsilon(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \nabla_y f^\varepsilon(\mathbf{y}, \mathbf{z}) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_z f^\varepsilon(\mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (4.3.4)$$

Notons que dans l'équation précédente ε joue un rôle purement formel indiquant simplement l'ordre de grandeur en ε des différents termes.

Enfin, chaque variable f sera supposée développable en série entière du petit paramètre ε :

$$f^\varepsilon(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k f^{(k)}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (4.3.5)$$

Le problème mécanique nanoscopique dépendant de ε est maintenant réécrit dans la cellule-unité :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma}_s^{(\varepsilon)} &= \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}_s^{(\varepsilon)}) = \mathbf{c}_s : \left(\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_s^{(\varepsilon)}) + \varepsilon^{-1} \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_s^{(\varepsilon)}) \right) & \text{dans } Z_s \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^{(\varepsilon)} &= (\nabla_y + \varepsilon^{-1} \nabla_z) \cdot \left(\mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}_s^{(\varepsilon)}) \right) \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_n^{(\varepsilon)} &= 0 & \text{dans } Z_n \\ \boldsymbol{\sigma}_s^{(\varepsilon)} \cdot \mathbf{n} &= \boldsymbol{\sigma}_n^{(\varepsilon)} \cdot \mathbf{n} = - \left(p_m^{(\varepsilon)} \mathbf{n} + \boldsymbol{\Pi}^{(\varepsilon)} \right) & \text{sur } \partial Z_{ns} \end{cases} \quad (4.3.6)$$

Enfin sur la surface extérieure ∂Z_{se} de la cellule-unité que l'on supposera fermée (voir plus loin) sont appliquées des conditions de périodicité : égalité des déplacements et des contraintes normales pour les points se correspondant par périodicité.

On procède alors au regroupement des termes suivant leur ordre de grandeur en puissance de ε . Pour la phase solide Z_s , on a :

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot [\mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}^{(0)})] = 0 \\ \nabla_z \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} = 0 \\ \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} + \nabla_z \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^{(1)} = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} = \mathbf{c}_s : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}^{(1)})] \end{cases} \quad (4.3.7)$$

De même pour la phase fluide des pores Z_n , on a :

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} = 0 \\ \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} + \nabla_z \cdot \boldsymbol{\sigma}_n^{(1)} = 0 \end{cases} \quad (4.3.8)$$

La condition sur l'interface fluide solide ∂Z_{ns} s'écrit :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \cdot \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} \cdot \mathbf{n} = -(p_m^{(0)} \mathbf{n} + \boldsymbol{\Pi}^{(0)}) \\ \boldsymbol{\sigma}_n^{(1)} \cdot \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_s^{(1)} \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (4.3.9)$$

A partir des équations (4.3.7), on obtient que $\mathbf{u}^{(0)}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \mathbf{u}^{(0)}(\mathbf{y})$, c'est-à-dire que $\mathbf{u}^{(0)}$ est une variable lente ne variant qu'avec la coordonnée \mathbf{y} . De plus, le terme de fluctuation en $\mathbf{u}^{(1)}$ est solution du problème suivant :

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (\mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}^{(1)})) &= 0 & \text{dans } Z_s \\ \mathbf{C}_s : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}^{(1)})] \cdot \mathbf{n} &= -(p_m^{(0)} \mathbf{n} + \boldsymbol{\Pi}^{(0)}) & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodicité} && \text{sur } \partial Z_{se} \end{cases} \quad (4.3.10)$$

Trois termes de forçage (c'est-à-dire empêchant la solution en $\mathbf{u}^{(1)}$ d'être constante en \mathbf{z}) apparaissent dans le problème précédent : le gradient macroscopique de déformation $\mathcal{E}_y(\mathbf{u}^{(0)})$, la pression de bulk $p_m^{(0)}$ et la force de solvation $\mathbf{\Pi}^{(0)}$. Tirant profit de la linéarité du problème, le problème en $\mathbf{u}^{(1)}$ est décomposé en

$$\mathbf{u}^{(1)} = \mathbf{u}_e^{(1)} + p_m^{(0)}\boldsymbol{\eta} + \mathbf{u}_\pi^{(1)} \quad (4.3.11)$$

Le problème en $\mathbf{u}^{(1)}$ est donc ramené à la résolution des trois problèmes suivants.

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (\mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\mathbf{u}_e^{(1)})) & = 0 & \text{dans } Z_s \\ \mathbf{c}_s : [\mathcal{E}_y(\mathbf{u}^{(0)}) + \mathcal{E}_z(\mathbf{u}_e^{(1)})] \cdot \mathbf{n} & = 0 & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodicité} & & \text{sur } \partial Z_{se} \end{cases} \quad (4.3.12)$$

avec

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (\mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\boldsymbol{\eta})) & = 0 & \text{dans } Z_s \\ (\mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\boldsymbol{\eta}) + \mathbf{I}) \cdot \mathbf{n} & = 0 & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodicité} & & \text{sur } \partial Z_{se} \end{cases} \quad (4.3.13)$$

et

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (\mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)})) & = 0 & \text{dans } Z_s \\ \mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \cdot \mathbf{n} & = -\mathbf{\Pi}^{(0)} & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodicité} & & \text{sur } \partial Z_{se} \end{cases} \quad (4.3.14)$$

Par linéarité, la solution du problème élastique en $\mathbf{u}_e^{(1)}$ est cherché sous la forme :

$$\mathbf{u}_e^{(1)} = \boldsymbol{\xi}(\mathbf{z}) : \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^{(0)}) \quad (4.3.15)$$

où le tenseur d'ordre 3, $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{z})$, satisfait au problème de fermeture :

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (\mathbf{c}_s : \mathcal{E}_z(\boldsymbol{\xi})) & = 0 & \text{dans } Z_s \\ \mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_s : [\mathbb{I} + \mathcal{E}_z(\boldsymbol{\xi})] & = 0 & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodicité} & & \text{sur } \partial Z_{se} \end{cases} \quad (4.3.16)$$

La notation \mathbb{I} représente le tenseur identité d'ordre 4, $\mathbb{I}_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Il faut noter que pour une géométrie de pore arbitraire, la force de solvation dépend de la variable rapide, $\mathbf{\Pi}^{(0)} = \mathbf{\Pi}^{(0)}(\mathbf{z})$. Cette force ne se réduit à une pression uniforme que dans le cas d'un pore sphérique, d'un pore cylindrique ou de deux plans parallèles.

Après avoir considéré le problème local, on construit maintenant les équations à l'échelle supérieure de la matrice. Le tenseur des contraintes totales est défini comme la somme des moyennes volumiques du tenseur des contraintes dans chacune des deux phases constitutives

$$\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \langle \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \rangle + \langle \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} \rangle \quad (4.3.17)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne l'opérateur moyenne volumique sur la cellule-unité. En intégrant les équations (4.3.7c) sur la partie solide Z_s et (4.3.8b) sur la partie fluide Z_n de la cellule, compte tenu de la condition (4.3.9b) sur l'interface ∂Z_{ns} et des conditions de périodicité sur les bords de la cellule, l'équilibre mécanique à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ s'écrit

$$\nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = 0 \quad (4.3.18)$$

On introduit alors le tenseur des constantes élastiques de la matrice

$$\mathbf{C}_m = \langle \mathbf{c}_s : (\mathbb{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\xi})) \rangle \quad (4.3.19)$$

En moyennant l'équation (4.3.7) et en utilisant la décomposition (4.3.11), il vient

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\sigma}_s^{(0)} \rangle &= \langle \mathbf{c}_s : (\mathbb{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\xi})) \rangle : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) + \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle p_m^{(0)} + \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \rangle \\ &= \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) + \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle p_m^{(0)} + \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \rangle \end{aligned} \quad (4.3.20)$$

Reste à calculer la contrainte moyenne dans la phase fluide $\langle \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \rangle$ induite par la force de solvation. Pour simplifier, on considère seulement ici le cas des pores fermés. Basé sur l'équilibre local $\nabla_z \cdot \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} = 0$ et la symétrie du tenseur des contraintes, on déduit que

$$\nabla_z \cdot (\boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \otimes \mathbf{z}) = \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \quad (4.3.21)$$

En utilisant le théorème de divergence ainsi que la condition (4.3.9a) sur l'interface ∂Z_{ns} , on obtient

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \rangle &= \langle \nabla_z \cdot (\boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \otimes \mathbf{z}) \rangle = \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \otimes \mathbf{z} \cdot \mathbf{n} \, dS \\ &= \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} (\boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \cdot \mathbf{n}) \otimes \mathbf{z} \, dS = -\frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} (p_m^{(0)} \mathbf{n} + \boldsymbol{\Pi}^{(0)}) \otimes \mathbf{z} \, dS \\ &= -\phi_m p_m^{(0)} \mathbf{I} - \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \boldsymbol{\Pi}^{(0)} \otimes \mathbf{z} \, dS \end{aligned} \quad (4.3.22)$$

Finalement

$$\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) - \alpha_m p_m^{(0)} + \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \rangle - \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \boldsymbol{\Pi}^{(0)} \otimes \mathbf{z} \, dS \quad (4.3.23)$$

où $\alpha_m = \phi_m \mathbf{I} - \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle$ est le tenseur de Biot-Willis. En utilisant la relation classique $\langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle$ démontrée dans [3], on peut déduire que :

$$\alpha_m = \phi_m \mathbf{I} - \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \phi_m \mathbf{I} - \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle \quad (4.3.24)$$

En résumé, le tenseur de gonflement est défini par :

$$\mathbf{F}_S = \langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \rangle - \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \boldsymbol{\Pi}^{(0)} \otimes \mathbf{z} \, dS \quad (4.3.25)$$

Le tenseur des contraintes dans la matrice s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) - \alpha_m p_m^{(0)} + \mathbf{F}_S \quad (4.3.26)$$

Cette équation comporte trois termes : un terme de contrainte effective, le terme de Biot classique et une nouvelle composante provenant de la force de solvation.

Le modèle poromécanique à deux échelles établi ci-dessus permet de décrire le comportement de la matrice. En supposant que $p_m^{(0)} = p_m^{(0)}(\mathbf{y})$, dans le domaine Ω_m occupé par la matrice, le problème homogénéisé de la matrice s'écrit :

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) - \alpha_m p_m^{(0)} + \mathbf{F}_S \end{cases} \quad \text{dans } \Omega_m \quad (4.3.27)$$

4.3.3 Formulation incrémentale

- Généralités

Le tenseur de gonflement \mathbf{F}_S se comporte de manière non linéaire, car il dépend de la porosité ϕ_m de la matrice et de la pression du mélange des fluides ainsi que de la forme des nanopores. En utilisant le cadre traditionnel de la mécanique du solide et en omettant les indices supérieurs, la contrainte de la matrice est reconstruite sous forme incrémentale de la manière suivante :

$$d\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}(d\mathbf{u}) - \boldsymbol{\alpha}_m dp_m + \sum_{i=1}^{\nu} \gamma_i dp_{m,i} + \nu d\phi_m \quad (4.3.28)$$

$$\gamma_i = \frac{\partial \mathbf{F}_S}{\partial p_{m,i}} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{\partial \mathbf{F}_S}{\partial \phi_m} \quad (4.3.29)$$

où $p_{m,i}$ représente la pression partielle de bulk du gaz i ($1 \leq i \leq \nu$) et ϕ_m est la porosité lagrangienne de la matrice.

Il reste maintenant à calculer la variation de la porosité lagrangienne. On va d'abord prolonger le déplacement \mathbf{u}_s appartenant à la phase solide dans la phase fluide. Il suffit par exemple de remplacer la phase fluide par une phase poroélastique dont les propriétés élastiques correspondant au tenseur élastique \mathbf{C}_f sont évanescences ($\mathbf{C}_f \rightarrow 0$). Elles ne joueront donc aucun rôle sur l'équilibre du système. Le déplacement dans la phase fluide va s'écrire

$$\mathbf{u}_n(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \mathbf{u}_n^{(0)}(\mathbf{y}) + \mathbf{u}_n^{(1)}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) + \dots \quad (4.3.30)$$

Le vecteur déplacement s'écrit dans chaque phase :

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \mathbf{u}_s & \text{dans } Z_s \\ \mathbf{u} = \mathbf{u}_n & \text{dans } Z_n \end{cases} \quad (4.3.31)$$

Le calcul est effectué sur une cellule périodique à l'état de référence Z^{ref} . Lorsque la cellule se déforme, cela va entraîner un changement $d|Z_n|$ du volume de la phase fluide. Cette variation de volume par rapport au volume total de la configuration de référence Z^{ref} représente la variation de la porosité lagrangienne [25] :

$$d\phi_m = \frac{d|Z_n|}{|Z^{ref}|} = \frac{1}{|Z^{ref}|} \int_{\partial Z_n} d\mathbf{u}_n \cdot \mathbf{n}_n dS \quad (4.3.32)$$

En considérant le domaine fermé des pores Z_n d'interface $\partial Z_n = \partial Z_{ns}$ à l'intérieur de cellule unité $Z = Z_n \cup Z_s$, on a

$$\begin{aligned} d\phi_m &= \frac{1}{|Z^{ref}|} \int_{\partial Z_{ns}} d\mathbf{u}_n \cdot \mathbf{n}_{ns} dS = \frac{1}{|Z^{ref}|} \int_{Z_n} \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u}_n dV \\ &= \frac{1}{|Z^{ref}|} \int_Z \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u} dV - \frac{1}{|Z^{ref}|} \int_{Z_s} \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u}_s dV \\ &= \langle \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u} \rangle - (1 - \phi_m) \langle \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u}_s \rangle^s \end{aligned} \quad (4.3.33)$$

où $\langle \cdot \rangle^s = \langle \cdot \rangle / (1 - \phi_m)$ est la moyenne volumique intrinsèque sur la phase solide.

En utilisant la condition périodique et en tenant compte de la relation $\mathbf{u}^{(0)} = \mathbf{u}_s^{(0)} = \mathbf{u}_n^{(0)}$, le premier terme s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\nabla} \cdot d\mathbf{u} \rangle &= \langle \boldsymbol{\nabla}_y \cdot d\mathbf{u}^{(0)} + \boldsymbol{\nabla}_z \cdot d\mathbf{u}^{(1)} \rangle = \boldsymbol{\nabla}_y \cdot d\mathbf{u}^{(0)} + \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z} d\mathbf{u}^{(1)} \cdot \mathbf{n}_e dS \\ &= \boldsymbol{\nabla}_y \cdot d\mathbf{u}^{(0)} = \boldsymbol{\nabla}_y \cdot d\mathbf{u}_s^{(0)} \end{aligned} \quad (4.3.34)$$

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation (4.3.33c) se décompose en :

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{du}_s \rangle^s = \nabla_y \cdot \mathbf{du}_s^{(0)} + \langle \nabla_z \cdot \mathbf{du}_s^{(1)} \rangle^s \quad (4.3.35)$$

Comme il reste seulement le déplacement de la phase solide dans les différentes expressions, \mathbf{u}_s est remplacé par \mathbf{u} . La variation de la porosité de la matrice se transforme en :

$$d\phi_m = \phi_m \left(\nabla_y \cdot \mathbf{du}^{(0)} \right) - \left\langle \nabla_z \cdot \mathbf{du}^{(1)} \right\rangle \quad (4.3.36)$$

Comme la fluctuation du déplacement est donnée par

$$\mathbf{du}^{(1)} = \boldsymbol{\xi}(\mathbf{z}) : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y \left(\mathbf{du}^{(0)} \right) + dp_m^{(0)} \boldsymbol{\eta} + \mathbf{du}_\pi^{(1)} \quad (4.3.37)$$

on a

$$\left\langle \nabla_z \cdot \mathbf{du}^{(1)} \right\rangle = \left\langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\xi}(\mathbf{z}) \right\rangle : \boldsymbol{\mathcal{E}} \left(\mathbf{du}^{(0)} \right) + dp_m^{(0)} \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle + \left\langle \nabla_z \cdot \mathbf{du}_\pi^{(1)} \right\rangle \quad (4.3.38)$$

Sachant que $\langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle = \phi_m \mathbf{I} - \boldsymbol{\alpha}_m$ selon (4.3.24), il vient :

$$d\phi_m = \boldsymbol{\alpha}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y \left(\mathbf{du}^{(0)} \right) - dp_m^{(0)} \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle - \left\langle \nabla_z \cdot \mathbf{du}_\pi^{(1)} \right\rangle \quad (4.3.39)$$

En introduisant la compressibilité du grain solide par rapport à chaque pression partielle de gaz, en sommant les composantes mécanique et de force de solvation avec

$$\beta_i = -\frac{\partial}{\partial p_{m,i}^{(0)}} \left(\left\langle \nabla_z \cdot \mathbf{u}_\pi^{(1)} \right\rangle \right) - \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle$$

et en admettant comme approximation raisonnable que $p_m = \sum_{i=1}^{\nu} p_{m,i}$, la variation de la porosité lagrangienne s'écrit :

$$d\phi_m = \boldsymbol{\alpha}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y \left(\mathbf{du}^{(0)} \right) + \sum_{i=1}^{\nu} \beta_i dp_{m,i}^{(0)} \quad (4.3.40)$$

En combinant les relations (4.3.28) et (4.3.40), on déduit que :

$$d\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}} \left(\mathbf{du}^{(0)} \right) + \sum_{i=1}^{\nu} (\gamma_i + \nu \beta_i - \boldsymbol{\alpha}_m) dp_{m,i}^{(0)} \quad (4.3.41)$$

$$\text{avec } \mathbf{C}_m^* = \mathbf{C}_m + \nu \otimes \boldsymbol{\alpha}_m \quad (4.3.42)$$

Cette relation conduit à la définition d'un nouveau module tangent pour la matrice incluant la composante de la force de solvation associée au changement de porosité de la matrice. Le paramètre de Biot-Willis modifié qui incorpore maintenant les effets de la force de solvation s'écrit

$$\boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* = \boldsymbol{\alpha}_m - \gamma_i - \nu \beta_i \quad (4.3.43)$$

L'équation (4.3.41) prend la forme finale :

$$d\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}} (\mathbf{du}) - \sum_{i=1}^{\nu} \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{m,i} \quad (4.3.44)$$

Il convient de noter que, contrairement à $\boldsymbol{\alpha}_m$, le paramètre modifié $\boldsymbol{\alpha}_{m,i}^*$ n'est pas une propriété de la matrice mais dépend également de chaque gaz du mélange.

• **Cavité sphérique**

Comme le cas des cavités sphériques est beaucoup plus simple à traiter sans modifier fondamentalement la physique des phénomènes, on va considérer dans les applications que la matrice contient des pores sphériques.

Dans ce cas, la force de solvation $\mathbf{\Pi}$ est uniforme sur la surface du pore et va pouvoir être simplement sommée à la pression du bulk p_m sous réserve que toutes les cavités soient de même rayon. En notant R le rayon de la cavité et \mathbf{n} la normale extérieure unitaire, en invoquant (4.3.22) avec la relation

$$\int_S \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} dS = \frac{4}{3}\pi R^2 \mathbf{I} \quad (4.3.45)$$

on obtient

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\sigma}_n^{(0)} \rangle &= -\phi_m p_m^{(0)} - \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \mathbf{\Pi}^{(0)} \otimes \mathbf{z} dS = -\phi_m p_m^{(0)} - \Pi^{(0)} \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{ns}} \mathbf{n} \otimes (R \mathbf{n}) dS \\ &= -\phi_m (p_m^{(0)} + \Pi^{(0)}) \mathbf{I} \end{aligned} \quad (4.3.46)$$

De plus, comme Π est constant dans le pore sphérique, la solution du problème en $\mathbf{u}_\pi^{(1)}$ vaut

$$\mathbf{u}_\pi^{(1)} = \Pi^{(0)} \boldsymbol{\eta} \quad (4.3.47)$$

où le vecteur $\boldsymbol{\eta}$ est la solution du problème (4.3.13). On a donc

$$\langle \mathbf{C}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\mathbf{u}_\pi^{(1)}) \rangle = \langle \mathbf{C}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Pi^{(0)} \quad (4.3.48)$$

En combinant avec l'équation (4.3.24), le tenseur de gonflement (4.3.25) devient

$$\mathbf{F}_S = (\langle \mathbf{c}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle - \phi_m \mathbf{I}) \Pi^{(0)} = -\boldsymbol{\alpha}_m \Pi^{(0)} \quad (4.3.49)$$

Le tenseur des contraintes dans la matrice est donné par :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} &= \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) - (p_m^{(0)} + \Pi^{(0)}) (\phi_m \mathbf{I} - \langle \mathbf{C}_s : \boldsymbol{\mathcal{E}}_z(\boldsymbol{\eta}) \rangle) \\ &= \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^{(0)}) - (p_m^{(0)} + \Pi^{(0)}) \boldsymbol{\alpha}_m \end{aligned} \quad (4.3.50)$$

En supposant que le tenseur de Biot-Willis $\boldsymbol{\alpha}_m$ est isotrope, les équations (4.3.41) et (4.3.44) peuvent être réécrites sous la forme :

$$d\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}(d\mathbf{u}) + \sum_{i=1}^{\nu} (\gamma_i + \nu \beta_i - \alpha_m) dp_{m,i} \mathbf{I} \quad (4.3.51)$$

$$d\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}(d\mathbf{u}) - \sum_{i=1}^{\nu} \alpha_{m,i}^* dp_{m,i} \mathbf{I} \quad (4.3.52)$$

$$\text{avec } \mathbf{C}_m^* = \mathbf{C}_m + \nu \alpha_m \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} \text{ et } \alpha_{m,i}^* = \alpha_m - \gamma_i - \nu \beta_i \quad (4.3.53)$$

Finalement, en combinant l'équation (4.3.40) avec la relation $\langle \nabla_z \cdot \mathbf{u}_\pi^{(1)} \rangle = \Pi^{(0)} \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle$, on obtient

$$\begin{aligned} d\phi_m &= \alpha_m \nabla_y \cdot d\mathbf{u}^{(0)} - dp_m^{(0)} \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle - \langle \nabla_z \cdot d\mathbf{u}_\pi^{(1)} \rangle \\ &= \alpha_m \nabla_y \cdot d\mathbf{u}^{(0)} - \sum_{i=1}^{\nu} \langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle (dp_{m,i}^{(0)} + d\Pi^{(0)}) \end{aligned} \quad (4.3.54)$$

Le dernier terme à droite peut être écrit sous la forme $d\Pi^{(0)} = \sum_{i=1}^{\nu} (d\Pi/dp_{m,i}) dp_{m,i}$. Cela entraîne :

$$d\phi_m = \alpha_m \nabla_{\mathbf{y}} \cdot (\mathbf{d}\mathbf{u}^{(0)}) + \sum_{i=1}^{\nu} \beta_i dp_{m,i}^{(0)}$$

Pour le cas isotrope où $-\langle \nabla_z \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle = (\alpha_m - \phi_m^{ref})/k_s$

$$\beta_i = \left(\frac{d\Pi}{dp_{m,i}} + 1 \right) \frac{\alpha_m - \phi_m^{ref}}{k_s} \quad (4.3.55)$$

où k_s est le module d'élasticité isostatique des grains solides [3].

4.3.4 Homogénéisation avec le réseau de cleats

Dans cette partie est réalisée l'homogénéisation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique en incorporant le réseau des fractures naturelles ou cleats. Le modèle poromécanique homogénéisé nano-micro des paragraphes précédents est combiné avec le comportement non linéaire des cleats gouverné par la loi hyperbolique de Barton-Bandis. Contrairement au modèle précédent, les cleats sont traités en tant que variété à $(n-1)$ dimensions où n est la dimension de la matrice ($n=2$ en 2D; $n=3$ en 3D). En notant respectivement ℓ_y et L_x les longueurs caractéristiques des échelles micro et macro, le paramètre de perturbation est maintenant réécrit $\varepsilon = \ell_y/L_x$ où \mathbf{x} est la variable lente tandis que \mathbf{y} est maintenant la variable rapide, $\mathbf{y} = \mathbf{x}/\varepsilon$. La cellule périodique Y est entièrement occupée par le domaine Y_m de la matrice. Elle est coupée par le réseau des cleats avec une frontière entre les deux bords de la matrice désignée par ∂Y_{mf} .

• Modèle microscopique

Pour simplifier les notations, les indices supérieurs du modèle microscopique seront omis.

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_m = 0 \\ \mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{d}\mathbf{u}) - \sum_{i=1}^{\nu} \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{m,i} \\ \mathbf{d}\phi_m = \boldsymbol{\alpha}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{d}\mathbf{u}) + \sum_{i=1}^{\nu} \beta_i dp_{m,i} \end{cases} \quad (4.3.56)$$

Bien que le champ de déplacement de la matrice soit discontinu sur l'interface matrice-cleat, le vecteur de la contrainte est toujours continu. En considérant l'effet du contact entre deux surfaces opposées des cleats, la forme incrémentale de la condition d'équilibre matrice-cleat est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_m \cdot \mathbf{n}^+ &= K_n \llbracket \mathbf{d}\mathbf{u}_n \rrbracket + K_{\tau} \llbracket \mathbf{d}\mathbf{u}_{\tau} \rrbracket - \alpha_f dp_g \mathbf{n}^+ \\ dp_{m,i} &= dp_{g,i} \end{aligned} \quad (4.3.57)$$

où $p_{g,i}$, p_g et α_f sont respectivement la pression partielle, la pression totale des gaz et le coefficient de Biot de la fracture. Si on considère la présence de l'eau, le terme p_g est remplacé par la pression totale de la fracture définie par $p_f = Sp_w + (1-S)p_g$ où S représente la saturation et p_w la pression de l'eau dans la fracture. Dans ce chapitre, le modèle sera développé dans le cas du mélange des gaz. La loi de Barton-Bandis entraîne un comportement non linéaire supplémentaire dépendant aussi de la pression des gaz. Plus précisément, la relation entre le coefficient de Biot des cleats α_f et les paramètres

de Barton-Bandis est examinée dans l'Appendice F. On montre qu'il est raisonnable de prendre une valeur $\alpha_f = 1$ en supposant que la rigidité des cleats n'est pas grande vis-à-vis de la rigidité du solide. Cette valeur $\alpha_f = 1$ correspond au cas où les fluides appliquent *entièrement* leur pression sur l'interface matrice-cleat.

De plus, afin de restreindre les effets de la loi de Barton-Bandis aux fluctuations des contraintes à l'intérieur d'une cellule, le terme de Barton-Bandis doit être remis à l'échelle et prémultiplié par un terme ε^{-1} . Cela donne

$$d\boldsymbol{\sigma}_m^{(\varepsilon)} \cdot \mathbf{n}^+ = \varepsilon^{-1} \left(K_n \llbracket d\mathbf{u}_n^{(\varepsilon)} \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau^{(\varepsilon)} \rrbracket \right) - \alpha_f dp_g^{(\varepsilon)} \mathbf{n}^+ \quad (4.3.58)$$

• Homogénéisation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

Les résultats s'écrivent pour chaque ordre successif en ε :

$$\begin{cases} \mathcal{O}(\varepsilon^{-2}) & : \quad \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(0)})] = 0 \\ \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) & : \quad \nabla_y \cdot d\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = 0 \\ & \quad d\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} = \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] - \sum_{i=1}^\nu \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{m,i}^{(0)} \\ \mathcal{O}(\varepsilon^0) & : \quad \nabla_x \cdot d\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)} + \nabla_y \cdot d\boldsymbol{\sigma}_m^{(1)} = 0 \end{cases} \quad (4.3.59)$$

La condition d'équilibre sur l'interface matrice-cleat s'écrit :

$$\begin{cases} \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) & : \quad \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(0)}) \cdot \mathbf{n}^+ & = & K_n \llbracket d\mathbf{u}_n^{(0)} \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau^{(0)} \rrbracket \\ \mathcal{O}(\varepsilon^0) & : \quad \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ & = & \\ & \quad \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ & = & K_n \llbracket d\mathbf{u}_n^{(1)} \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau^{(1)} \rrbracket \\ & & & - \sum_{i=1}^\nu (\alpha_f dp_{g,i}^{(0)} \mathbf{I} - \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{m,i}^{(0)}) \cdot \mathbf{n}^+ \end{cases} \quad (4.3.60)$$

Des conditions de périodicité doivent bien sûr être ajoutées sur les bords extérieurs ∂Y_{me} de la cellule-unité.

En intégrant les équations (4.3.59a) et (4.3.60a), on obtient $\mathbf{du}^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \mathbf{du}^{(0)}(\mathbf{x}, t)$ et $\llbracket d\mathbf{u}_n^{(0)} \rrbracket = \llbracket d\mathbf{u}_\tau^{(0)} \rrbracket = 0$. Le fait d'avoir ajouté un terme ε^{-1} dans l'équation (4.3.58) implique que la combinaison des matrices et des cleats se comporte comme un milieu rigide à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$. Le problème de fermeture pour $\mathbf{u}^{(1)}$ est donné par :

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] & = & \sum_{i=1}^\nu \nabla_y \cdot (\boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{m,i}^0) & \text{dans } Y_m \\ \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ & = & \\ \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}^{(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ & = & K_n \llbracket d\mathbf{u}_n^{(1)} \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau^{(1)} \rrbracket \\ & & - \sum_{i=1}^\nu (\alpha_f \mathbf{I} - \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}^+ & \text{sur } \partial Y_{mf} \end{cases} \quad (4.3.61)$$

Par souci de simplification, dans le problème mécanique, la différence de pression entre l'intérieur de la matrice et les cleats sera négligée. Cette hypothèse d'équilibre quasi-statique entre la matrice et le cleat entraîne que $p_{m,i}^{(0)} = p_{g,i}^{(0)} = p_{g,i}^{(0)}(\mathbf{x}, t)$. Par conséquent, le terme de droite dans l'équation (4.3.61a) disparaît. Il faut noter que dans le cas instationnaire où $p_{m,i}^{(0)} = p_{m,i}^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$, un terme additionnel reliant la différence de pression entre la matrice et le cleat doit être pris en compte [69, 50]. De même que pour le modèle à deux échelles, le terme de fluctuation $\mathbf{du}^{(1)}$ se décompose en $\mathbf{du}^{(1)} = \mathbf{du}_e^{(1)} + \mathbf{du}_\pi^{(1)}$ correspondant au terme

élastique et au terme de force de solvation. On a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_e^{(1)})] = 0 \quad \text{dans } Y_m \\ \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}_e^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_e^{+(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ = \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}_e^{(0)}) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_e^{-(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ \\ = K_n \llbracket \mathbf{du}_{e,n}^{(1)} \rrbracket + K_\tau \llbracket \mathbf{du}_{e,\tau}^{(1)} \rrbracket \quad \text{sur } \partial Y_{mf} \end{array} \right. \quad (4.3.62)$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_\pi^{(1)})] = 0 \quad \text{dans } Y_m \\ \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_\pi^{+(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ = \mathbf{C}_m^* : [\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_\pi^{-(1)})] \cdot \mathbf{n}^+ \\ = K_n \llbracket \mathbf{du}_{\pi,n}^{(1)} \rrbracket + K_\tau \llbracket \mathbf{du}_{\pi,\tau}^{(1)} \rrbracket \\ - \sum_{i=1}^\nu (\alpha_f \mathbf{I} - \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}^+ \quad \text{sur } \partial Y_{mf} \end{array} \right. \quad (4.3.63)$$

où $\llbracket \mathbf{du}_{e,n}^{(1)} \rrbracket$, $\llbracket \mathbf{du}_{e,\tau}^{(1)} \rrbracket$, $\llbracket \mathbf{du}_{\pi,n}^{(1)} \rrbracket$ et $\llbracket \mathbf{du}_{\pi,\tau}^{(1)} \rrbracket$ sont respectivement les sauts normaux et tangentiels des déplacements $\mathbf{du}_e^{(1)}$ et $\mathbf{du}_\pi^{(1)}$. Comme $\mathbf{du}_e^{(1)}$ dépend linéairement de $\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)})$

$$\mathbf{du}^{(1)} = \boldsymbol{\xi} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \mathbf{du}_\pi^{(1)} \quad (4.3.64)$$

À la différence du problème à deux échelles (4.3.16) où le tenseur d'ordre 3, $\boldsymbol{\xi}$, dépend uniquement des propriétés élastiques de la phase solide et de la géométrie de la cellule-unité, ce tenseur comprend maintenant une contribution liée au comportement non linéaire des cleats et à travers le tenseur \mathbf{C}_m^* une contribution liée à la pression des fluides.

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] = 0 \quad \text{dans } Y_m \\ \mathbf{n}^+ \cdot \mathbf{C}_m^* : [\mathbb{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi}^+)] = \mathbf{n}^+ \cdot \mathbf{C}_m^* : [\mathbb{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi}^-)] \\ = K_n \llbracket \boldsymbol{\xi}_n \rrbracket + K_\tau \llbracket \boldsymbol{\xi}_\tau \rrbracket \quad \text{sur } \partial Y_{mf} \end{array} \right. \quad (4.3.65)$$

avec $\llbracket \boldsymbol{\xi}_n \rrbracket = \mathbf{n}^+ (\mathbf{n}^+ \cdot \boldsymbol{\xi}^+ + \mathbf{n}^- \cdot \boldsymbol{\xi}^-)$ et $\llbracket \boldsymbol{\xi}_\tau \rrbracket = \boldsymbol{\xi}^+ - \boldsymbol{\xi}^- - \llbracket \boldsymbol{\xi}_n \rrbracket$. La contrainte macroscopique $\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)}$ est définie comme la moyenne de $\boldsymbol{\sigma}_m^{(0)}$ en intégrant (4.3.59d) sur toute la cellule Y et en utilisant (4.3.64), (4.3.59) et la périodicité sur les bords de la cellule :

$$\begin{aligned} \nabla_x \cdot d\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} &= 0 \\ d\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} &= \mathbb{C}^{eff} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \langle \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{du}_\pi^{(1)}) \rangle - \sum_{i=1}^\nu \boldsymbol{\alpha}_{m,i}^* dp_{g,i}^{(0)} \end{aligned} \quad (4.3.66)$$

où le tenseur d'élasticité effective du problème à trois échelles est donné par

$$\mathbb{C}^{eff} = \mathbf{C}_m^* : \langle \llbracket \mathbb{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi}) \rrbracket \rangle \quad (4.3.67)$$

qui dépend à la fois de la pression des fluides au travers de la dépendance de $\boldsymbol{\xi}$ et des paramètres de Barton-Bandis. L'équation (4.3.66) donne la forme incrémentale de la contrainte macroscopique en respectant le principe de la contrainte effective.

Le problème maintenant est de développer une équation pour la variation de la porosité des cleats. Tout d'abord, on détermine la variation d'ouverture des cleats $H(\mathbf{y})$ générée par la fluctuation du saut normal de $\mathbf{u}^{(1)}$

$$dH = \mathbf{n}^+ \cdot \llbracket \boldsymbol{\xi} \rrbracket : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \mathbf{n}^+ \cdot \llbracket \mathbf{du}_\pi^{(1)} \rrbracket \quad (4.3.68)$$

avec

$$\begin{aligned} \llbracket \boldsymbol{\xi} \rrbracket &= \boldsymbol{\xi}^+ - \boldsymbol{\xi}^- \\ \llbracket \mathbf{du}_\pi^{(1)} \rrbracket &= \mathbf{du}_\pi^{(1)+} - \mathbf{du}_\pi^{(1)-} \end{aligned} \quad (4.3.69)$$

La variation de la porosité des cleats est calculée par intégration sur toutes les interfaces matrice-cleats à l'intérieur de la cellule-unité.

$$d\phi_f = \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y} dH \, d\Gamma \quad (4.3.70)$$

En combinant la théorème de divergence et la périodicité, il vient :

$$d\phi_f = - \left[\langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x \left(d\mathbf{u}^{(0)} \right) + \left\langle \nabla_y \cdot d\mathbf{u}_\pi^{(1)} \right\rangle \right] \quad (4.3.71)$$

• Application aux nanopores sphériques

Le cas des nanopores sphériques permet de simplifier le modèle à trois échelles en passant de termes tensoriels à des termes scalaires. Dans ce contexte, on introduit la fonction caractéristique $\boldsymbol{\eta}$ solution de la fermeture suivante :

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot [\mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\eta})] &= 0 & \text{dans } Y_m \\ \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\eta}^+) \cdot \mathbf{n}^+ &= \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\eta}^-) \cdot \mathbf{n}^+ \\ &= K_n \llbracket \boldsymbol{\eta}_n \rrbracket + K_\tau \llbracket \boldsymbol{\eta}_\tau \rrbracket - \mathbf{n}^+ & \text{sur } \partial Y_{mf} \end{cases} \quad (4.3.72)$$

où $\llbracket \boldsymbol{\eta}_n \rrbracket = \mathbf{n}^+ (\mathbf{n}^+ \cdot \boldsymbol{\eta}^+ + \mathbf{n}^- \cdot \boldsymbol{\eta}^-)$ et $\llbracket \boldsymbol{\eta}_\tau \rrbracket = \boldsymbol{\eta}^+ - \boldsymbol{\eta}^- - \llbracket \boldsymbol{\eta}_n \rrbracket$. En utilisant le caractère scalaire de $\alpha_{m,i}^*$ dans l'équation (4.3.53), on peut utiliser les équations introduites ci-dessus et utiliser le problème (4.3.63) pour réduire l'équation (4.3.64) sous la forme

$$d\mathbf{u}^{(1)} = \boldsymbol{\xi} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(d\mathbf{u}^{(0)}) + \boldsymbol{\eta} \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \quad (4.3.73)$$

Comme mentionné précédemment à propos de l'équation (4.3.64) pour $\boldsymbol{\xi}$, les fonctions $\boldsymbol{\xi}$ et $\boldsymbol{\eta}$ de l'équation précédente ne doivent pas être confondues avec leurs analogues introduites à l'échelle nanoscopique dans les équations (4.3.11) et (4.3.15). Cette nouvelle forme de $\mathbf{u}_\pi^{(1)}$ correspondant au deuxième terme de l'équation (4.3.73) nous autorise à recomposer la contrainte macroscopique dans la formulation (4.3.66) pour écrire

$$d\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} = \mathbb{C}^{eff} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(d\mathbf{u}^{(0)}) - \sum_{i=1}^{\nu} [\bar{\alpha}(\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) + \alpha_{m,i}^* \mathbf{I}] dp_{g,i}^{(0)} \quad (4.3.74)$$

avec

$$\bar{\alpha} = - \langle \mathbf{C}_m^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\eta}) \rangle = - \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle \quad (4.3.75)$$

Cette relation entre les deux fonctions caractéristiques $\boldsymbol{\eta}$ et $\boldsymbol{\xi}$ prouvée dans le cadre du problème poroélastique classique assure la symétrie des équations de Biot [3]. Cette égalité reste toujours valide ici alors que $\boldsymbol{\eta}$ et $\boldsymbol{\xi}$ sont dépendants des rigidités de Barton-Bandis. Les calculs sont détaillés dans l'Appendice C.

Le premier terme à droite dans l'équation (4.3.74) représente la forme incrémentale de la contrainte effective macroscopique reliée directement à la déformation à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ tandis que le deuxième terme désigne le problème de Biot non classique dépendant de la pression des gaz.

Le tenseur de Biot-Willis modifié est défini ci-dessous :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_i^T : &= \bar{\alpha}(\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) + \alpha_{m,i}^* \mathbf{I} \\ &= \underbrace{\alpha_f \bar{\alpha} + \alpha_m (\mathbf{I} - \bar{\alpha})}_{\text{Poroelasticité non-linéaire}} - \underbrace{(\gamma_i + \nu\beta_i) (\mathbf{I} - \bar{\alpha})}_{\text{Effets de solvatation}} \end{aligned} \quad (4.3.76)$$

La décomposition α_i^T inclut une partie du problème poroélastique classique en combinant l'effet de Barton-Bandis pour les cleats et une partie découlant de la force de solvation. Il faut noter que la deuxième partie va provoquer une augmentation significative de α_i^T par rapport à la valeur unité maximale du problème de Biot classique.

Enfin, on va établir l'équation pour la perturbation de l'ouverture des cleats. En intégrant avec l'équation (4.3.73), on a :

$$dH = \mathbf{n}^+ \cdot \llbracket \boldsymbol{\xi} \rrbracket : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \mathbf{n}^+ \cdot \llbracket \boldsymbol{\eta} \rrbracket \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \quad (4.3.77)$$

En utilisant le théorème de la divergence et en considérant la relation (4.3.75), on est capable d'exprimer la variation de la porosité des cleats ϕ_f comme suit :

$$\begin{aligned} d\phi_f &= - \left[\langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) + \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \right] \\ &= \bar{\boldsymbol{\alpha}} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) - \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \end{aligned} \quad (4.3.78)$$

4.3.5 Résumé du modèle à trois échelles

Par souci de simplicité et afin de faciliter l'analyse des résultats numériques, la simulation va seulement considérer sauf mention contraire la présence de nanopores sphériques tous de même taille.

Connaissant les paramètres $\{K_n, K_\tau\}$ des cleats, les équations (4.3.65) et (4.3.72) permettent de calculer les fonctions caractéristiques $\boldsymbol{\xi}$ et $\boldsymbol{\eta}$. Le modèle macroscopique à trois échelles combinant force de solvation et comportement non linéaire des cleats gouverné par la loi de Barton-Bandis et en supposant un équilibre en pression entre la matrice et les cleats s'écrit finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_x \cdot \mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} = 0 \\ \mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} = \mathbb{C}^{eff} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) - \sum_{i=1}^{\nu} \alpha_i^T dp_{g,i}^{(0)} \\ \mathbf{d}\phi_f = \bar{\boldsymbol{\alpha}} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) - \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i}^{(0)} \end{array} \right. \quad (4.3.79)$$

avec les coefficients homogénéisés $\{\mathbb{C}^{eff}, \alpha_i^T\}$ donnés par (4.3.67) et (4.3.76).

Dans le cas d'une matrice dense (sans pores) ($\alpha_m \simeq 0$), si l'on compte l'absence de la force de solvation à l'échelle nanoscopique ($\gamma_i = \nu \simeq 0$) et l'on suppose le coefficient de Biot des cleats $\alpha_f = 1$, la symétrie des équations de Biot est retrouvée :

$$\mathbf{d}\boldsymbol{\sigma}_T^{(0)} = \mathbb{C}^{eff} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) - \bar{\boldsymbol{\alpha}} dp_g^{(0)} \quad (4.3.80)$$

$$\mathbf{d}\phi_f = \bar{\boldsymbol{\alpha}} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}^{(0)}) - \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle dp_g^{(0)} \quad (4.3.81)$$

4.4 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Cette section vise à comparer les résultats numériques fournis par le modèle avec des données expérimentales. La figure 4.4 représente l'installation expérimentale réalisée par Day et al. [28] pour observer le gonflement du charbon lors de l'injection de gaz.

L'échantillon est mis à la température désirée et l'enceinte est remplie à la pression requise. Le charbon est laissé au moins deux jours pour atteindre l'équilibre avant la mesure.

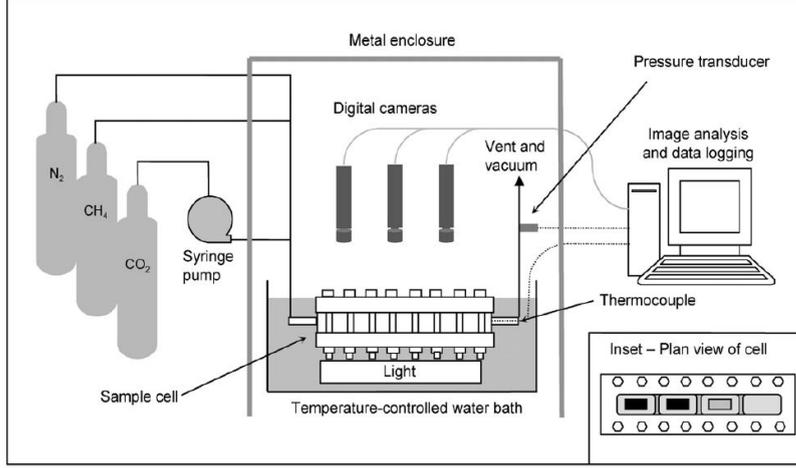


FIGURE 4.4 – Installation expérimentale pour le gonflement du charbon [28].

Dans ces conditions expérimentales, la pression du fluide sur le bord extérieur de l'échantillon est égale à la pression présente dans des cleats. Il est donc légitime de supposer que l'ouverture des cleats reste à une valeur constante pendant l'expérience. La déformation totale de l'échantillon est alors exactement la déformation de la matrice. Le modèle théorique à trois échelles peut être réduit au modèle à deux échelles (solide + nanopores) en négligeant le rôle des cleats.

4.4.1 Cas de nanopores sphériques

Pour effectuer la comparaison, le milieu est supposé se composer d'une phase solide et de nanopores sphériques. Nous rappelons les équations appliquées aux cavités sphériques sous forme incrémentale en adoptant l'approximation $p_m = \sum_{i=1}^{\nu} p_{m,i}$:

$$\begin{cases} \nabla \cdot d\boldsymbol{\sigma}_m &= 0 \\ d\boldsymbol{\sigma}_m &= \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}(d\mathbf{u}) - \alpha_m (dp_m + d\Pi) \mathbf{I} \\ d\phi_m &= \alpha_m \nabla \cdot (d\mathbf{u}) + \sum_i \beta_i dp_{m,i} \\ \beta_i &= \left(\frac{d\Pi}{dp_{m,i}} + 1 \right) \frac{\alpha_m - \phi_m^{ref}}{k_s} \end{cases} \quad (4.4.1)$$

Nous allons comparer notre modèle à deux échelles avec les résultats expérimentaux de Day et al. [28] dans le cas d'une injection de dioxyde de carbone pur. Le milieu sera supposé isotrope et l'on introduit la déformation volumique $\epsilon_v = \nabla \cdot \mathbf{u}$.

Sur le bord extérieur de l'échantillon, une pression uniforme du gaz est imposée. La variation cette pression va entraîner un changement du comportement de la matrice, en particulier du module d'élasticité isostatique K_m . Le problème obéit aux équations suivantes :

$$\begin{cases} -dp_m &= K_m d\epsilon_v - \alpha_m (dp_m + d\Pi) \\ d\phi_m &= \alpha_m d\epsilon_v + (dp_m + d\Pi) \frac{\alpha_m - \phi_m^{ref}}{k_s} \end{cases} \quad (4.4.2)$$

Afin de résoudre complètement ce problème, on a besoin de déterminer la valeur de K_m ainsi que celle du coefficient Biot α_m . K_m est calculé à l'aide de l'approche analytique de Mori-Tanaka. D'autres techniques pourraient être utilisées : le modèle auto-cohérent

[101] ou des approches numériques soit par la méthode des éléments finis (FEM) soit par la méthode utilisant la transformation de Fourier rapide [68]. En théorie, le milieu se comporte non linéairement à cause la modification la taille des pores. On doit donc mettre à jour la valeur de K_m qui varie légèrement à chaque pas de calcul.

Grâce à la détermination de K_m , le coefficient de Biot est déduit par :

$$\alpha_m = 1 - \frac{K_m}{k_s} \quad (4.4.3)$$

Comme hypothèse de calcul, nous supposons que l'échantillon à l'état initial contient toujours une petite quantité de gaz adsorbé même après la procédure de dégazage. C'est la raison pour laquelle a été choisie la valeur initiale de la pression de CO_2 indiquée dans la table 4.1.

Paramètres	Unité	Valeur
Température T	K	313
Diamètre de la molécule d_{CO_2}	m	3.9×10^{-10}
Diamètre du pore $D_p = 2R$	m	$5 d_{\text{CO}_2}$
Pression à l'état initial p_m^{ini}	MPa	0.35
Module d'élasticité isostatique k_s	GPa	2.1
Coefficient de Poisson de la phase solide ν_s		0.4
Porosité initiale de la matrice ϕ_m^{ini}	%	17.3

TABLE 4.1 – Paramètres pour la validation du modèle à deux échelles dans le cas de pores sphériques.

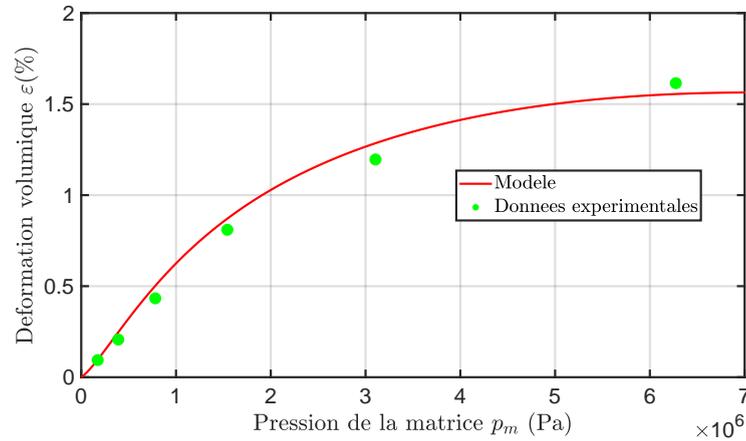


FIGURE 4.5 – Déformation volumique numérique et expérimentale [28] en fonction de la pression de CO_2 dans le cas de pores sphériques.

La figure 4.5 représente la déformation volumique du charbon en fonction de la pression de CO_2 injectée. La courbe rouge correspond aux résultats numériques tandis que les points verts sont les données expérimentales. La valeur de ϵ_v croît rapidement au début quand la pression du gaz est encore faible puis elle a tendance à ralentir pour des pressions plus élevées. Le calcul numérique du modèle à deux échelles est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La figure 4.6 montre la variation de la porosité de la matrice en fonction de la pression p_m du gaz. Comme prévu, le gonflement du charbon s'accompagne d'une augmentation du volume des nanopores.

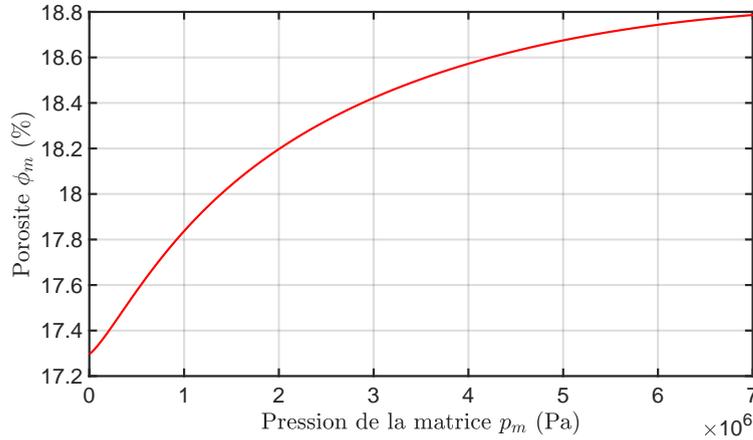


FIGURE 4.6 – Variation de la porosité de la matrice ϕ_m en fonction de la pression de CO_2 .

4.4.2 Cas de nanopores ellipsoïdaux

Le calcul précédent a démontré l'efficacité du modèle utilisant des pores sphériques à reproduire les résultats expérimentaux. À titre d'exercice nous allons maintenant considérer que les nanopores sont des ellipsoïdes de type oblate ayant tous la même taille. Les grands axes mesurent $a = b = 4d_{\text{CO}_2}$ et le petit axe $c = 2d_{\text{CO}_2}$. Le calcul de DFT-FMT est réalisé à température constante $T = 313$ K.

La figure 4.7 représente le profil de la force de solvatation en fonction de la coordonnée z (adimensionnée par d_{CO_2}) et de la pression d'équilibre de CO_2 . Avec cette géométrie de la cavité, la force de solvatation oscille entre valeurs positives et valeurs négatives. Contrairement au cas ellipsoïdal présenté dans le chapitre 2, la phase fluide tire sur la paroi solide à certains endroits et la pousse à d'autres endroits.

A cause de la complexité du calcul de $\mathbf{\Pi}$, le calcul sera limité ici à une seule taille d'ellipsoïdes. Pour effectuer les calculs, on construit une cellule-unité contenant la phase solide et 100 nanopores ellipsoïdaux distribués aléatoirement selon la position et l'angle de rotation en s'assurant que les ellipsoïdes tous identiques ne se croisent pas (voir figure 4.8). Les caractéristiques du milieu sont les mêmes que dans la partie précédente (voir table 4.1) sauf que maintenant la porosité de la matrice vaut 10.4 %. Puisque la géométrie de la cellule-unité est fixée, le calcul non linéaire de la partie précédente devient linéaire avec un tenseur des constantes élastiques à l'échelle microscopique \mathbf{C}_m et un tenseur de Biot-Willis $\boldsymbol{\alpha}_m$ constants. \mathbf{C}_m est calculé par application successive de tenseurs des déformations moyens dans la cellule-unité suivant les différentes directions, procédure équivalente à la résolution des problèmes de fermeture (4.3.16) et à l'application de la relation (4.3.19). $\boldsymbol{\alpha}_m$ est obtenu à l'aide de la solution du problème de fermeture (4.3.13) et à l'application de la formule (4.3.24).

\mathbf{F}_S donné par l'équation (4.3.25) est calculé en résolvant dans la cellule-unité le problème (4.3.14) en $\mathbf{u}_\pi^{(1)}$. La figure 4.9 montre les composantes diagonales $F_{S,11}$, $F_{S,22}$, $F_{S,33}$ du tenseur \mathbf{F}_S . Les trois termes sont presque identiques pour toutes les valeurs de p_m . L'effet local de $\mathbf{\Pi}$ a disparu puisque le milieu a été structuré de manière aléatoire. Ces composantes, d'abord positives (indiquant une traction exercée par le gaz sur la paroi) aux faibles pressions de CO_2 , passent ensuite par un maximum au voisinage de 0.36 MPa (valeur que nous choisirons dans la suite comme pression de référence) avant de décroître quand la pression de CO_2 augmente jusqu'à atteindre des valeurs négatives (pression exer-

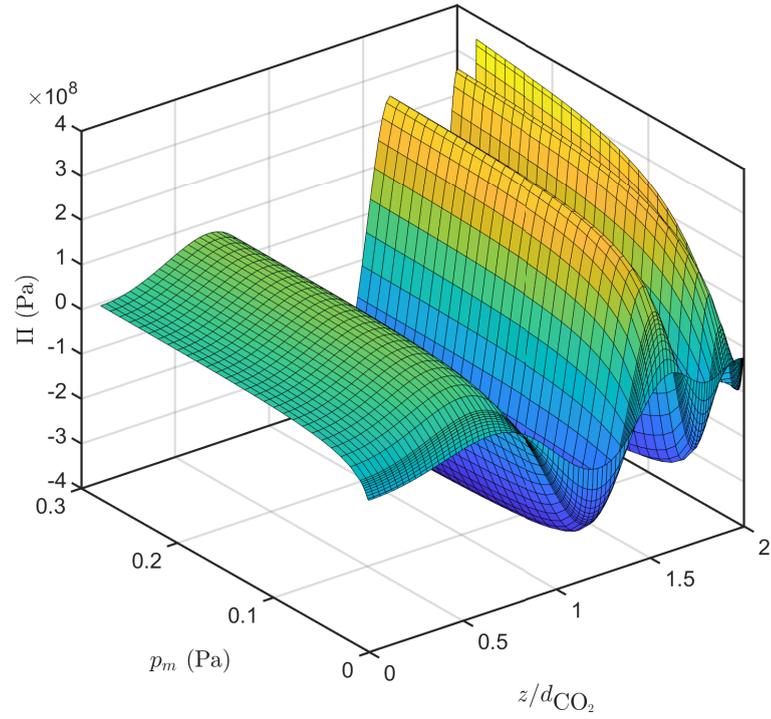


FIGURE 4.7 – Force de solvation Π en fonction de la coordonnée z adimensionnée et de la pression de CO₂.

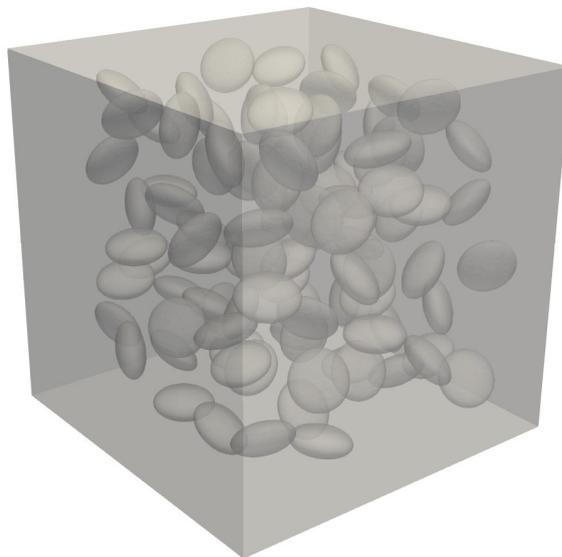


FIGURE 4.8 – Cellule-unité pour la matrice comprenant des nanopores ellipsoïdaux.

cée par le gaz sur la paroi) aux grandes pressions de CO₂. Si l'on compare cette géométrie ellipsoïdale avec la géométrie sphérique de la figure 2.12 où $\mathbf{F}_S = -\alpha_m \Pi \mathbf{I}$, nous observons le même type de comportement : à partir de la pression de référence, l'augmentation de la pression de CO₂ conduit à relâcher progressivement l'effort de traction puis à augmenter la pression sur la paroi du nanopore.

Par ailleurs, la figure 4.10 indique les composantes hors diagonale du tenseur symétrique de gonflement $F_{S,12}, F_{S,13}, F_{S,23}$. Comme attendu, les termes non diagonaux sont très faibles d'environ deux ordres de grandeur par rapport aux termes diagonaux. Ceci montre que le cisaillement est négligeable dans la configuration considérée.

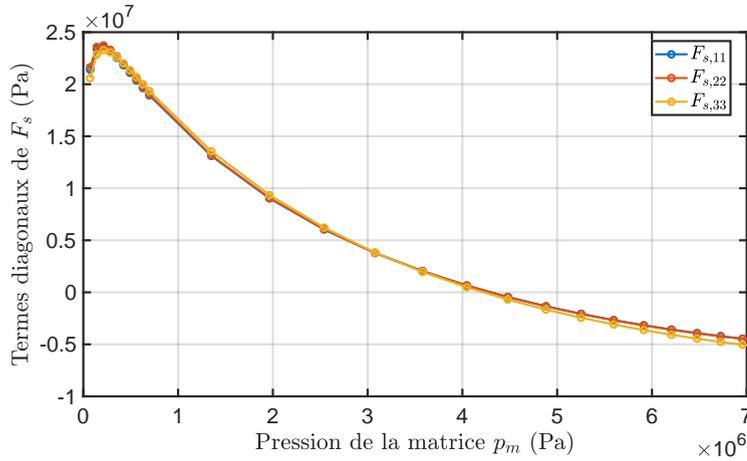


FIGURE 4.9 – Termes diagonaux du tenseur de gonflement \mathbf{F}_S en fonction de la pression de CO₂.

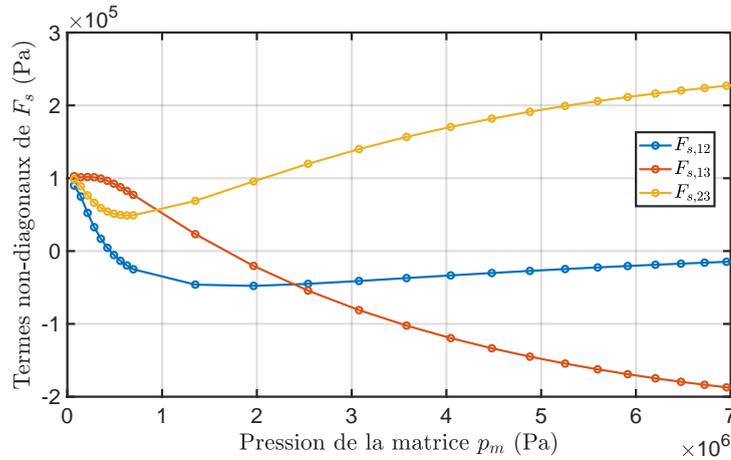


FIGURE 4.10 – Termes non diagonaux du tenseur de gonflement \mathbf{F}_S en fonction de la pression de CO₂.

L'équation d'équilibre de la matrice solide s'écrit

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_m = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}) - \alpha_m p_m \mathbf{I} + \mathbf{F}_S \end{cases} \quad (4.4.4)$$

Pour simuler l'expérience de Day et al. [28], on considère que la condition sur le bord extérieur de la matrice solide est une pression uniforme correspondant à la pression imposée.

La solution du système d'équations (4.4.4) correspond donc à une contrainte uniforme dans la matrice

$$\boldsymbol{\sigma}_m = -p_m \mathbf{I} = \mathbf{C}_m : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) - \boldsymbol{\alpha}_m p_m + \mathbf{F}_S \quad (4.4.5)$$

Par conséquent, chaque composante du tenseur des déformations, uniforme en tout point de la matrice (et satisfaisant donc nécessairement au principe de compatibilité des déformations) est donné par :

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) = \mathbf{S}_m : [p_m (\boldsymbol{\alpha}_m - \mathbf{I}) - \mathbf{F}_S] \quad (4.4.6)$$

où $\mathbf{S}_m = \mathbf{C}_m^{-1}$ est le tenseur de souplesse ou tenseur de complaisance [30].

Dans le cas général, la déformation n'est pas nécessairement uniforme dans les trois directions et la déformation volumique doit être calculée par la formule $\epsilon_v = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$.

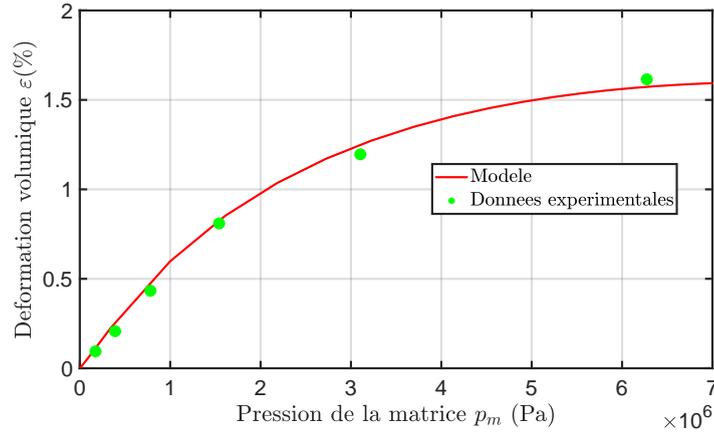


FIGURE 4.11 – Déformation volumique théorique et expérimentale [28] en fonction de la pression de CO_2 dans le cas de pores ellipsoïdaux.

Finalement, la figure 4.11 représente la courbe de déformation volumique de la matrice en fonction de la pression de CO_2 . Comme dans le cas sphérique, le modèle pour le cas ellipsoïdal montre un bon accord entre le calcul numérique et les données expérimentales de Day et al. [28]. Il faut noter que ce résultat est obtenu pour une porosité de la matrice ϕ_m nettement plus faible que dans le cas sphérique. Ceci est sans doute dû aux valeurs plus importantes de la force de solvatation pour des nanopores ellipsoïdaux.

4.5 Poromécanique à l'échelle du réservoir

On considère seulement ici la présence de CO_2 dans des nanopores sphériques ayant tous le même diamètre D_p et avec une porosité donnée de la matrice.

4.5.1 Coefficients γ et ν de la matrice

Dans cette partie, on va calculer les coefficients γ et ν du modèle à deux échelles qui sont donnés par la dérivée de la pression de gonflement F_S relativement à la pression du gaz et à la porosité de la matrice (voir équation (4.3.29)).

Paramètres	Unité	Valeur
Température T	K	318
Diamètre moléculaire de CO ₂ d_{CO_2}	m	3.9×10^{-10}
Diamètre du pore $D_p = 2R$	m	$5 d_{\text{CO}_2}$
Pression de référence p_m^{ref}	MPa	0.5
Module d'élasticité isostatique de la phase solide k_s	GPa	4.5
Coefficient de Poisson de la phase solide ν_s		0.4
Porosité de référence de la matrice ϕ_m	%	18.5
Coefficient de Biot de matrice α_m		0.5
Module d'Young de la matrice E_m	GPa	1.86
Coefficient de Poisson de la matrice ν_m		0.36
Rigidité normale initiale K_{ni} [15]	GPa/m	6.6
Rigidité tangentielle initiale $K_{\tau i}$ [15]	GPa/m	6.6
Ouverture initiale V_m [15]	m	107×10^{-6}
Rigidité normale de référence K_n^{ref}	GPa/m	1111
Rigidité tangentielle de référence K_τ^{ref}	GPa/m	6.6
Ouverture de référence V_m^{ref}	m	8.25×10^{-6}
Porosité des cleats de référence ϕ_f^{ref}		0.41%

TABLE 4.2 – Paramètres du calcul.

Les paramètres nécessaires au calcul sont donnés dans la table 4.2. La figure 4.12 montre la variation du coefficient γ en fonction de la pression de CO₂. On observe une chute initiale suivie par une augmentation progressive. La valeur de γ est toujours négative. Pour ces pressions pas trop petites de CO₂, quand on augmente la pression, davantage de molécules de CO₂ se trouvent dans la zone répulsive du potentiel de Lennard-Jones fluide-paroi et la traction exercée par les molécules de fluide sur la paroi diminue.

Le coefficient de Biot modifié de la matrice α_m^* peut maintenant être calculé à l'aide de la relation (4.3.43) et est donné sur la figure 4.13 en fonction de pression de CO₂. Il reproduit la tendance observée pour γ et est plus grand que le coefficient de Biot de la matrice $\alpha_m = 0.5$ en l'absence de force de solvation. α_m^* augmente d'abord rapidement, passe par un maximum, puis diminue avec l'augmentation de la pression du gaz. Cependant, la valeur minimale de α_m^* reste supérieure à 1 qui est la limite supérieure d'un coefficient de Biot en poroélasticité classique.

En considérant la matrice isotrope, le module d'élasticité isostatique est calculé selon la relation $9K_m^* = \mathbf{C}_m^* : \mathbf{I} : \mathbf{I}$ en fonction du diamètre de la cavité pour trois valeurs différentes de la pression du gaz. K_m^* est peu sensible au changement de taille du pore et à la valeur de p_m même après avoir tenu compte de l'effet de la force de solvation via le terme $\nu = dF_s/d\phi_m$ (voir figure 4.14). De plus, à partir de l'équation (4.3.53), le second coefficient de Lamé modifié μ_m^* reste exactement égal à celui de la matrice. C'est la raison pour laquelle on peut adopter l'approximation $\mathbf{C}_m^* \simeq \mathbf{C}_m$ dans la suite des calculs.

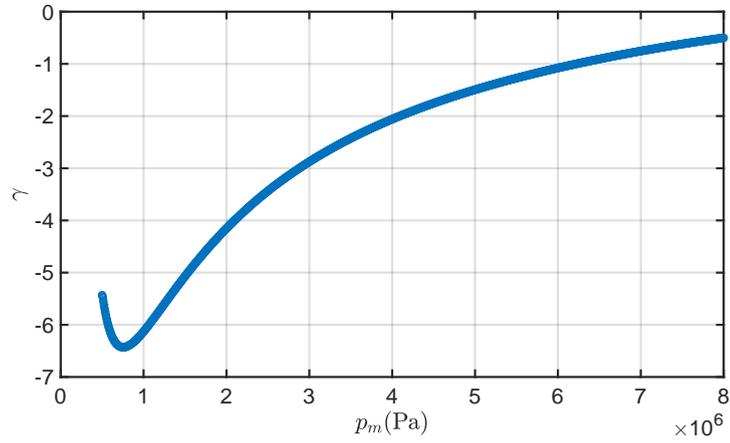


FIGURE 4.12 – Variation of γ .

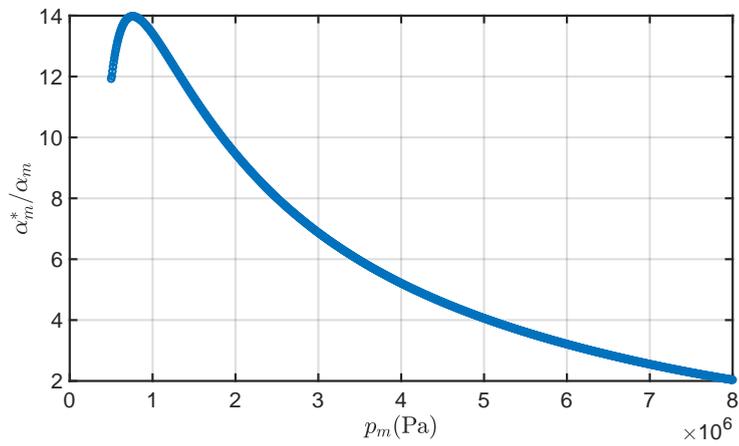


FIGURE 4.13 – α_m^*/α_m en fonction de la pression de CO_2 .

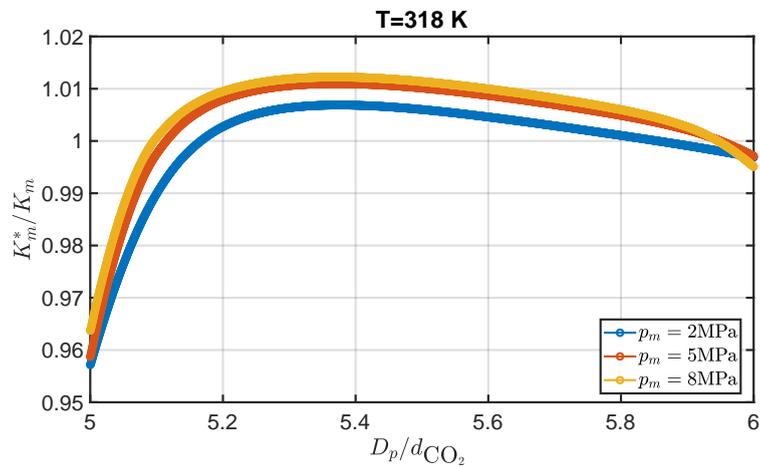


FIGURE 4.14 – Variation de K_m^*/K_m avec le diamètre des pores pour différentes valeurs de la pression de CO_2 .

4.5.2 Résultats pour l'homogénéisation à trois échelles

On procède maintenant au calcul des coefficients du modèle à trois échelles en intégrant le rôle des rigidités $\{K_n, K_\tau\}$ introduites par Barton-Bandis pour décrire le système des cleats. La simulation est effectuée pour les deux types de cellule illustrés dans la figure 4.15 : soit simplement deux cleats perpendiculaires soit une géométrie plus sophistiquée basée sur le concept des *face cleats* et des *butt cleats* [87].

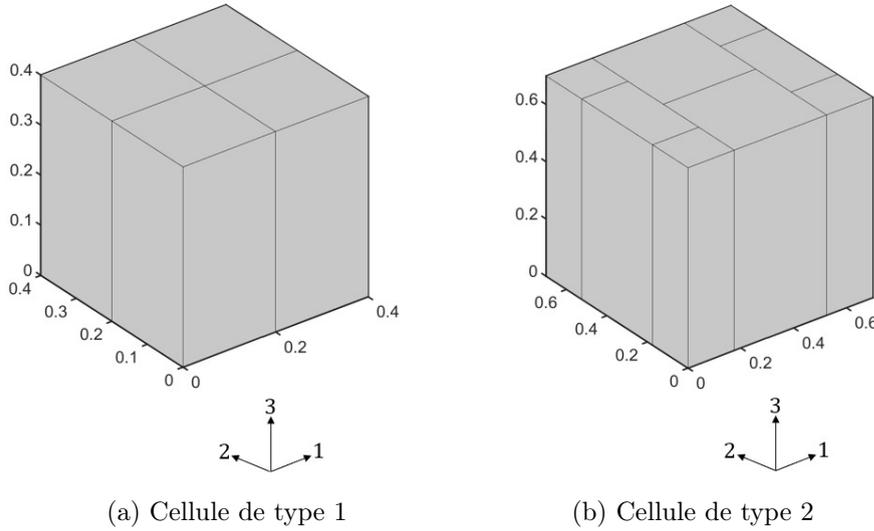


FIGURE 4.15 – Deux configurations de la cellule-unité incluant les cleats.

Les deux configurations de la figure 4.15 possèdent une même valeur de la porosité initiale ainsi que les mêmes paramètres initiaux pour les cleats. Sur les bords de la cellule sont imposées des conditions de périodicité. Pour la cellule de type 1, les problèmes auxiliaires (4.3.65) et (4.3.72) peuvent être résolus analytiquement pour $\{K_n, K_\tau\}$ donnés (voir les appendices D et E). La cellule de type 2 qui sera utilisée au §4.5.3 est de géométrie plus complexe à cause du réseau de cleats. Le calcul sera alors réalisé numériquement en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics with MATLAB , module Structural Mechanics avec l'option "Thin Elastic Layer".

Malgré la simplicité de la géométrie de type 1 (figure 4.15a), le changement d'échelle va entraîner une anisotropie du milieu causée par la distinction entre les deux cleats perpendiculaires. Si le cleat (*I*) correspondant au plan $y_1 = \ell/2$ (ℓ est la taille de la cellule-unité) possède les rigidités normale et tangentielle $\{K_n^I, K_\tau^I\}$ et le cleat (*II*) localisé dans le plan $y_2 = \ell/2$ possède les rigidités $\{K_n^{II}, K_\tau^{II}\}$, les composantes de la rigidité effective sont données par :

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{1111}^{eff} &= \frac{K_n^I \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^{II} \ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2} \\ \mathbb{C}_{2222}^{eff} &= \frac{K_n^{II} \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^I \ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2} \\ \mathbb{C}_{3333}^{eff} &= \lambda + 2\mu - \frac{\lambda^2(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell)}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\ \mathbb{C}_{1122}^{eff} &= \mathbb{C}_{2211}^{eff} = \frac{\lambda K_n^I K_n^{II} \ell^2}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbb{C}_{1212}^{eff} &= \frac{\mu K_{\tau}^I K_{\tau}^{II} \ell}{\mu(K_{\tau}^I + K_{\tau}^{II}) + K_{\tau}^I K_{\tau}^{II} \ell} \\
\mathbb{C}_{1133}^{eff} &= \frac{\lambda(2\mu + K_n^{II} \ell) K_n^I \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\
\mathbb{C}_{2233}^{eff} &= \frac{\lambda(2\mu + K_n^I \ell) K_n^{II} \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\
\mathbb{C}_{1313}^{eff} &= \frac{\mu K_{\tau}^I \ell}{\mu + K_{\tau}^I \ell} \\
\mathbb{C}_{2323}^{eff} &= \frac{\mu K_{\tau}^{II} \ell}{\mu + K_{\tau}^{II} \ell}
\end{aligned} \tag{4.5.1}$$

Le détail des calculs est présenté dans l'Appendice D. Par rapport aux propriétés de la matrice dans le cas isotrope, le tenseur \mathbb{C}^{eff} a une forme plus complexe du fait du comportement des cleats. L'anisotropie provient non seulement de la structure géométrique de la cellule-unité mais est aussi provoquée par les propriétés indépendantes des deux cleats. Contrairement au cas isotrope classique, on s'aperçoit que $\mathbb{C}_{1212} \neq (\mathbb{C}_{1111} - \mathbb{C}_{1122})/2$ du fait que la rigidité tangentielle du cleat K_{τ} est différente de la rigidité normale K_n . Cela est une source supplémentaire d'anisotropie. Par souci de simplicité, les paramètres des cleats seront choisis de manière à imposer une isotropie transversale au milieu homogénéisé. Il s'agit de prendre deux cleats identiques ayant $K_n^I = K_n^{II} = K_{\tau}^I = K_{\tau}^{II}$.

La figure 4.16 montre les valeurs horizontales $\alpha_{11}^T = \alpha_{22}^T$ et les valeurs verticales α_{33}^T des composantes du tenseur de Biot-Willis global en fonction de la pression de CO_2 . D'abord, α^T monte du fait de l'augmentation de la force de solvation pour les valeurs les plus basses de p_m . Puis, il atteint un maximum au voisinage de 1 MPa. Ensuite, les courbes ont tendance à diminuer pour des pressions plus élevées. De plus, on note la croissance de la rigidité effective du réservoir illustrée par la composante \mathbb{C}_{1111}^{eff} qui est présentée sur la figure 4.17 en fonction de la pression du gaz. La raison de cette croissance est l'augmentation de la rigidité des cleats induite par le gonflement de la matrice.

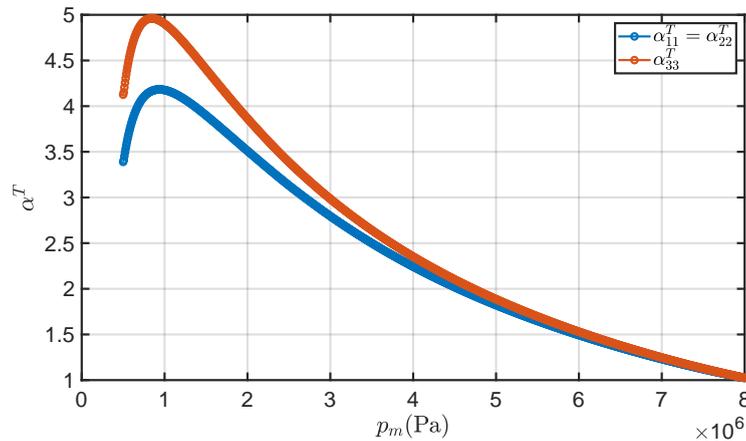


FIGURE 4.16 – Dépendance de α^T vis-à-vis de la pression du gaz.

4.5.3 Effet de la condition aux limites macroscopique

L'objectif du chapitre est d'étudier le comportement purement mécanique du milieu. C'est la raison pour laquelle la pression du fluide est considérée partout uniforme à l'échelle

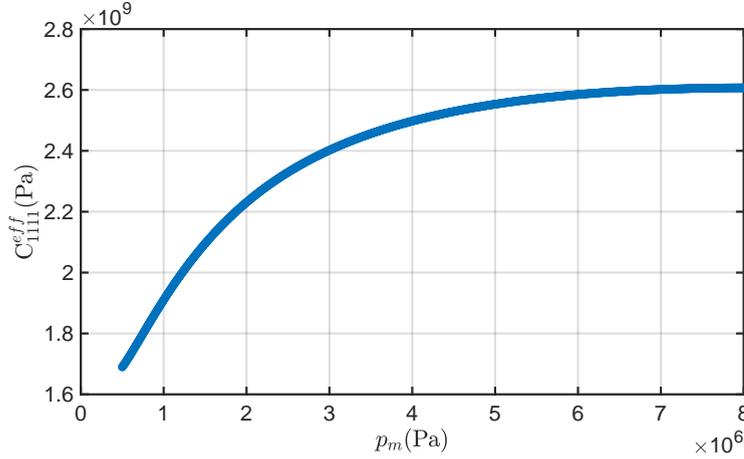


FIGURE 4.17 – Dépendance de C_{1111}^{eff} vis-à-vis de la pression du gaz.

macroscopique. Le couplage entre les phénomènes du transport et la mécanique sera détaillé au chapitre 5.

Considérons la condition aux limites à l'échelle du réservoir. Si l'on suppose d'abord que son volume est constant avec des bords extérieurs fixés, comme la pression du gaz est spatialement uniforme, le terme $\mathcal{E}_x(\mathbf{du}^{(0)})$ est nul dans le système d'équations (4.3.79).

La figure 4.18 montre la fermeture des cleats avec la croissance de la pression de CO_2 pour les deux types de cellules précédentes. Bien que les deux géométries soient très différentes, les deux courbes de porosité collent assez bien et tendent vers une valeur asymptotique quasi identique. Ces résultats soulignent la possibilité d'utiliser une cellule simple plutôt qu'une cellule sophistiquée tout en conservant la physique du problème.

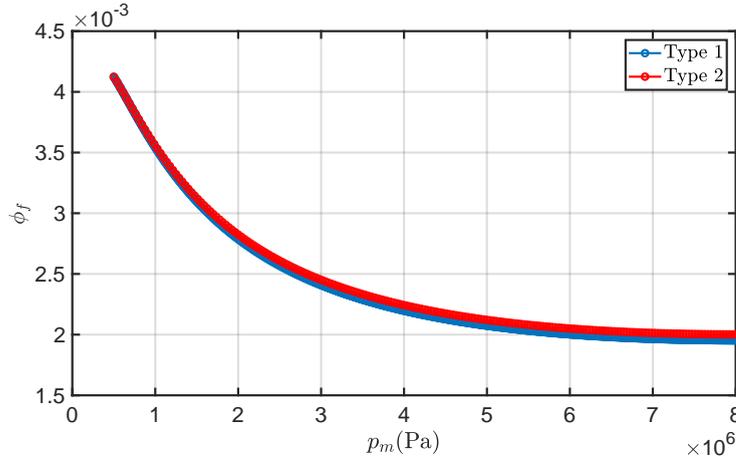


FIGURE 4.18 – Variation de la porosité des cleats ϕ_f en fonction de la pression de CO_2 pour deux configurations microscopiques.

Pour montrer que la condition aux limites à l'échelle macroscopique joue un rôle crucial sur la variation de la porosité des cleats, considérons maintenant que le réservoir est soumis à une charge constante sur les bords. En faisant appel à la fermeture (4.3.79), on s'aperçoit que l'incrément de la contrainte totale est égal à zéro. Cette condition permet que le milieu se déforme librement. Par conséquent, le terme $\mathcal{E}_x(\mathbf{du}^{(0)})$ est calculé en fonction de C^{eff} et de $\boldsymbol{\alpha}^T$. Ceci entraîne une contribution de la déformation macroscopique sur le

comportement de ϕ_f . La cellule de type 1 est toujours choisie pour cette étude. La figure

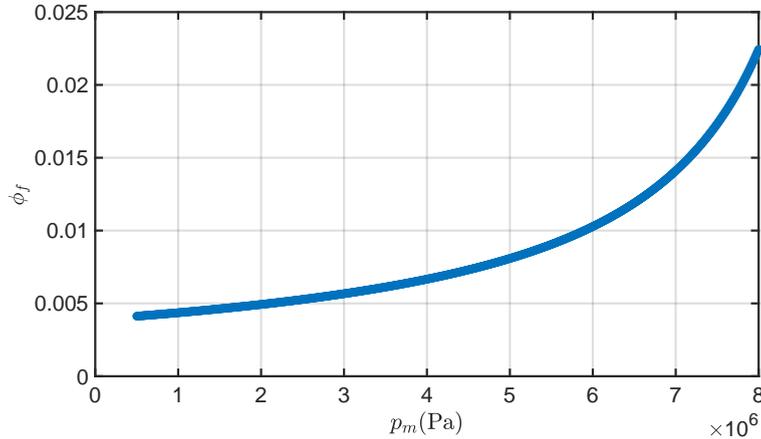


FIGURE 4.19 – Variation de la porosité des cleats ϕ_f en fonction de la pression de CO_2 pour une charge imposée constante.

4.19 représente la dépendance de ϕ_f relativement à la pression de CO_2 en considérant une contrainte macroscopique constante en faisant varier p_m . Sur cette figure, le comportement de la porosité des cleats est totalement opposé à celui observé en utilisant l'hypothèse de volume constant du réservoir. L'augmentation de la pression du fluide provoque une croissance rapide de ϕ_f , jusqu'à une valeur plus de 5 fois plus grande que la valeur initiale. Ce phénomène vient du déplacement libre sur les bords à l'échelle macroscopique et son mécanisme peut être expliqué par deux éléments : d'abord le gonflement de la matrice puis l'ouverture des cleats, les deux augmentant avec la pression du fluide tandis que la charge est maintenue constante sur les bords du réservoir. Grâce à ce résultat, on voit le rôle très important de la condition aux limites à l'échelle macroscopique sur la porosité des cleats. Elle doit donc être raisonnablement choisie pour chaque problème physique considéré.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode de changement d'échelle par l'homogénéisation périodique a été utilisée pour homogénéiser les équations locales de manière réitérée. La première étape vise à construire une équation pour la contrainte dans la matrice constituée d'une phase solide et de nanopores fermés, quelle que soit leur géométrie. Contrairement au cas de la poroélasticité classique, la présence de la force de solvation $\mathbf{\Pi}$ entraîne un effet non trivial car sa magnitude est en général plus élevée que la pression d'équilibre des fluides. Pour une cavité de forme complexe telle que la géométrie ellipsoïdale, cette force n'est pas uniforme et varie localement sur l'interface solide-pore. La force de solvation $\mathbf{\Pi}$ va faire augmenter le coefficient de Biot-Willis qui va pouvoir devenir supérieur à l'unité. Dans une seconde étape, l'homogénéisation est ensuite réitérée pour décrire le comportement macroscopique du réservoir composé de la matrice de charbon et d'un réseau de fractures naturelles dénommées cleats. Pour obtenir un modèle réaliste, on considère que les cleats se comportent de manière non linéaire au travers du contact entre les surfaces opposées des cleats. La modélisation de ce phénomène introduite par Barton-Bandis est appliquée aux réservoirs de gaz de charbon. L'injection de CO_2 dans le réservoir provoque une dilatation du volume de la matrice qui peut entraîner une forte réduction de la porosité des cleats, ceci dépendant des conditions extérieures appliquées. Cette réduction est bien sûr ralentie par

les rigidités $\{K_n, K_\tau\}$ des cleats qui aident les cleats à rester ouverts et permet d'assurer un transport régulier des gaz dans le réservoir.

Chapitre 5

Modèle à trois échelles pour le transport des gaz et de l'eau

Contrairement aux réservoirs conventionnels, les réservoirs de gaz de charbon, (*CoalBed Methane* ou CBM) contiennent principalement le méthane à l'état adsorbé à l'intérieur des nanopores de la matrice. Le réseau des cleats est d'abord saturé principalement par l'eau et par une petite quantité du gaz libre. Pour exploiter le gaz, l'eau doit être d'abord retirée, ce qui est obtenu simplement en réduisant la pression du réservoir. Une fois suffisamment d'eau éliminée, le réseau des cleats devient percolant pour la phase gaz et le méthane sera transporté par diffusion de l'intérieur de la matrice vers les cleats, puis évacué sous l'effet du gradient de pression au travers du réseau de cleats vers le puits de production [100]. La première période d'exploitation correspond donc à la production de l'eau. Suit la période de production de CH_4 . Quand la production de méthane commence à diminuer significativement, une injection de CO_2 peut permettre d'accélérer la production de méthane. C'est ce que l'on dénomme ECBM ou *Enhanced CoalBed Methane*. Un des avantages supplémentaires est de stocker CO_2 qui est un des facteurs principaux provoquant l'effet de serre. Dans ce chapitre, l'objectif est d'abord de construire, toujours par changement d'échelle, les équations pour l'écoulement multiphasique de CH_4 et de CO_2 ainsi que de l'eau. Puis en couplant les équations du transport avec le problème poromécanique présenté au chapitre précédent, des simulations numériques de l'exploitation de réservoirs de gaz de charbon seront présentées.

5.1 Transport des gaz dans la matrice

Le transport des gaz au travers de la phase solide de la matrice est un problème redoutablement complexe si l'on souhaite l'examiner à l'échelle moléculaire. Toutefois ce transport s'effectue sur des distances très courtes de l'ordre du millimètre correspondant à un demi-espacement entre cleats et la constante de temps associée sera inférieure à la journée alors que l'exploitation d'un réservoir de gaz de charbon se déroule sur des échelles de temps de l'ordre de l'année. C'est pourquoi nous nous contenterons ici d'une description très simplifiée des processus de transport dans cette phase même si le stockage du gaz dans les nanopores est décrit précisément au moyen des outils développés dans le chapitre 2.

5.1.1 Équations à l'échelle des pores

On considère la matrice se composant d'une phase solide dénotée Ω_s et d'une phase de nanopores déconnectés Ω_n . Les nanopores sont supposés à l'équilibre thermodynamique

décrit par une pression de bulk (le système est supposé isotherme). Dans la matrice, le transport des gaz est dominé par une diffusion de type Knudsen à cause de la taille des pores de l'ordre du diamètre moléculaire des gaz. On suppose que les molécules d'eau ne peuvent pas pénétrer dans la matrice. Seuls diffusent au travers de la phase solide CH_4 et CO_2 . Dans la formulation simple retenue ici, notons que seules sont prises en compte les interactions entre chaque espèce de gaz i et la phase solide et pas les interactions mutuelles entre les deux espèces de gaz présentes. En négligeant la capacité de stockage de la phase solide, l'équation de diffusion pour les gaz dans la phase solide s'écrit :

$$\nabla \cdot (D_{s,i} \nabla \rho_{s,i}) = 0 \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.1.1)$$

où $\rho_{s,i}$ et $D_{s,i}$ sont la densité et le coefficient de diffusion du gaz i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2$) dans la phase solide.

Dans la matrice, le gaz est adsorbé (stocké) dans les nanopores comme détaillé au chapitre 2. Le nombre de molécules de gaz i contenues par unité de volume dans un nanopore en équilibre avec un bulk de densité moléculaire $\rho_{b,i}$ est $\rho_{b,i} G_i$ où G_i est le coefficient de partition pour le gaz i . Le calcul de ce coefficient de partition est précisé par Le et al. [54] dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présenté au chapitre 2. Même si la distribution de densité moléculaire dans un nanopore à l'équilibre est très complexe, nous allons supposer que l'équation de diffusion à l'intérieur d'un nanopore est *virtuellement* donnée par

$$\frac{\partial (G_i \rho_{b,i})}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{n,i} \nabla \rho_{b,i}) \quad \text{dans } \Omega_n \quad (5.1.2)$$

où $D_{n,i}$ est le coefficient de diffusion d'un nanopore et $\rho_{b,i}$ une densité moléculaire de bulk *équivalente*. Comme le nanopore est supposé à l'état d'équilibre thermodynamique, pour décrire cette situation, le coefficient de diffusion $D_{n,i}$ va être supposé beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion du gaz dans la phase solide $D_{s,i}$.

La condition d'équilibre à l'interface solide-nanopore Γ_{ns} s'écrit :

$$\begin{cases} \rho_{b,i} = \rho_{s,i} \\ -D_{n,i} \nabla \rho_{b,i} \cdot \mathbf{n} = -D_{s,i} \nabla \rho_{s,i} \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (5.1.3)$$

5.1.2 Homogénéisation nano-micro

L'objectif est d'homogénéiser les équations locales (5.1.1-5.1.3) pour obtenir l'équation moyenne de conservation de masse dans la matrice. En suivant la même procédure que celle présentée dans le chapitre précédent, on utilise une cellule périodique Z incluant un domaine solide Z_s et un domaine des nanopores Z_n avec une interface ∂Z_{ns} . Pour homogénéiser ce problème, le coefficient de diffusion dans les nanopores $D_{n,i}$ est supposé être de l'ordre de $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ celui de la phase solide $D_{s,i}$. Cette hypothèse est basée sur l'idée que l'équilibre thermodynamique dans les nanopores entraîne une diffusion instantanée tandis que le transport des gaz à l'intérieur du solide est gouverné par une diffusion de type Knudsen.

Les équations locales à l'échelle d'une cellule-unité périodique sont résumées ci-dessous

$$\begin{cases} \nabla \cdot (D_{s,i} \nabla \rho_{s,i}) = 0 & \text{dans } Z_s \\ \frac{\partial (G_i \rho_{b,i})}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon^{-1} D_{n,i} \nabla \rho_{b,i}) & \text{dans } Z_n \\ \rho_{b,i} = \rho_{s,i} & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ -\varepsilon^{-1} D_{n,i} \nabla \rho_{b,i} \cdot \mathbf{n} = -D_{s,i} \nabla \rho_{s,i} \cdot \mathbf{n} & \text{sur } \partial Z_{ns} \end{cases} \quad (5.1.4)$$

où $\nabla = \varepsilon^{-1}\nabla_z + \nabla_y$. Les densités moléculaires $\rho_{b,i}(\mathbf{y}, \mathbf{z})$ et $\rho_{s,i}(\mathbf{y}, \mathbf{z})$ sont alors développées en série entière du petit paramètre ε . Des conditions de périodicité s'appliquent pour $\rho_{s,i}$ sur la frontière extérieure ∂Z_{se} de la cellule-unité. L'homogénéisation de ce problème s'appuie sur les références [58] et [59].

• **Problème en $\rho_{b,i}^{(0)}$ et $\rho_{s,i}^{(0)}$**

Le problème en $\rho_{b,i}^{(0)}$ s'écrit

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (D_{n,i} \nabla_z \rho_{b,i}^{(0)}) = 0 & \text{dans } Z_n \\ -D_{n,i} \nabla_z \rho_{b,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial Z_{ns} \end{cases} \quad (5.1.5)$$

Il est immédiat de vérifier que $\rho_{b,i}^{(0)}$ ne dépend pas de la variable locale \mathbf{z} soit $\rho_{b,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \rho_{b,i}^{(0)}(t, \mathbf{y})$

De manière similaire, le problème en $\rho_{s,i}^{(0)}$ est donné par

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (D_{s,i} \nabla_z \rho_{s,i}^{(0)}) = 0 & \text{dans } Z_s \\ \rho_{s,i}^{(0)} = \rho_{b,i}^{(0)} & \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{Périodique} & \text{sur } \partial Z_{ne} \end{cases} \quad (5.1.6)$$

On trouve $\rho_{s,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \rho_{s,i}^{(0)}(t, \mathbf{y})$. Pour simplifier, on dénote $\rho_{s,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}) = \rho_{b,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}) \equiv \rho_{m,i}^{(0)}(t, \mathbf{y})$. Ici, $\rho_{m,i}^{(0)}(t, \mathbf{y})$ représente l'ordre zéro de la densité moléculaire de gaz i dans la matrice.

• **Problème en $\rho_{b,i}^{(1)}$ et $\rho_{s,i}^{(1)}$**

Le problème en $\rho_{b,i}^{(1)}$ dans les nanopores s'écrit

$$\begin{cases} \nabla_z \cdot (D_{n,i} \nabla_z \rho_{b,i}^{(1)}) = 0 & \text{dans } Z_n \\ -D_{n,i} (\nabla_z \rho_{b,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)}) \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial Z_{ns} \end{cases} \quad (5.1.7)$$

La solution pour $\rho_{b,i}^{(1)}$ prend la forme suivante :

$$\rho_{b,i}^{(1)} = \hat{\rho}_{b,i}^{(1)}(t, \mathbf{y}) - \mathbf{z} \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \quad (5.1.8)$$

où $\hat{\rho}_{b,i}^{(1)}(t, \mathbf{y})$ joue le rôle d'une constante d'intégration. En considérant une expansion de Taylor pour $\rho_{m,i}^{(0)}$ et la relation (5.1.8) pour $\rho_{b,i}^{(1)}$, on obtient

$$\begin{aligned} \rho_{b,i}(t, \mathbf{y}, \mathbf{z}) &= \rho_{m,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}) + \mathbf{z} \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}) + \rho_{b,i}^{(1)}(t, \mathbf{y}, \mathbf{z}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \\ &= \rho_{m,i}^{(0)}(t, \mathbf{y}) + \hat{\rho}_{b,i}^{(1)}(t, \mathbf{y}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

La densité moléculaire $\rho_{b,i}$ est donc constante dans la cellule-unité à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$.

Les densités de flux molaires à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ dans la phase solide et dans les nanopores sont données par

$$\mathbf{j}_{s,i}^{(0)} = -D_{s,i} (\nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)}) \quad (5.1.10)$$

$$\mathbf{j}_{n,i}^{(0)} = -D_{n,i} (\nabla_z \rho_{b,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(1)}) \quad (5.1.11)$$

Le problème pour $\rho_{s,i}^{(1)}$ dans la phase solide s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{l} -\nabla_z \cdot \mathbf{j}_{s,i}^{(0)} = \nabla_z \cdot \left[D_{s,i} \left(\nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \right) \right] \\ \phantom{-\nabla_z \cdot \mathbf{j}_{s,i}^{(0)}} = \nabla_z \cdot \left(D_{s,i} \nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} \right) = 0 \\ \rho_{s,i}^{(1)} = \rho_{b,i}^{(1)} = \hat{\rho}_{b,i}^{(1)} - \mathbf{z} \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \\ \text{Périodique} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{dans } Z_s \\ \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{sur } \partial Z_{se} \end{array} \quad (5.1.12)$$

Du fait de la condition non homogène sur l'interface ∂Z_{ns} , la solution pour $\rho_{s,i}^{(1)}$ est cherchée sous la forme

$$\rho_{s,i}^{(1)}(t, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \hat{\rho}_{b,i}^{(1)} + \chi(\mathbf{z}) \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \quad (5.1.13)$$

où χ est solution du problème de fermeture

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_z \cdot (D_{s,i} \nabla_z \chi) = 0 \\ \chi = -\mathbf{z} \\ \text{Périodique} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{dans } Z_s \\ \text{sur } \partial Z_{ns} \\ \text{sur } \partial Z_{se} \end{array} \quad (5.1.14)$$

• **Problème pour $\rho_{b,i}^{(2)}$**

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_z \cdot \left[D_{n,i} \left(\nabla_z \rho_{b,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(1)} \right) \right] = 0 \\ -D_{n,i} \left(\nabla_z \rho_{b,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(1)} \right) \cdot \mathbf{n} = -D_{s,i} \left(\nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \right) \cdot \mathbf{n} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{dans } Z_n \\ \text{sur } \partial Z_{ns} \end{array} \quad (5.1.15)$$

• **Problèmes pour $\rho_{b,i}^{(3)}$ et $\rho_{s,i}^{(2)}$ périodiques sur ∂Z_{se}**

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(G_i \rho_{m,i}^{(0)})}{\partial t} = \nabla_z \cdot \left[D_{n,i} \left(\nabla_z \rho_{b,i}^{(3)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(2)} \right) \right] \\ \phantom{\frac{\partial(G_i \rho_{m,i}^{(0)})}{\partial t}} + \nabla_y \cdot \left[D_{n,i} \left(\nabla_z \rho_{b,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(1)} \right) \right] \\ 0 = \nabla_z \cdot \left[D_{s,i} \left(\nabla_z \rho_{s,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{s,i}^{(1)} \right) \right] \\ + \nabla_y \cdot \left[D_{s,i} \left(\nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \right) \right] \\ -D_{n,i} \left(\nabla_z \rho_{b,i}^{(3)} + \nabla_y \rho_{b,i}^{(2)} \right) \cdot \mathbf{n} = -D_{s,i} \left(\nabla_z \rho_{s,i}^{(2)} + \nabla_y \rho_{s,i}^{(1)} \right) \cdot \mathbf{n} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{dans } Z_n \\ \text{dans } Z_s \\ \text{sur } \partial Z_{ns} \end{array} \quad (5.1.16)$$

• **Équations moyennes**

En utilisant la condition de continuité sur l'interface ∂Z_{ns} et la condition périodique sur l'interface ∂Z_{se} , la moyenne des équations ci-dessus est donnée par

$$\frac{\partial \left(\phi_m G_i \rho_{m,i}^{(0)} \right)}{\partial t} = -\frac{1}{|Z|} \left[\int_{Z_n} \nabla_y \cdot \mathbf{j}_{n,i}^{(0)} dV + \int_{Z_s} \nabla_y \cdot \mathbf{j}_{s,i}^{(0)} dV \right] = -\nabla_y \cdot \langle \mathbf{j}_i^{(0)} \rangle \quad (5.1.17)$$

où la porosité de la matrice est définie par $\phi_m = |Z_n|/|Z|$. Les densités de flux molaires dans la phase solide $\mathbf{j}_{s,i}^{(0)}$ et dans les nanopores $\mathbf{j}_{n,i}^{(0)}$ sont données par les relations (5.1.10) et (5.1.11). Rappelons les relations (5.1.12) et (5.1.15)

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_z \cdot \mathbf{j}_{s,i}^{(0)} = 0 \\ \nabla_z \cdot \mathbf{j}_{n,i}^{(0)} = 0 \\ \mathbf{j}_{s,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{j}_{n,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{dans } Z_s \\ \text{dans } Z_n \\ \text{sur } \partial Z_{ns} \end{array} \quad (5.1.18)$$

Pour un vecteur densité de flux \mathbf{j} défini sur Z et à divergence nulle ($\nabla_z \cdot \mathbf{j} = 0$), on a $\mathbf{j} = \nabla_z \cdot (\mathbf{j} \otimes \mathbf{z})$. D'où :

$$\int_Z \mathbf{j} dV = \int_Z \nabla_z \cdot (\mathbf{j} \otimes \mathbf{z}) dV = \int_{\partial Z} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{j} \otimes \mathbf{z}) dS = \int_{\partial Z} \mathbf{z} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (5.1.19)$$

Appliquons cette relation aux vecteurs densités flux $\mathbf{j}_{n,i}^{(0)}$ et $\mathbf{j}_{s,i}^{(0)}$:

$$\int_{Z_n} \mathbf{j}_{n,i}^{(0)} dV = \int_{Z_{ns}} \mathbf{z} (\mathbf{j}_{n,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}_n) dS \quad (5.1.20)$$

$$\int_{Z_s} \mathbf{j}_{s,i}^{(0)} dV = \int_{Z_{ns}} \mathbf{z} (\mathbf{j}_{s,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}_s) dS + \int_{Z_{se}} \mathbf{z} (\mathbf{j}_{s,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}_s) dS \quad (5.1.21)$$

En notant que $\mathbf{n}_n = -\mathbf{n}_s$ et en combinant avec la condition limite pour le problème en $\rho_{s,i}^{(2)}$, on obtient

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_i^{(0)} \rangle &= \frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{se}} \mathbf{z} (\mathbf{j}_{s,i}^{(0)} \cdot \mathbf{n}_s) dS \\ &= -\frac{1}{|Z|} \int_{\partial Z_{se}} \mathbf{z} D_{s,i} \left[(\nabla_z \rho_{s,i}^{(1)} + \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)}) \cdot \mathbf{n}_s \right] dS \\ &= -\frac{1}{|Z|} \left[\int_{\partial Z_{se}} D_{s,i} (\mathbf{z} \otimes \mathbf{n}_s) \cdot (\mathbf{I} + \nabla_z \chi) dS \right] \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \\ &= -\mathbf{D}_{eq,i} \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)} \end{aligned} \quad (5.1.22)$$

où le coefficient de diffusion effectif est donné par

$$\mathbf{D}_{eq,i} = \frac{1}{|Z|} \left[\int_{\partial Z_{se}} D_{s,i} (\mathbf{z} \otimes \mathbf{n}_s) \cdot (\mathbf{I} + \nabla_z \chi) dS \right] \quad (5.1.23)$$

Finalement, l'équation homogénéisée du transport dans la matrice s'écrit :

$$\frac{\partial (\phi_m G_i \rho_{m,i}^{(0)})}{\partial t} = \nabla_y \cdot (\mathbf{D}_{eq,i} \cdot \nabla_y \rho_{m,i}^{(0)}) \quad (5.1.24)$$

Il faut noter que cette procédure d'homogénéisation n'est pas classique car le coefficient de diffusion dans les nanopores est un ordre plus grand que celui dans la phase solide. Le résultat homogénéisé final montre que les nanopores jouent uniquement un rôle de stockage via les coefficients G_i tandis que le coefficient de diffusion effectif a une forme particulière qui ne dépend que du coefficient de diffusion dans la phase solide.

5.2 Transport des gaz et de l'eau dans les cleats

5.2.1 Équations à l'échelle microscopique

On considère la présence d'eau et de gaz dans le réseau de cleats à l'échelle microscopique. La matrice occupe le volume Ω_m et les cleats occupent le volume Ω_f avec une interface matrice/cleats dénommée Γ_{fm} . Dans les cleats, l'eau s'écoule en suivant une loi de Darcy en réponse à un gradient de pression de l'eau p_w . Le gaz lui se déplace par convection en suivant une loi de Darcy en réponse à un gradient de pression du gaz p_g et chaque espèce relativement l'une par rapport à l'autre par diffusion. Le mouvement dû à

l'équation de Darcy est un mouvement correspondant à la masse du gaz. La diffusion devra donc être décrite en terme massique [16]. C'est pourquoi au lieu des densités moléculaires $\rho_{g,i}$, nous allons travailler avec les masses volumiques $\bar{\rho}_{g,i} = \rho_{g,i}M_i/\mathcal{N}_{av}$ où M_i est la masse molaire du gaz i et \mathcal{N}_{av} le nombre d'Avogadro. En supposant que l'eau est incompressible, le transport des gaz et de l'eau dans les cleats est gouverné par la loi de Darcy pour le mouvement moyen et par la loi de Fick pour la diffusion des gaz

$$\begin{cases} \frac{\partial(1-S)\bar{\rho}_{g,i}}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \bar{\rho}_{g,i} \nabla p_g + D \bar{\rho}_g \nabla w_i \right) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla p_w \right) = 0 \\ p_g = \sum_i p_{g,i}; \quad \bar{\rho}_g = \sum_i \bar{\rho}_{g,i}; \quad w_i = \bar{\rho}_{g,i}/\bar{\rho}_g \end{cases} \quad (5.2.1)$$

où S désigne la saturation de l'eau (volume occupé par l'eau / volume des cleats) et w_i la fraction massique du gaz i dans les cleats. k_f , k_{rg} et k_{rw} sont respectivement la perméabilité intrinsèque d'un cleat, la perméabilité relative du gaz et de l'eau, D est le coefficient de diffusion binaire du mélange de CH_4 et CO_2 , μ_g et μ_w les viscosités dynamiques du gaz et de l'eau. La pression capillaire définie par $p_c = p_g - p_w$ est supposée seulement fonction de la saturation de l'eau S . Donc, les densités de flux de masse de gaz i et de flux volumique d'eau sont données par

$$\begin{cases} \mathbf{J}_{g,i} = -\bar{\rho}_{g,i} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g - D \bar{\rho}_g \nabla w_i \\ \mathbf{J}_w = -\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla p_w \end{cases} \quad (5.2.2)$$

En omettant les indices (0) et y , l'équation de transport de la masse dans la matrice est reformulée

$$\frac{\partial(\phi_m G_i \bar{\rho}_{m,i})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{g,i} = 0 \quad \text{dans } \Omega_m \quad (5.2.3)$$

avec la densité de flux de masse de la matrice $\mathbf{j}_{g,i} = -\mathbf{D}_{eq,i} \cdot \nabla \bar{\rho}_{m,i}$ où $\bar{\rho}_{m,i}$ est la masse volumique de bulk du composant i dans la matrice.

La condition de transmission à l'interface cleat-matrice Γ_{fm} exprime la continuité de la pression et de la densité de flux normale :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_{g,i} \cdot \mathbf{n}_{fm} = \mathbf{j}_{g,i} \cdot \mathbf{n}_{fm} \\ p_{m,i} = p_{g,i} \end{cases} \quad \text{sur } \Gamma_{fm} \quad (5.2.4)$$

$p_{m,i}$ dénote la pression partielle de bulk du gaz i dans la matrice. Par souci de simplification, à l'interface cleat-matrice, on utilise une condition de continuité de la pression plutôt que de la concentration car l'équation de Darcy dépend du gradient de pression. Ces deux conditions sont bien sûr équivalentes.

5.2.2 Homogénéisation micro-macro

De la même façon que pour l'homogénéisation nano-micro, les équations microscopiques sont maintenant homogénéisées pour obtenir la loi de transport macroscopique à l'échelle du réservoir.

La cellule-unité périodique se compose d'un sous-domaine Y_m correspondant à la matrice et d'un sous-domaine Y_f correspondant au réseau des cleats avec une interface ∂Y_{fm}

entre les deux domaines. La variable lente et la variable rapide sont désignées respectivement par \mathbf{x} et \mathbf{y} . Le paramètre de perturbation ε est défini par $\mathbf{y} = \varepsilon\mathbf{x}$. Les équations s'écrivent

$$\begin{cases} \frac{\partial \left[(1 - S^\varepsilon) \bar{\rho}_{g,i}^\varepsilon \right]}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{g,i}^\varepsilon = 0 & \text{dans } Y_f \\ \frac{\partial S^\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_w^\varepsilon = 0 & \text{dans } Y_f \\ p_c^\varepsilon = p_g^\varepsilon - p_w^\varepsilon \end{cases} \quad (5.2.5)$$

avec

$$\begin{cases} \mathbf{J}_{g,i}^\varepsilon = -\bar{\rho}_{g,i}^\varepsilon \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g^\varepsilon - D \bar{\rho}_g^\varepsilon \nabla w_i^\varepsilon \\ \mathbf{J}_w^\varepsilon = -\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla p_g^\varepsilon + \frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla p_c^\varepsilon \end{cases} \quad (5.2.6)$$

Dans la matrice, le mécanisme de diffusion suit une diffusion de type Knudsen tandis que dans les cleats la diffusion est moléculaire. Par conséquent, le coefficient de diffusion dans la matrice $\mathbf{D}_{eq,i}$ est plus petit que celui dans les cleats. En considérant le concept de double porosité, il est raisonnable de prendre $\mathcal{O}(\mathbf{D}_{eq,i}) = \varepsilon^2 D$. On a donc $\mathbf{j}_{g,i}^\varepsilon = -\varepsilon^2 \mathbf{D}_{eq,i} \cdot \nabla \bar{\rho}_{m,i}^\varepsilon$ [69, 51, 55]. Soit

$$\frac{\partial (\phi_m G_i^\varepsilon \bar{\rho}_{m,i}^\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{g,i}^\varepsilon = 0 \quad \text{dans } Y_m \quad (5.2.7)$$

avec la condition à l'interface

$$\begin{cases} \mathbf{J}_{g,i}^\varepsilon \cdot \mathbf{n}_{fm} = \mathbf{j}_{g,i}^\varepsilon \cdot \mathbf{n}_{fm} \\ p_{m,i}^\varepsilon = p_{g,i}^\varepsilon \end{cases} \quad \text{sur } \partial Y_{fm} \quad (5.2.8)$$

On va collecter les termes correspondant aux différentes puissances de ε . En utilisant l'équation (5.2.5) à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^{-2})$ et l'équation (5.2.8) à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$, on a

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot \left(\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla_y p_g^{(0)} + D \bar{\rho}_g^{(0)} \nabla_y w_i^{(0)} \right) = 0 \\ -\nabla_y \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla_y p_g^{(0)} \right) + \nabla_y \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla_y p_c^{(0)} \right) = 0 \end{cases} \quad \text{dans } Y_f \quad (5.2.9)$$

et

$$\left(\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla_y p_g^{(0)} + D \bar{\rho}_g^{(0)} \nabla_y w_i^{(0)} \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{sur } \Gamma_{fm} \quad (5.2.10)$$

On obtient

$$\begin{cases} p_{g,i}^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = p_{g,i}^{(0)}(\mathbf{x}, t) \\ w_i^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = w_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) \\ p_c^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = p_c^{(0)}(\mathbf{x}, t) \end{cases} \quad (5.2.11)$$

Il faut rappeler que $p_c^{(0)}$ dépend uniquement de la saturation S . Donc, $S^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = S^{(0)}(\mathbf{x}, t)$.

• Termes de fluctuation

En collectant les termes à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ dans l'équation (5.2.5) et à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ dans l'équation (5.2.8), on a

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot \left(\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla_y p_g^{(1)} + D \bar{\rho}_g^{(0)} \nabla_y w_i^{(1)} \right) = 0 \\ -\nabla_y \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla_y p_g^{(1)} \right) + \nabla_y \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla_y p_c^{(1)} \right) = 0 \end{cases} \quad \text{dans } Y_f \quad (5.2.12)$$

et

$$\begin{cases} \left[\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \left(\nabla_x p_g^{(0)} + \nabla_y p_g^{(1)} \right) + D \bar{\rho}_g^{(0)} \left(\nabla_x w_i^{(0)} + \nabla_y w_i^{(1)} \right) \right] \cdot \mathbf{n} = 0 \\ \left[-\frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \left(\nabla_x p_g^{(0)} + \nabla_y p_g^{(1)} \right) + \frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \left(\nabla_x p_c^{(0)} + \nabla_y p_c^{(1)} \right) \right] \cdot \mathbf{n} = 0 \end{cases} \quad (5.2.13)$$

sur ∂Y_{fm}

Notons que $\sum_i w_i = 1$. Comme $\sum_i w_i^{(0)} = 1$, on a donc $\sum_i w_i^{(1)} = 0$. En sommant les deux équations (5.2.12a) pour les deux espèces, on obtient à partir du système (5.2.12)

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot \left(\bar{\rho}_g^{(0)} \frac{k_f k_{rg}}{\mu_g} \nabla_y p_g^{(1)} \right) = 0 \\ \nabla_y \cdot \left(\bar{\rho}_g^{(0)} D \nabla_y w_i^{(1)} \right) = 0 \\ \nabla_y \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \nabla_y p_c^{(1)} \right) = 0 \end{cases} \quad \text{dans } Y_f \quad (5.2.14)$$

(5.2.15)

et en faisant de même avec la condition limite (5.2.13), il vient

$$\begin{cases} \left(\nabla_x p_g^{(0)} + \nabla_y p_g^{(1)} \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \\ \left(\nabla_x w_i^{(0)} + \nabla_y w_i^{(1)} \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \\ \left(\nabla_x p_c^{(0)} + \nabla_y p_c^{(1)} \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \end{cases} \quad \text{sur } \partial Y_{fm} \quad (5.2.16)$$

En considérant la linéarité des trois problèmes indépendants où le seul terme de forçage est respectivement $\nabla_x p_g^{(0)}$, $\nabla_x w_i^{(0)}$, $\nabla_x p_c^{(0)}$, la fermeture pour $p_g^{(1)}$, $w_i^{(1)}$ et $p_c^{(1)}$ est cherchée sous la forme

$$\begin{aligned} p_g^{(1)} &= \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{y}) \cdot \nabla_x p_g^{(0)} + \hat{p}_g(\mathbf{x}) \\ w_i^{(1)} &= \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{y}) \cdot \nabla_x w_i^{(0)} + \hat{w}_i(\mathbf{x}) \\ p_c^{(1)} &= \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{y}) \cdot \nabla_x p_c^{(0)} + \hat{p}_c(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5.2.17)$$

où le vecteur $\boldsymbol{\zeta}$ périodique sur les bords de la cellule-unité satisfait à la fermeture standard pour un problème de diffusion dans une phase avec des conditions d'imperméabilité aux interfaces :

$$\begin{cases} \Delta_{yy} \boldsymbol{\zeta} = 0 & \text{dans } Y_f \\ \mathbf{n} \cdot (\nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I}) = 0 & \text{sur } \partial Y_{fm} \end{cases} \quad (5.2.18)$$

• Équations moyennes

On va maintenant établir les équations macroscopiques de transport à l'échelle du réservoir. En utilisant (5.2.5) et (5.2.7) à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$, il vient dans Y_f

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \left[(1 - S^{(0)}) \bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \right]}{\partial t} - \nabla_x \cdot \left[\frac{\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} k_f k_{rg}}{\mu_g} \left(\nabla_x p_g^{(0)} + \nabla_y p_g^{(1)} \right) \right. \\ \quad \left. + D \bar{\rho}_g^{(0)} \left(\nabla_x w_i^{(0)} + \nabla_y w_i^{(1)} \right) \right] + \nabla_y \cdot \mathbf{J}_{g,i}^{(1)} = 0 \\ \frac{\partial S^{(0)}}{\partial t} - \nabla_x \cdot \left[\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \left(\nabla_x p_g^{(0)} + \nabla_y p_g^{(1)} \right) \right] \\ \quad + \nabla_x \cdot \left[\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \left(\nabla_x p_c^{(0)} + \nabla_y p_c^{(1)} \right) \right] + \nabla_y \cdot \mathbf{J}_w^{(1)} = 0 \end{array} \right. \quad (5.2.19)$$

et dans Y_m

$$\frac{\partial (\phi_m G_i^{(0)} \bar{\rho}_{m,i}^{(0)})}{\partial t} + \nabla_y \cdot \mathbf{j}_{g,i}^{(1)} = 0 \quad (5.2.20)$$

avec $\mathbf{j}_{g,i}^{(1)} = -\mathbf{D}_{eq,i} \cdot \nabla_y \bar{\rho}_{m,i}^{(0)}$.

La condition aux limites s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\rho}_{m,i}^{(1)} = \bar{\rho}_{g,i}^{(1)} \\ \mathbf{J}_{g,i}^{(1)} \cdot \mathbf{n}_{fm} = \mathbf{j}_{g,i}^{(1)} \cdot \mathbf{n}_{fm} \\ \mathbf{J}_w^{(1)} \cdot \mathbf{n}_{fm} = 0 \end{array} \right. \quad \text{sur } \partial Y_{fm} \quad (5.2.21)$$

En moyennant l'équation de conservation de la masse (5.2.19) dans la cellule-unité et en prenant en compte la condition à l'interface (5.2.21), l'équation du transport de l'espèce i de la phase gazeuse s'écrit finalement

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \left(\phi_f (1 - S^{(0)}) \bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \right)}{\partial t} \\ & - \nabla_x \cdot \left(\frac{\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} k_f k_{rg}}{\mu_g} \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \cdot \nabla_x p_g^{(0)} + \bar{\rho}_g^{(0)} D \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \cdot \nabla_x w_i^{(0)} \right) \\ & = - \langle \nabla_y \cdot \mathbf{J}_{g,i}^{(1)} \rangle = - \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fm}} \mathbf{J}_{g,i}^{(1)} \cdot \mathbf{n}_{fm} d\Gamma = \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fm}} \mathbf{j}_{g,i}^{(1)} \cdot \mathbf{n}_{mf} d\Gamma \\ & = \langle \nabla_y \cdot \mathbf{j}_{g,i}^{(1)} \rangle = - \frac{\partial \langle \phi_m G_i^{(0)} \bar{\rho}_{m,i}^{(0)} \rangle}{\partial t} = - \frac{\partial \left((1 - \phi_f) \phi_m G_i^{(0)} \langle \bar{\rho}_{m,i}^{(0)} \rangle^m \right)}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

De même l'équation pour la phase eau dans les cleats s'écrit

$$\frac{\partial (\phi_f S^{(0)})}{\partial t} - \nabla_x \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \cdot \nabla_x p_g^{(0)} \right) + \nabla_x \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \cdot \nabla_x p_c^{(0)} \right) = 0 \quad (5.2.23)$$

Si l'on admet que la pression capillaire p_c est une fonction décroissante de la saturation S , cette dernière équation peut être écrite

$$\frac{\partial (\phi_f S^{(0)})}{\partial t} - \nabla_x \cdot \left(\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \cdot \nabla_x p_g^{(0)} \right) = \nabla_x \cdot \left[\frac{k_f k_{rw}}{\mu_w} \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle \left(- \frac{\partial p_c}{\partial S^{(0)}} \right) \cdot \nabla_x S^{(0)} \right] \quad (5.2.24)$$

où le terme du membre de droite est un terme de diffusion en saturation.

Dans le contexte de la double porosité, le problème de cellule pour le transport de masse dans la matrice est donné par (5.1.24) avec la condition $\bar{\rho}_{m,i}^{(0)} = \bar{\rho}_{g,i}^{(0)}$ sur l'interface ∂Y_{fm} .

Plutôt que de devoir résoudre ce problème de cellule en chaque point macroscopique du domaine, une approximation peut être obtenue en remplaçant ce terme de source en introduisant un coefficient de transfert de masse constant entre la matrice et les cleats (souvent appelé dans la littérature pétrolière facteur de forme matrice-fracture) et en écrivant

$$\frac{\partial \left((1 - \phi_f) \phi_m G_i^{(0)} \langle \bar{\rho}_{m,i}^{(0)} \rangle^m \right)}{\partial t} = \alpha_{t,i} \left(\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} - \langle \bar{\rho}_{m,i}^{(0)} \rangle^m \right) \quad (5.2.25)$$

où $\alpha_{t,i}$ représente le coefficient de transfert (facteur de forme). La conservation de la masse du gaz i dans les cleats s'écrit finalement

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\phi_f (1 - S^{(0)}) \bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \right)}{\partial t} - \nabla_x \cdot \left(\bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \mathbf{K}^e \cdot \nabla_x p_g^{(0)} + \bar{\rho}_g^{(0)} \mathbf{D}^e \cdot \nabla_x w_i^{(0)} \right) \\ = \alpha_{t,i} \left(\langle \bar{\rho}_{m,i}^{(0)} \rangle^m - \bar{\rho}_{g,i}^{(0)} \right) \end{aligned} \quad (5.2.26)$$

avec les coefficients effectifs à l'échelle macroscopique $\mathbf{K}^e = \frac{k_f \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle k_{rg}}{\mu_g} = \frac{\mathbf{K}_f k_{rg}}{\mu_g}$ et $\mathbf{D}^e = D \langle \nabla_y \boldsymbol{\zeta} + \mathbf{I} \rangle$ où \mathbf{K}_f est la perméabilité apparente du réseau des cleats calculée sur la cellule-unité.

Cette forme d'équation est connue sous le nom de modèle de Warren et Root [107]. Le coefficient de transfert de masse $\alpha_{t,i}$ est dénommé dans le domaine pétrolier facteur de forme matrice-fracture. Il est évalué à partir d'une approximation de la solution de l'équation de la diffusion (5.1.24) et dépend de la structure du milieu [50]. Différentes valeurs sont proposées dans la littérature : Warren et Root [107], Kazemi et al. [46], Lim et Aziz [60], Heinemann et Mittelmeir [42].

5.3 Simulations numériques à l'échelle du réservoir

5.3.1 Propriétés mécaniques et de transport du réservoir

Propriétés de la matrice

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord calculer les propriétés nécessaires à écrire l'équation de conservation de la masse (5.2.25) entre la matrice et les cleats. Les calculs considèrent que tous les nanopores sont sphériques et de même diamètre. La porosité de la matrice étant supposée constante, les pores gardent ce diamètre dans la suite des calculs. Les paramètres correspondant aux nanopores sont donnés dans la table 5.1. Les caractéristiques mécaniques de la phase solide ont été fournies dans la table 4.2 du chapitre précédent.

Paramètres	Unité	Valeur
Température T	K	318
Diamètre moléculaire d_{CH_4}	m	3.6×10^{-10}
Diamètre moléculaire d_{CO_2}	m	3.9×10^{-10}
Diamètre du pore $D_p = 2R$	m	$4 d_{\text{CH}_4}$
Porosité de la matrice ϕ_m		18.5%

TABLE 5.1 – Paramètres des nanopores.

- Coefficients de partition

Les coefficients de partition G_i , où les indices 1 et 2 représentent respectivement CH_4 et CO_2 , sont le rapport entre la densité moléculaire (ou massique) moyennée sur le volume des nanopores et la densité moléculaire (ou massique) de bulk en équilibre. Les figures 5.1 et 5.2 représentent les coefficients de partition de CH_4 et CO_2 en fonction des densités moléculaires des deux gaz dans la matrice. Comme le montrent ces figures, le coefficient de partition pour CO_2 , G_2 , est plus grand que le coefficient de partition pour CH_4 , G_1 , sur l'ensemble des valeurs testées. CO_2 est donc plus facilement adsorbé sur le charbon que CH_4 : pour une même concentration de bulk, la quantité de CO_2 adsorbée sera plus grande que la quantité de CH_4 . Ces coefficients ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la pression partielle.

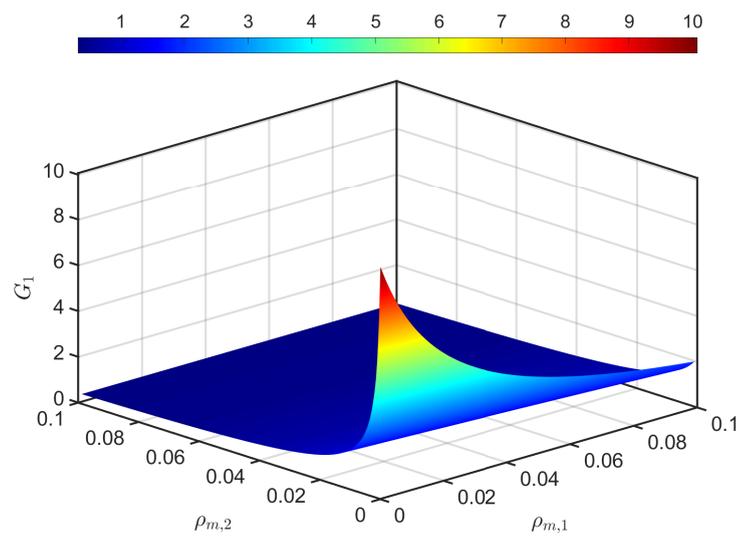


FIGURE 5.1 – Coefficient de partition G_1 pour CH_4 .

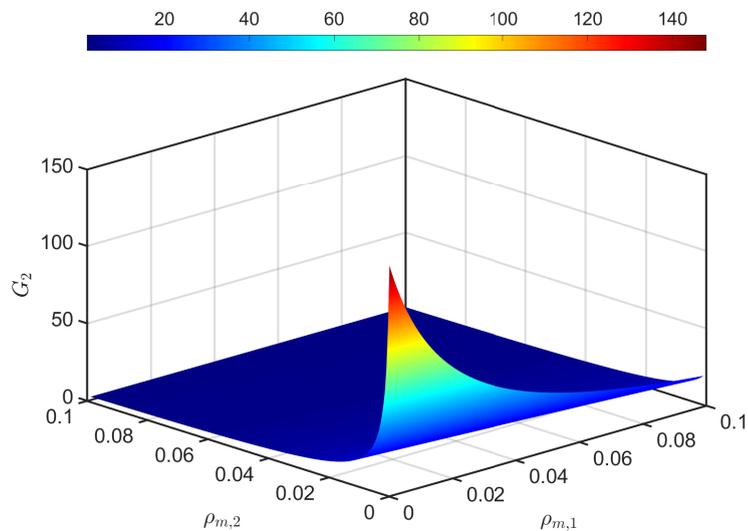


FIGURE 5.2 – Coefficient de partition G_2 pour CO_2 .

- **Facteur de forme matrice-fracture**

Le coefficient de transfert (facteur de forme) pour l'ensemble des deux fractures (voir figure 4.15a) est donné par [60]

$$\alpha_{t,i} = \frac{2\pi^2}{s^2} D_{eq,i} \quad (5.3.1)$$

où s est l'espacement entre les cleats. Le temps caractéristique de diffusion du gaz dans la matrice peut alors être estimé à partir de l'équation (5.2.25)

$$t_d = \frac{(1 - \phi_f)\phi_m G_i}{\alpha_{t,i}} \quad (5.3.2)$$

Pour $D_{eq,1} = 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{eq,2} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, le temps caractéristique pour les deux gaz correspond à quelques jours. Après cette durée, la différence de la pression entre la matrice et les cleats restera petite au cours de la période de production.

- **Force de solvation**

La figure 5.3 montre la force de solvation Π en fonction des densités moléculaires $\rho_{m,1}$ et $\rho_{m,2}$. Notons d'abord que cette force est toujours négative : le gaz exerce non pas une pression mais au contraire une traction sur la paroi solide. Cette traction diminue quand les densités moléculaires augmentent. Elle est supérieure en valeur absolue à la pression d'équilibre du mélange p_m : la valeur minimale de $|\Pi|$ vaut environ 23.7 MPa tandis que la valeur maximale de p_m vaut 13.3 MPa.

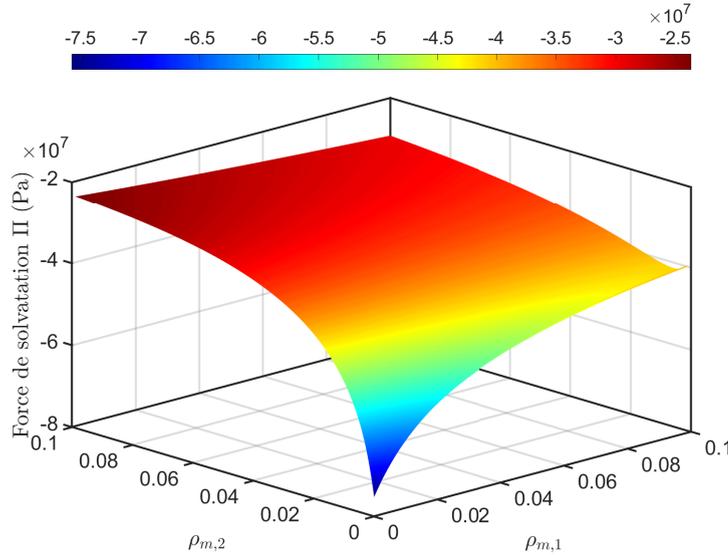


FIGURE 5.3 – Force de solvation Π .

- **Coefficients de Biot-Willis modifiés de la matrice**

Les coefficients de Biot-Willis modifiés de la matrice $\alpha_{m,1}^*$ et $\alpha_{m,2}^*$ sont définis par la relation (4.3.43). Ils prennent en compte les dérivées de la force de solvation par rapport à la pression partielle de chaque constituant de la phase gazeuse et par rapport à la porosité de la matrice. Le calcul des pressions partielles $p_{m,1}$ et $p_{m,2}$ est effectué selon la méthode détaillée au chapitre 3. Ces valeurs sont fonctions des densités moléculaires qui sont les variables qui apparaissent dans le modèle DFT-FMT. Il est facile de calculer

numériquement leurs variations en fonction des densités moléculaires des deux gaz. Le calcul des dérivées partielles $\frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,1}}$ et $\frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,2}}$ inconnues est obtenu à partir du théorème de dérivation des fonctions composées

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Pi}{\partial \rho_{m,1}} \Big|_{\rho_{m,2}} = \frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,1}} \frac{\partial p_{m,1}}{\partial \rho_{m,1}} \Big|_{\rho_{m,2}} + \frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,2}} \frac{\partial p_{m,2}}{\partial \rho_{m,1}} \Big|_{\rho_{m,2}} \\ \frac{\partial \Pi}{\partial \rho_{m,2}} \Big|_{\rho_{m,1}} = \frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,1}} \frac{\partial p_{m,1}}{\partial \rho_{m,2}} \Big|_{\rho_{m,1}} + \frac{\partial \Pi}{\partial p_{m,2}} \frac{\partial p_{m,2}}{\partial \rho_{m,2}} \Big|_{\rho_{m,1}} \end{array} \right. \quad (5.3.3)$$

Les dérivées de la force de solvation en fonction des densités moléculaires des membres de gauche des deux équations précédentes sont aisément obtenues à partir du calcul conduisant à la figure 5.3.

Les coefficients de Biot-Willis $\alpha_{m,1}^*$ et $\alpha_{m,2}^*$ sont donnés sur les figures 5.4 et 5.5. L'amplitude de variation de ces coefficients est plus grande que l'intervalle entre 0 et 1 du coefficient de Biot-Willis classique. Notons aussi que le coefficient $\alpha_{m,2}^*$ pour CO_2 possède des valeurs négatives dans certaines zones. Il faut noter qu'au contraire du modèle classique où le coefficient de Biot-Willis n'est fonction que de la porosité et des propriétés mécaniques du milieu, ces nouveaux coefficients contiennent l'effet de la force de solvation qui dépend de la pression partielle (ou de la densité moléculaire) de chaque gaz dans le mélange. Ce comportement non trivial demande des calculs prudents en appliquant la procédure indiquée par l'équation (5.3.3).

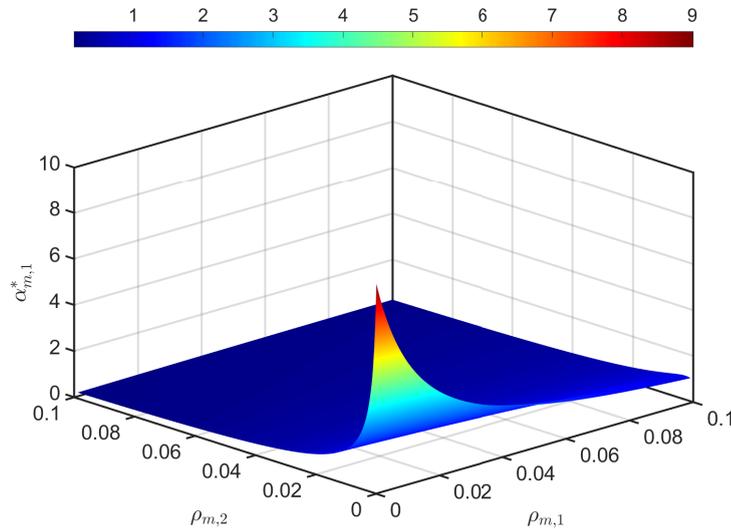


FIGURE 5.4 – Coefficient de Biot-Willis modifié de la matrice $\alpha_{m,1}^*$ pour CH_4 .

Perméabilité et pression capillaire des cleats

En utilisant la cellule unité de la figure 4.15a du chapitre 4 (deux cleats en croix), la perméabilité et la porosité des cleats s'écrivent :

$$K_f = \zeta \frac{H^3}{12s} \quad (5.3.4)$$

$$\phi_f = \frac{2H}{s} \quad (5.3.5)$$

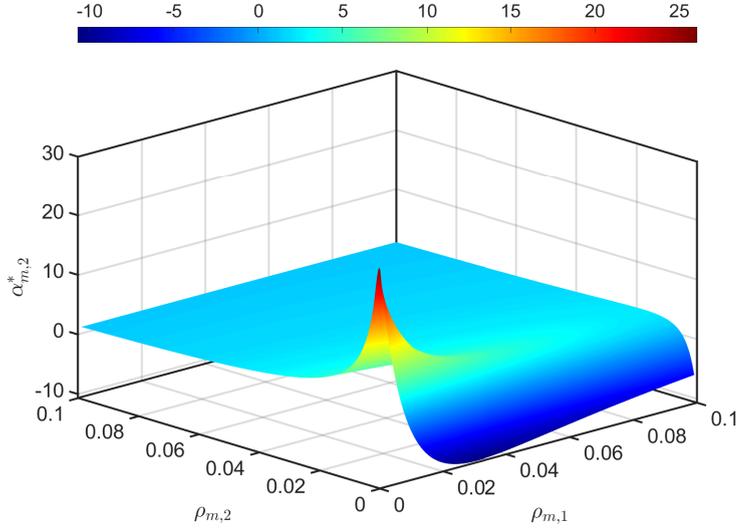


FIGURE 5.5 – Coefficient de Biot-Willis modifié de la matrice $\alpha_{m,2}^*$ pour CO_2 .

où H désigne l'ouverture des cleats et s est la distance entre deux cleats. Un coefficient ζ pris constant a été introduit devant la valeur théorique de la perméabilité pour tenir compte des irrégularités de la surface des cleats. En supposant que le changement de taille de la matrice est négligeable par rapport au changement de la porosité des cleats ϕ_f , la relation entre ϕ_f et K_f peut être décrite par la loi cubique [71] :

$$\frac{K_f}{K_f^{ref}} = \left(\frac{\phi_f}{\phi_f^{ref}} \right)^3 \quad (5.3.6)$$

Le calcul des perméabilités relatives du gaz et de l'eau ainsi que de la pression capillaire utilisera le modèle de Brooks-Corey [19]

$$k_{rg} = (1 - S^*)^2 \left[1 - (S^*)^{\frac{2}{\lambda}+1} \right] \quad (5.3.7)$$

$$k_{rw} = (S^*)^{\frac{2}{\lambda}+3} \quad (5.3.8)$$

$$p_c = p_e (S^*)^{-1/\lambda} \quad (5.3.9)$$

$$S^* = \frac{S - S_{rw}}{1 - S_{rg} - S_{rw}} \quad (5.3.10)$$

où S^* désigne la saturation normalisée de l'eau et p_e est la pression capillaire d'entrée.

5.3.2 Implémentation numérique

Par souci de simplicité, la cavité nanométrique est toujours prise de forme sphérique. La simulation numérique est effectuée avec le logiciel commercial "COMSOL Multiphysics with MATLAB" pour résoudre l'ensemble des équations aux dérivées partielles (4.3.79), (5.2.25), (5.2.26). Le module "Coefficient Form PDE" est utilisé pour mettre en œuvre les équations pour les densités des gaz dans les cleats. Le système à résoudre s'écrit :

$$e_a \frac{\partial^2 \bar{\rho}_{g,i}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \bar{\rho}_{g,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \bar{\rho}_{g,i} - \alpha \bar{\rho}_{g,i} + \gamma) + \beta \cdot \nabla \bar{\rho}_{g,i} + a \bar{\rho}_{g,i} = f \quad (5.3.11)$$

Afin d'appliquer ce module, on a besoin de convertir l'équation (5.2.26) de transport des gaz sous la forme suivante en omettant l'indice supérieur (0) et l'indice inférieur x :

$$\begin{aligned} \phi_f(1-S)\frac{\partial \bar{\rho}_{g,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (-[\mathbf{K}^e \cdot \nabla p_g + \mathbf{D}^e \cdot \nabla w_i] \bar{\rho}_{g,i} - \bar{\rho}_{g,j} \mathbf{D}^e \cdot \nabla w_i) \\ + \left(\alpha_{t,i} + (1-S)\frac{\partial \phi_f}{\partial t} \right) \bar{\rho}_{g,i} = \alpha_{t,i} \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

où i et j indiquent les gaz i et j . On a :

$$\begin{cases} e_a = 0 \\ d_a = \phi_f(1-S) \\ c = 0 \\ \alpha = \mathbf{K}^e \cdot \nabla p_g + \mathbf{D}^e \cdot \nabla w_i \\ \gamma = -\bar{\rho}_{g,j} \mathbf{D}^e \cdot \nabla w_i \\ \beta = 0 \\ a = \alpha_{t,i} + (1-S)\frac{\partial \phi_f}{\partial t} \\ f = \alpha_{t,i} \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \end{cases} \quad (5.3.13)$$

Les équations de transfert des gaz entre la matrice et les cleats ne comprennent pas de terme de dérivation spatiale. Ces équations peuvent alors être implémentées à l'aide du module "Domain ODES and DAES" dans COMSOL de forme générale :

$$e_a \frac{\partial^2 \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m}{\partial t} = f \quad (5.3.14)$$

Les équations dans la matrice se réécrivent finalement :

$$\begin{aligned} (1-\phi_f)\phi_m G_i \frac{\partial \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m}{\partial t} = \alpha_{t,i} [\bar{\rho}_{g,i} - \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m] - (1-\phi_f)\phi_m \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \frac{\partial G_i}{\partial t} \\ + \phi_m G_i \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \frac{\partial \phi_f}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.3.15)$$

On a donc :

$$\begin{cases} e_a = 0 \\ d_a = (1-\phi_f)\phi_m G_i \\ f = \alpha_{t,i} [\bar{\rho}_{g,i} - \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m] - (1-\phi_f)\phi_m \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \frac{\partial G_i}{\partial t} + \phi_m G_i \langle \bar{\rho}_{m,i} \rangle^m \frac{\partial \phi_f}{\partial t} \end{cases} \quad (5.3.16)$$

L'équation pour l'équilibre mécanique (4.3.79) est considérée comme un comportement quasi-statique et peut être résolue par le module "Solid Mechanics" en tenant compte du terme de précontrainte résultant des pressions des fluides.

Le couplage entre le transport et la mécanique est lié à la variation de porosité des cleats. On résout les équations du transport et de la mécanique simultanément dans COMSOL. La méthode incrémentale présentée au chapitre 4 sera utilisée pour résoudre l'équation mécanique à l'échelle macroscopique. Du fait de la taille très grande des calculs et de leur forte non-linéarité, la simulation sera entièrement implémentée et contrôlée dans MATLAB avec l'aide du module "LiveLink™ for MATLAB®" fourni par COMSOL. La figure 5.6 représente le schéma de calcul du modèle macroscopique.

$\{G_i, \alpha_{m,i}^*, p_i\}$ sont d'abord calculés aux échelles nanoscopique et microscopique afin de créer une base de données qui permettra une interpolation de ces paramètres aux valeurs nécessaires pour le calcul.

On sélectionne ensuite des temps de référence t_k pour la mise à jour des propriétés des cleats. En partant du temps de référence t_{k-1} , le calcul simultané du transport et, sous forme incrémentale, de la mécanique est effectué jusqu'au temps de référence suivant t_k par des itérations en COMSOL en faisant varier en même temps la porosité des cleats ϕ_f suivant l'équation (4.3.78) et en actualisant en permanence tous les paramètres sauf $\{K_n, K_\tau, H\}$. Au temps t_k , les propriétés des cleats $\{K_n, K_\tau, H\}$ sont alors recalculées, ce qui va entraîner la remise à jour des paramètres $\{C^{eff}, \llbracket \boldsymbol{\eta} \rrbracket, \alpha^T\}$ fonctions des propriétés des cleats. Le temps t_k est pris comme nouveau temps de référence avec une redéfinition de l'ensemble des valeurs de référence et le calcul recommence.

Dans le cas où il faut résoudre l'équation de transport de l'eau, la condition $S \leq 1$ sera examinée à chaque temps de référence. À cause de la sensibilité des calculs, on a besoin de choisir un petit pas de temps de référence en début de simulation que l'on peut l'augmenter ensuite. A titre d'exemple, le calcul 3D de la section (5.3.5) utilise trois pas de temps : $\Delta t_1 = 0.1$ jours, $\Delta t_2 = 5$ jours, $\Delta t_3 = 10$ jours.

5.3.3 Comparaison avec des données de terrain

Une validation entre les résultats numériques et des résultats réels est nécessaire pour prouver l'efficacité du modèle développé. Dans cette section, une comparaison sera effectuée avec la production de méthane à partir d'une mine de charbon du Horseshoe, un bassin sédimentaire de l'ouest canadien. Un ensemble de données de terrain a été présenté par Gerami et al. [32]. Dans ce cas particulier, il n'y a pas ou très peu de production d'eau. La table 5.2 reproduit les paramètres fournis par Gerami et al. pour un réservoir cylindrique.

Paramètres	Unité	Valeur
Température T	K	289
Pression initiale du CH ₄	MPa	1.413
Épaisseur du réservoir h	m	8.99
Rayon du puits de production r_p	m	0.0914
Porosité initiale des cleats ϕ_f^i		0.5 %
Saturation de l'eau S		0.1
Gaz volume initial <i>in-situ</i>	Sm ³	6.36×10^6

TABLE 5.2 – Données fournies par Gerami et al. [32] pour une mine de charbon du Horseshoe.

Pour faire fonctionner notre modèle, on a besoin d'autres paramètres tels que le rayon du réservoir r_c , la taille des nanopores D_p , la porosité de la matrice ϕ_m et la perméabilité apparente K_f du réseau des cleats.

Le méthane se situe à la fois dans la matrice et dans les cleats (faible volume mais non nul). Le volume stocké de CH₄ dans le réservoir en mètres cubes standard *in situ* (Sm³ ou Standard cubic meter) est donné par :

$$V_{\text{CH}_4}^{in-situ} = \frac{\langle \phi_f (1 - S) \bar{\rho}_{f,1} \rangle + \langle (1 - \phi_f) \phi_m G_1 \bar{\rho}_{m,1} \rangle}{\bar{\rho}_1^{std}} V_{\text{réservoir}} \quad (5.3.17)$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne l'opérateur moyenne volumique sur le volume du réservoir $V_{\text{réservoir}}$ et $\bar{\rho}_1^{std} = 0.671 \text{ kg m}^{-3}$ la masse volumique standard du CH₄.

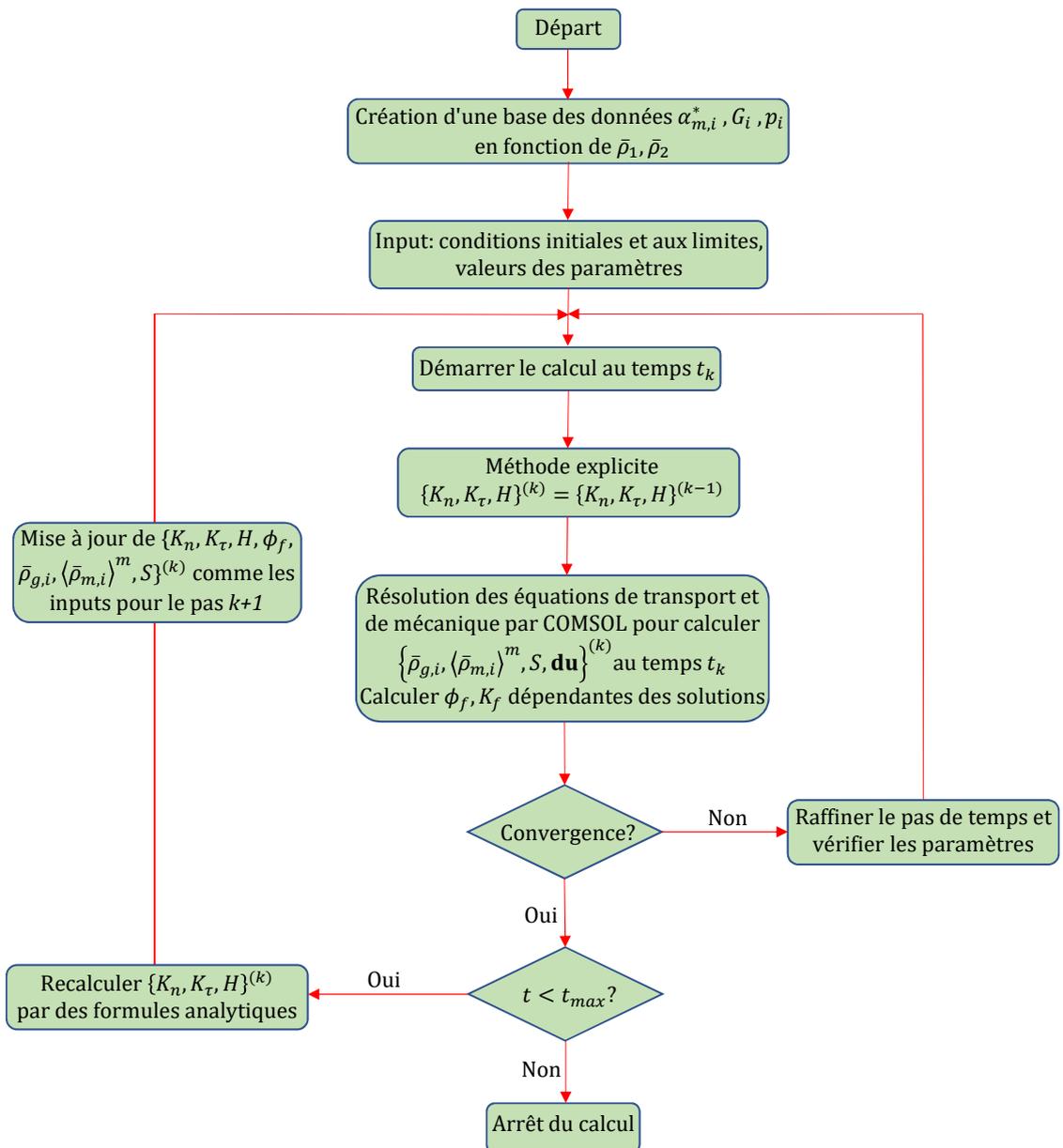


FIGURE 5.6 – Schéma de calcul pour le couplage entre le transport multiphasique et la mécanique.

Au moyen de la formule (5.3.17) et en choisissant r_c et D_p , on est capable de déduire la valeur de ϕ_m en respectant la quantité initiale du gaz en place. On suppose qu'il existe toujours une petite quantité bloquée de CO_2 dans le réservoir ($\simeq 0.085$ MPa). Cette quantité joue un rôle significatif car elle influence le comportement de coefficient de partage G_1 du CH_4 . Les paramètres de Barton-Bandis ont les valeurs fournies dans la table 5.5 de la section §5.3.5. Les autres paramètres nécessaires sont donnés dans la table 5.3.

Paramètres	Unité	Valeur
Perméabilité initiale des cleats	m^2	15×10^{-15}
Rayon du réservoir r_c	m	190
Diamètre moléculaire d_{CH_4}	m	3.6×10^{-10}
Diamètre moléculaire d_{CO_2}	m	4×10^{-10}
Diamètre de Lennard-Jones $\sigma_{\text{CH}_4}^{ff}$	m	3.81×10^{-10}
Diamètre de Lennard-Jones $\sigma_{\text{CO}_2}^{ff}$	m	4.13×10^{-10}
Diamètre des pores $D_p = 2R$	m	$6 d_{\text{CH}_4}$
Porosité de la matrice ϕ_m		5.26 %

TABLE 5.3 – Autres paramètres utilisés dans le modèle.

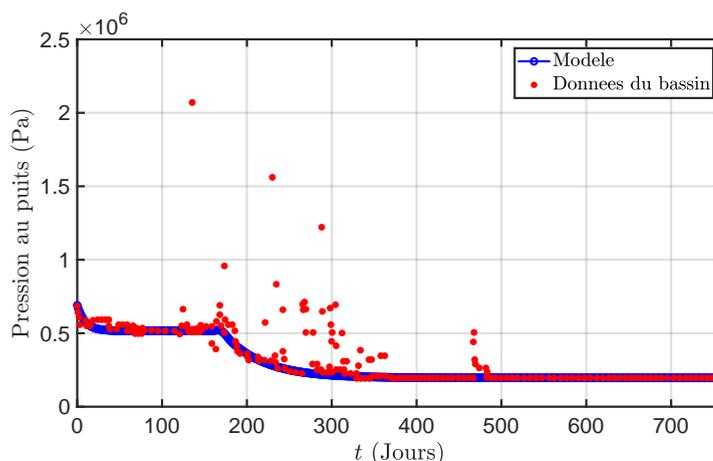


FIGURE 5.7 – Pression au puits de production.

La figure 5.7 représente la pression imposée au puits de production en fonction du temps. Par souci de simplification, le modèle ajuste les données réelles par des fonctions exponentielles indiquées par la courbe bleue. Elles sont utilisées comme une condition limite de Dirichlet.

La variation de la porosité des cleats est donnée par l'équation (4.3.78) en négligeant dans des calculs le premier terme lié à la déformation macroscopique. Ceci nous permet de tirer profit de la simplicité d'une résolution par le modèle 2D. La pertinence de cette approximation sera discutée dans la sous-section 5.3.5.

La figure 5.8 montre le taux de production Q de CH_4 en fonction du temps d'exploitation. Les résultats fournis par le modèle sont en très bon accord avec des résultats *in situ* du réservoir. Quand le réservoir est considéré sec (sans l'écoulement d'eau), Q diminue progressivement quand le temps augmente sauf qu'il existe une légère croissance entre $t = 170$ jours et $t = 200$ jours. Ceci provient de la chute abrupte de la pression du puits à $t = 170$ jours alors qu'elle avait une valeur presque constante aux temps antérieurs.

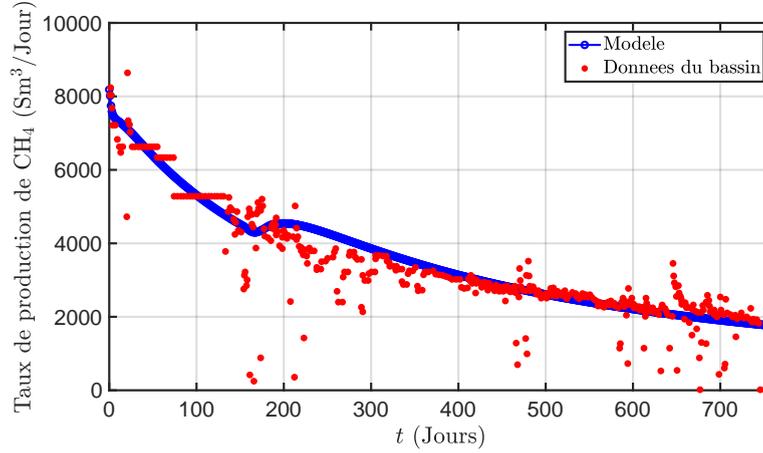


FIGURE 5.8 – Taux de production instantané de CH_4 .

5.3.4 Première phase de l'exploitation : production d'eau et de CH_4

Cette section vise à modéliser la première phase de l'exploitation du réservoir correspondant à l'élimination de l'eau occupant le volume des cleats avec une production simultanée de méthane. Dans ce cas, la variation de la saturation de l'eau S dans les cleats donnée par l'équation (5.2.23) doit être prise compte. À cause de la pression initiale ou de référence faible de CO_2 (0.2 MPa), on suppose que sa densité reste constante au cours de l'exploitation. Ceci nous permet de calculer la pression de CH_4 par l'équation de Bender présentée au chapitre 3 sans avoir à réaliser le calcul de la pression partielle du mélange.

L'objectif est d'estimer les productions d'eau et de méthane (instantanées ou cumulées) en fonction du temps t . Plutôt que de calculer les flux de gaz ou d'eau à partir des flux au puits de production, un bilan global sur le réservoir donnera des valeurs plus précises. Le volume initial stocké de CH_4 dans le réservoir $V_{\text{CH}_4}^{\text{in-situ}}$ en mètre cube standard (Sm^3 ou Standard cubic meter) est donné par l'équation (5.3.17) présentée dans la section §5.3.3. Le volume initial d'eau stockée dans les cleats du réservoir est donné quant à lui par

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in-situ}} = \langle \phi_f S \rangle V_{\text{réservoir}} \quad (5.3.18)$$

Le volume cumulé de production $V_{\text{CH}_4}^{\text{acc}}$ et $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{acc}}$ à l'instant t est donc calculé par :

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{acc}} = V_{\text{CH}_4}^{\text{in-situ}}(t=0) - V_{\text{CH}_4}^{\text{in-situ}}(t) \quad (5.3.19)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{acc}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in-situ}}(t=0) - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in-situ}}(t) \quad (5.3.20)$$

À partir de l'équation (5.3.19), on est capable de calculer le taux de production instantané Q_{CH_4} (Sm^3/jour) de CH_4 et $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (m^3/jour)

$$Q_{\text{CH}_4} = \frac{\partial V_{\text{CH}_4}^{\text{acc}}(t)}{\partial t} = -\frac{\partial V_{\text{CH}_4}^{\text{in-situ}}(t)}{\partial t} \quad (5.3.21)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\partial V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{acc}}(t)}{\partial t} = -\frac{\partial V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in-situ}}(t)}{\partial t} \quad (5.3.22)$$

Configuration de la simulation du réservoir

La simulation utilise les valeurs de la table 5.4. Les autres paramètres sont donnés dans la table 5.5. Avec les mêmes arguments que ceux développés dans la partie précédente, la

simulation est toujours effectuée en 2D. En revanche, la variation de la porosité des cleats dépend maintenant non seulement de la pression du gaz mais aussi de la pression de l'eau. On va considérer pour simplifier que les cleats sont occupés par une phase fluide homogène dont la pression p_f est la moyenne de la pression de la phase gazeuse p_g et de l'eau p_w

$$p_f = S p_w + (1 - S) p_g = S (p_g - p_c) + (1 - S) p_g = p_g - S p_c \quad (5.3.23)$$

Paramètres	Unité	Valeur
Pression de référence du CH ₄ p_1^{ref}	MPa	6
Pression minimale du CH ₄ au puits de production $p_{Dir,1}^{min}$	MPa	1
Saturation initiale de l'eau		0.8
Saturation finale de l'eau		0.2
Pression d'entrée capillaire	MPa	2

TABLE 5.4 – Paramètres pour la simulation du réservoir.



FIGURE 5.9 – Configuration du réservoir pour la simulation de l'écoulement simultané de l'eau et du méthane.

La simulation numérique du réservoir de gaz est réalisée en 2D sur le réservoir de la figure 5.9 d'une extension de $150 \times 150 \text{ m}^2$ avec une épaisseur de 3 m. Le CH₄ est produit dans le coin supérieur droit. Le problème considéré est donc un problème d'écoulement diphasique comprenant l'équation de transport de l'eau dans les cleats (5.2.23) et deux équations pour le méthane, l'une pour l'échange entre la matrice et les cleats (5.2.25) et l'autre pour le transport du méthane dans les cleats (5.2.26).

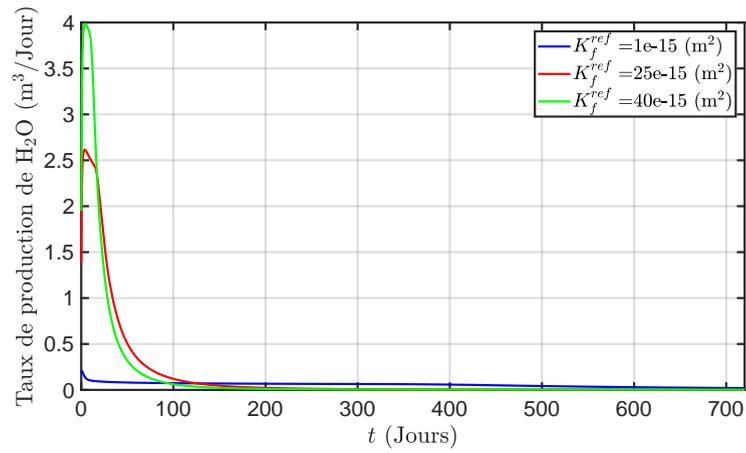


FIGURE 5.10 – Taux de production de H_2O pour trois valeurs de la perméabilité de référence.

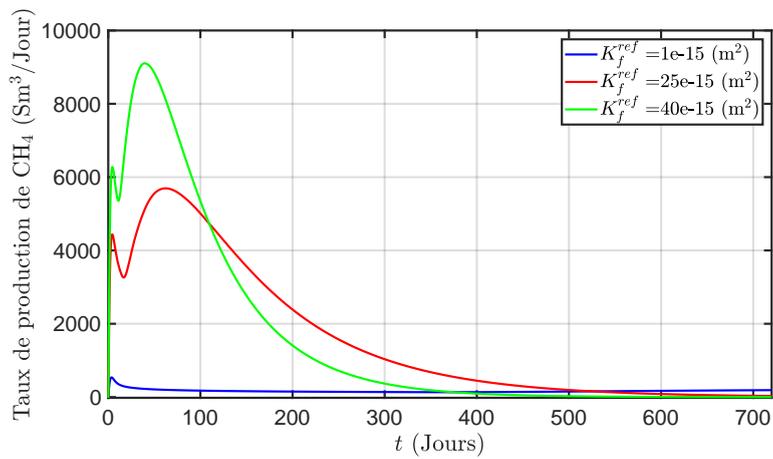


FIGURE 5.11 – Taux de production de CH_4 pour trois valeurs de la perméabilité de référence.

Résultats numériques

Les figures 5.10 et 5.11 représentent respectivement le taux de production instantané de l'eau et du méthane en fonction du temps pour trois valeurs de la perméabilité de référence. La production de l'eau se réduit avec le temps mise à part une petite augmentation aux temps très courts. On note qu'au bout d'une centaine de jours le taux de production en eau devient quasi nulle. Ce phénomène est à l'inverse du cas d'un réservoir conventionnel où le taux de production de l'eau toujours croît avec le temps.

Les courbes du gaz montrent un comportement plus compliqué qui peut être retrouvé dans les études de Seidle [88] ou de Zhang [112]. Quand le puits est initialement ouvert, l'eau et le gaz sortent immédiatement et la production de CH_4 atteint un premier pic. Ensuite, le débit diminue peu à peu correspondant à une petite partie descendante. Et puis, on s'aperçoit que Q monte jusqu'à un deuxième pic (sauf pour la courbe bleue car ses valeurs sont très petites par rapport aux autres courbes) après certain temps. Puis, le taux de production aura tendance à se réduire au fil du temps.

5.3.5 Récupération assistée par injection de CO_2 : discussion sur les effets mécaniques

L'ensemble des données nécessaires aux simulations numériques est donné dans la table 5.5. Les propriétés mécaniques ont déjà été présentées dans la table 4.2 au chapitre précédent.

Configuration de la simulation du réservoir

Dans cette section, on effectue une simulation numérique 3D du réservoir de gaz de dimensions de $150 \times 150 \times 3 \text{ m}^3$ représenté sur la figure 5.12. Le CO_2 est injecté dans le coin inférieur gauche tandis que le CH_4 est extrait dans le coin supérieur droit. La simulation traite seulement du deuxième stade de production, c'est-à-dire que l'on considère que l'eau a été évacuée et a atteint sa teneur irréductible. La saturation de l'eau S est alors un paramètre constant dans le calcul. Le problème maintenant est de résoudre les quatre équations de transport des gaz et l'équation d'équilibre mécanique. Le couplage entre le transport et la mécanique est dû à la variation de porosité des cleats qui va modifier leur perméabilité et donc les champs de pression des gaz, lesquels vont à leur tour affecter l'échange entre la matrice et les cleats, qui va entraîner une variation des dimensions de la matrice, laquelle va modifier l'ouverture des cleats comme mentionné dans le chapitre 4.

Résultats numériques

La pression initiale de CH_4 et CO_2 dans le réservoir est respectivement égale à 4 MPa et 0.2 MPa. La pression d'injection de CO_2 augmente au fur et à mesure jusqu'à 6 MPa. De toute évidence, le méthane ne peut pas sortir complètement. Par conséquent, la condition de Dirichlet minimale pour CH_4 est fixée à 0.1 MPa au puits d'injection et à 1 MPa au puits de production. En admettant que CO_2 n'est pas transporté au travers du puits de production, la valeur de la pression de CO_2 en sortie est fixée à 0.2 MPa correspondant à sa pression initiale. Pour les autres côtés du réservoir, le flux est supposé être nul. En ce qui concerne le problème mécanique, l'hypothèse d'un volume de réservoir constant sera adoptée avec un déplacement nul sur les bords.

La figure 5.13 montre deux profils de pression de CH_4 dans les cleats après 180 et 720 jours de production. La pression $p_{g,1}$ diminue progressivement au voisinage des deux puits avec une réduction plus rapide de la pression du méthane autour du puits d'injection

Paramètres	Unité	Valeur
Taille du VER microscopique l	m	0.004
Masse molaire de CH ₄ M_1	kg/mol	0.016
Masse molaire de CO ₂ M_2	kg/mol	0.044
Viscosité du gaz μ_g	Pa.s	1.2×10^{-5}
Viscosité de l'eau μ_w	Pa.s	8×10^{-4}
Saturation résiduelle du gaz S_{rg}		0.1
Saturation résiduelle de l'eau S_{rw}		0.15
Saturation de l'eau S		0.2
Constante de Brooks-Corey λ		1.5
Densité de CH ₄ à l'état standard	kg/m ³	0.671
Densité de CO ₂ à l'état standard	kg/m ³	1.847
Perméabilité de référence des cleats K_f^{ref}	m ²	1e-15
Coefficient de diffusion effective dans la matrice du CH ₄ $D_{eq,1}$	m ² /s	1×10^{-11}
Coefficient de diffusion effective dans la matrice du CO ₂ $D_{eq,2}$	m ² /s	6×10^{-12}
Coefficient de diffusion effective macroscopique du mélange D^e	m ² /s	1×10^{-5}
Espacement entre les cleats s	m	0.004
Porosité de référence des cleats ϕ_f^{ref}	%	0.41
Pression de référence du CH ₄ p_1^{ref}	MPa	4
Pression de référence du CO ₂ p_2^{ref}	MPa	0.2
Pression d'injection maximum du CO ₂ p_{inj}^{max}	MPa	6
Pression minimale du CH ₄ au puits d'injection $p_{Dir,1}^{min}$	MPa	0.1
Pression minimale du CH ₄ au puits de production $p_{Dir,1}^{min}$	MPa	1
Pression minimale du CO ₂ au puits de production $p_{Dir,2}^{min}$	MPa	0.2

TABLE 5.5 – Paramètres de la simulation pour un mélange de CH₄ et de CO₂

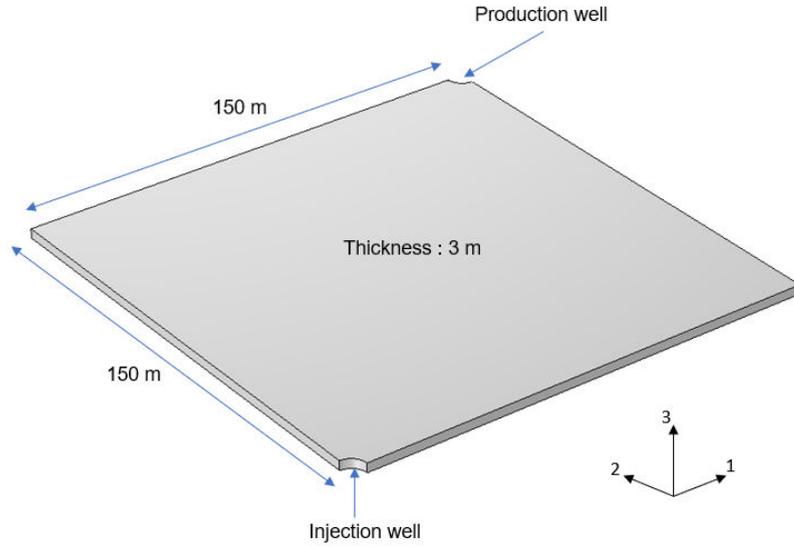


FIGURE 5.12 – Configuration de la simulation du réservoir avec un mélange de CH_4 et CO_2 .

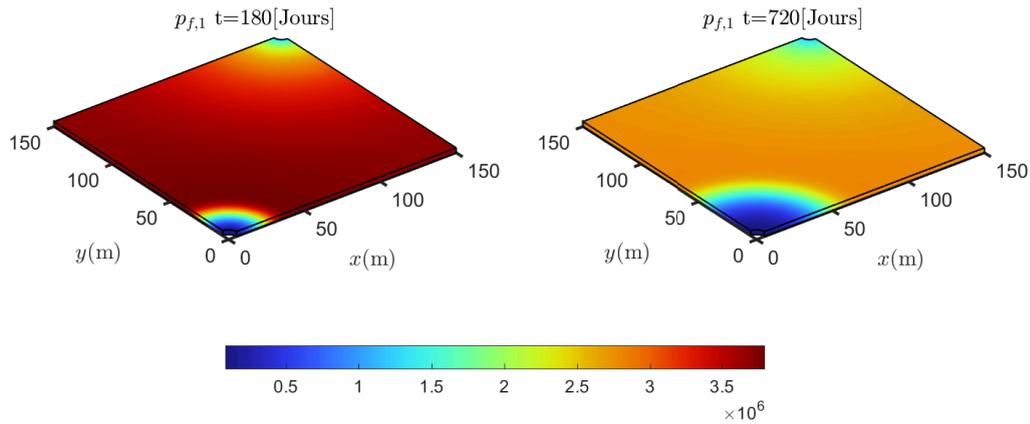


FIGURE 5.13 – Pression de CH_4 correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.

qu'autour du puits de production. Elle résulte du remplacement du CH_4 par du CO_2 à cause de l'affinité plus forte de ce dernier avec les molécules de carbone du charbon.

La figure 5.14 montre la distribution de la pression de CO_2 $p_{g,2}$ dans les cleats à deux moments différents. Cette pression augmente progressivement et atteint le maximum d'injection après un temps court. Cette augmentation se propage du puits d'injection vers l'intérieur du réservoir. À $t = 720$ jours, le CO_2 n'est pas encore parvenu au puits de production.

La figure 5.15 représente la porosité des cleats aux deux instants considérés. ϕ_f diminue rapidement au voisinage du puits d'injection. La raison en est le gonflement de la matrice dû au comportement de la force de solvation qui est dominée par l'adsorption du CO_2 . Pour un réservoir à volume constant, l'expansion de la matrice va causer la fermeture des cleats. Autour du puits de production, on observe au contraire une légère augmentation de la porosité des cleats. Dans un milieu poroélastique classique, la chute de la pression de la phase gazeuse devrait engendrer une fermeture des cleats. Mais la contraction de la matrice

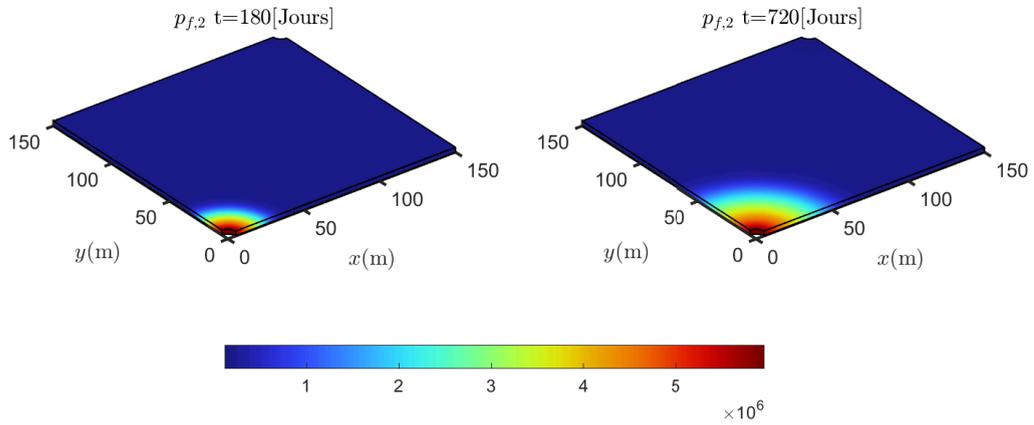


FIGURE 5.14 – Pression de CO₂ correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.

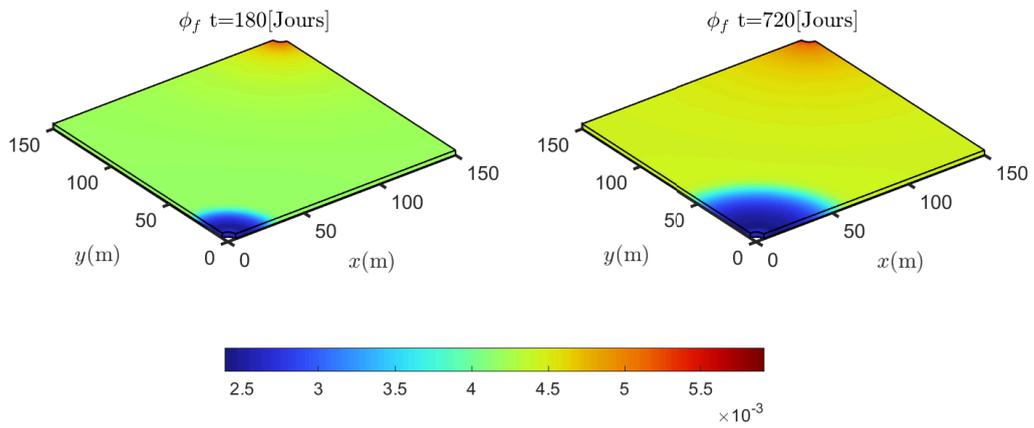


FIGURE 5.15 – Porosité des cleats correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.

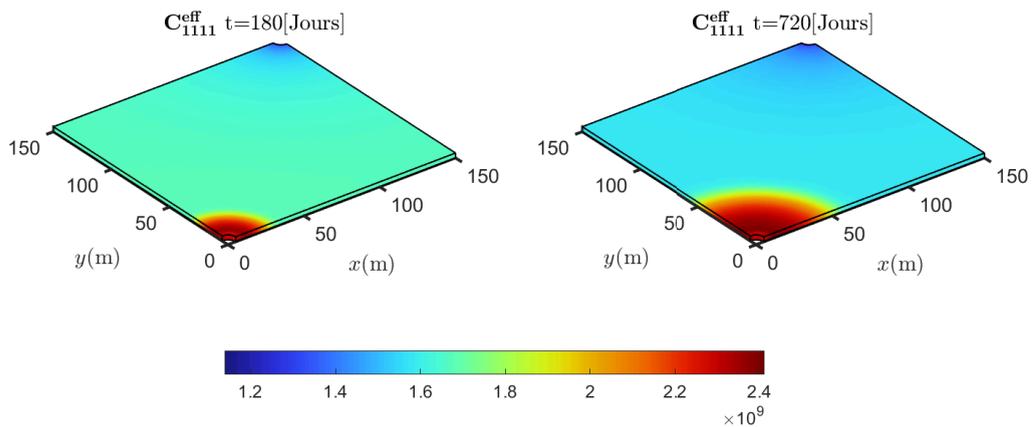


FIGURE 5.16 – Composant C_{1111}^{eff} correspondant à $t = 180$ jours et à $t = 720$ jours.

du fait de la diminution de pression de la phase gazeuse induisant une désorption du CH_4 entraîne l'ouverture des cleats, ce second phénomène étant dominant puisque la force de solvatation a une magnitude beaucoup plus grande que la pression de bulk. Par ailleurs, une réduction de ϕ_f s'accompagne d'une augmentation de la rigidité du réservoir que l'on peut observer dans le coin en bas à gauche de la figure 5.16. Ce phénomène gouverné par la loi non linéaire hyperbolique de Barton-Bandis ralentit la fermeture des cleats. Le réseau des fractures naturelles reste donc toujours ouvert en permettant le transport des gaz au cours de l'injection et de l'exploitation. À l'opposé de ce comportement, le réservoir devient moins rigide dans le coin en haut à droite à cause de l'augmentation de la porosité des cleats. En combinant l'ensemble de ces résultats, on a un réservoir non seulement anisotrope du fait de la structure des cleats mais aussi hétérogène à cause des phénomènes différents qui se déroulent à différents endroits du réservoir.

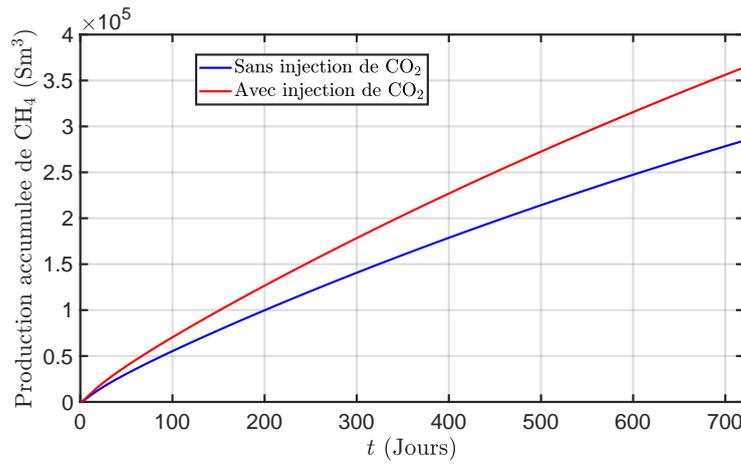


FIGURE 5.17 – Production cumulée de CH_4 avec et sans injection de CO_2 .

Les courbes de production cumulée de CH_4 assistée ou non par injection de CO_2 sont montrées sur la figure 5.17. Comme attendu, l'injection de CO_2 accélère la récupération de CH_4 au fil du temps. Au bout de deux ans, la quantité récupérée de méthane est augmentée d'environ 28% par rapport à la méthode d'exploitation traditionnelle.

Effet de la déformation macroscopique

Dans cette partie, on analyse l'effet de la déformation macroscopique sur la production du méthane. Rappelons que la variation de la porosité des cleats donnée par l'équation (4.3.79) prend la forme suivante en omettant l'indice (0) :

$$d\phi_f = \bar{\alpha} : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du}) - \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle \sum_{i=1}^{\nu} (\alpha_f - \alpha_{m,i}^*) dp_{g,i} \quad (5.3.24)$$

Le calcul en 3D de la partie précédente a été effectué avec un couplage complet entre le transport et la mécanique. Si l'on néglige le premier terme $\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{du})$, le problème dans le réservoir devient un problème de transport pur en gardant uniquement les termes de variation de la porosité des cleats dans $d\phi_f$ en fonction des pressions du fluide. En revanche, la grandeur $\langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\eta} \rangle$ reste toujours dépendante de la loi de Barton-Bandis. Dans ce cas, le calcul 3D peut être réduit à un calcul 2D. Un calcul en supposant ϕ_f constant sera aussi effectué.

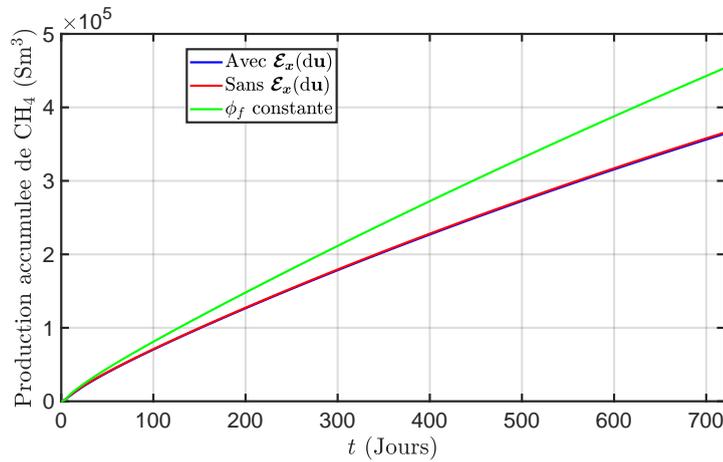


FIGURE 5.18 – Production cumulée de CH_4 pour trois scénarios différents.

La figure 5.18 compare les courbes de production cumulée de CH_4 , d'une part, en faisant varier la porosité des cleats avec et sans le terme $\epsilon_x(\mathbf{du})$ et, d'autre part, pour une porosité fixée des cleats. Il n'y a pas de différence entre deux premiers scénarios de calcul. Cela signifie que si l'on considère le volume de réservoir constant avec un déplacement nul sur les bords, l'effet de la déformation volumique ne joue presque aucun rôle sur la production de méthane. En revanche, si l'on garde une valeur constante de ϕ_f , la production de gaz va être surestimée d'environ 24,6% (par rapport à la courbe bleue) à $t = 720$ jours. Ce comportement résulte principalement du fait d'avoir négligé la fermeture des cleats au voisinage du puits d'injection de CO_2 . Ces résultats permettent de ramener le problème 3D à un problème 2D en négligeant le terme $\epsilon_x(\mathbf{du})$ dans la variation de ϕ_f sans perdre en précision sur le résultat du calcul.

5.4 Conclusion

Un modèle d'écoulement multiphasique a été développé dans ce chapitre par la méthode de l'homogénéisation périodique. Le transport des gaz dans la matrice est gouverné par une loi de Fick. En supposant que le coefficient de diffusion dans les nanopores est beaucoup plus grand que celui de la phase solide, l'équation de diffusion moyenne dans la matrice combine la capacité de stockage des gaz dans les nanopores caractérisée par l'introduction des coefficients de partition G_i ($i = 1$ pour CH_4 et 2 pour CO_2) et le transport diffusif au travers de la phase solide de la matrice.

Une approche de type double porosité est retenue pour décrire le problème à l'échelle microscopique entre la matrice et le réseau des cleats. Dans les cleats, l'eau et les gaz s'écoulent en suivant une loi de Darcy relativement à leurs gradients de pression. Dans le cas d'un mélange de gaz, il faut combiner ce mouvement moyen de la phase gazeuse et la diffusion entre les deux composantes. En admettant que le transport diffusif des gaz est beaucoup plus rapide dans les cleats que dans la matrice, le problème est ramené à une formulation de type Warren et Root où l'échange entre la matrice et les cleats est réduit à un coefficient de transfert de masse (appelé facteur de forme dans le domaine pétrolier).

Puis, le modèle du transport est couplé avec le modèle poromécanique décrit au chapitre 4. Le lien entre les deux modèles est au travers de la porosité des cleats ou de leur ouverture. Le changement de la pression des fluides induit un changement de la force de solvation qui va modifier à la fois l'ouverture des cleats et les propriétés mécaniques du milieu.

Une comparaison entre résultats numériques et données de terrain est d'abord effectuée pour vérifier la capacité du modèle à reproduire une situation réelle. Ensuite, la simulation est mise en oeuvre pour deux cas : $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ & $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Le premier cas correspondant à la période d'ouverture du réservoir montre un comportement typique des réservoirs non conventionnels avec des pics de production du gaz et une réduction progressive de la production d'eau au cours du temps. Le deuxième cas combine une injection de CO_2 avec la récupération de CH_4 . Dans ce scénario, les mécanismes physiques se comportent de manière couplée avec, soit une adsorption des gaz entraînant un gonflement de la matrice qui va entraîner une fermeture des cleats, soit au contraire une désorption des gaz conduisant à une contraction de la matrice et au final une ouverture des cleats. Les résultats numériques montrent l'efficacité de l'injection de CO_2 dans l'augmentation de la production cumulée de CH_4 .

Conclusion et perspectives

L'objectif de la thèse est l'étude de la production de méthane assistée par injection puis stockage de dioxyde de carbone dans des veines de charbon ou coalbed (CB) en anglais. Nous avons développé un modèle théorique multiéchelle et effectué des simulations numériques pour étudier le couplage des phénomènes physiques se déroulant dans le réservoir.

Le CB est un milieu hétérogène qui possède une structure très complexe allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. À chaque échelle de longueur, nous devons faire face à un problème physique différent gouverné par des lois locales. À l'échelle moléculaire, quand la taille des pores est de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, la physique statistique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie fondamentale de la mesure (FMT) sont utilisées afin d'étudier la distribution des densités moléculaires d'un gaz pur ou d'un mélange de gaz constitué de sphères dures interagissant par un potentiel de Lennard-Jones. De plus, les molécules de carbone du charbon exercent un potentiel extérieur qui s'applique sur les molécules des différentes espèces. Pour un potentiel extérieur donné, les densités moléculaires à l'intérieur des nanopores dépendent fortement de la taille et de la forme des pores.

Une nouvelle méthode numérique a été développée dans le cadre de cette thèse qui nous permet de résoudre les équations du modèle DFT-FMT pour une cavité de forme quelconque. Elle est basée sur une discrétisation spatiale 3D du domaine en voxels et l'application d'une transformation de Fourier rapide pour traiter les termes de convolution apparaissant dans les équations. Cette méthode est comparée à d'autres approches utilisées dans la littérature telles que les méthodes de Monte Carlo ou la dynamique moléculaire.

Le chapitre 2 se concentre sur le comportement d'un mélange de dioxyde de carbone et de méthane confinés dans un nanopore sphérique ou ellipsoïdal. Si les pores sphériques ont déjà été étudiés, l'analyse de la forme ellipsoïdale est originale et présente des difficultés spécifiques. La comparaison des profils de densités moléculaires montre que CO_2 a une capacité d'adsorption plus élevée que CH_4 du fait d'une affinité plus forte avec les molécules de carbone. Cette adsorption plus forte de CO_2 est la motivation pour une récupération du CH_4 assistée par une injection de CO_2 .

À partir de la distribution des densités des gaz, une nouvelle formule générale est proposée pour calculer la force de solvatation Π . Π a une magnitude plus grande que la pression du bulk et va agir sur la phase solide entourant les nanopores. Le milieu peut alors gonfler ou se contracter en fonction du contexte considéré. Au contraire du cas sphérique où Π se réduit à une pression uniforme sur la surface du pore, la force de solvatation dans le cas ellipsoïdal se compose d'une partie normale et d'une partie tangentielle plus petite que la composante normale. Notons que la méthode proposée peut avoir des applications pour d'autres problèmes d'adsorption comme le contrôle de l'humidité, la catalyse hétérogène, etc.

Si le modèle DFT-FMT est un outil puissant pour étudier les phénomènes à l'échelle nanoscopique, il est aussi capable de s'appliquer à l'étude des grands volumes (bulk) et de

calculer l'équation d'état des gaz ou des mélanges de gaz. Le chapitre 3 vise à l'optimisation des paramètres du modèle de DFT-FMT pour retrouver les équations d'état des gaz et assurer ainsi une même description avec les mêmes paramètres à toutes les échelles. Une révision des différentes formes d'équation d'état pour des gaz réels est réalisée et confrontée avec des données expérimentales. On a choisi les équations d'état les plus couramment admises pour CH_4 et CO_2 afin de mettre en oeuvre l'optimisation. Les paramètres trouvés indépendamment pour chaque gaz pur peuvent aussi être utilisés pour prévoir l'équation d'état d'un mélange de gaz. Une détermination de la pression partielle de chaque composante dans un mélange est enfin proposée par application du théorème du contact dans ce cas où l'interaction a lieu non seulement entre les molécules du même gaz mais aussi avec celles de l'autre gaz. Ces études sont une fondation solide pour mener des travaux à l'échelle supérieure et établir un cadre théorique pour la mécanique et le transport.

Un modèle poromécanique est ensuite développé en considérant que le CB est un milieu à double porosité. La simulation numérique (Direct Numerical Simulation ou DNS) est une méthode très coûteuse voire impossible à utiliser dans le cadre d'une géométrie complexe. Cet obstacle peut être franchi en utilisant la méthode de l'homogénéisation appliquée à des cellules-unités périodiques. Elle permet de propager les informations de l'échelle locale à l'échelle supérieure. Une première homogénéisation est consacrée au développement d'une équation pour le champ des contraintes dans la matrice composée d'une phase solide et d'une phase de nanopores. L'introduction de la force de solvatation en plus de la pression d'équilibre qui est la seule introduite dans le cas de la poroélasticité classique, cause un effet non trivial sur la déformation de la matrice. Dans des cas complexes tels que la cavité ellipsoïdale, la force de solvatation qui n'est plus uniforme sur la surface, va produire un terme additionnel au terme de Biot-Willis. En outre, la présence de $\mathbf{\Pi}$ peut modifier légèrement le tenseur de rigidité de la matrice qui dépend usuellement de sa porosité et des propriétés mécaniques de la phase solide. Ce qu'il faut surtout remarquer est que la force de solvatation induit une augmentation significative du coefficient de Biot-Willis classiquement limité à une valeur unitaire. Le modèle considérant des nanopores sphériques et ellipsoïdaux est testé par comparaison avec des résultats expérimentaux. Il montre la capacité du modèle à décrire l'expansion du charbon dans le cas d'une injection de CO_2 .

La seconde homogénéisation à l'échelle microscopique concerne la matrice poreuse parcourue par un réseau de fractures naturelles dénommées cleats. Le comportement des cleats est décrit par une approche de type Barton-Bandis. Leur rigidité augmente hyperboliquement avec la réduction de leur ouverture. De plus, la présence des cleats entraîne une discontinuité du champ de déplacement sur l'interface matrice-cleats. À partir d'une homogénéisation réitérée, une équation macroscopique pour les contraintes est construite simultanément avec une équation décrivant la variation de la porosité des fractures. Le tenseur de rigidité effective à trois échelles prend en compte la contribution non linéaire de la rigidité des cleats. Le gonflement de la matrice peut provoquer soit une réduction soit une augmentation de la porosité des cleats en fonction des conditions extérieures appliquées. Dans le cas d'une fermeture des cleats, la croissance de la rigidité effective du milieu \mathbb{C}^{eff} induite par les coefficients de rigidité normale et tangentielle des cleats $\{K_n, K_\tau\}$ va ralentir la réduction de leur porosité ϕ_f et laisser des chemins ouverts pour la circulation des fluides, ce qui permettra d'assurer l'injection de CO_2 .

L'objectif final de ce travail est de disposer d'un modèle de couplage dans le réservoir entre, d'une part, le transport des gaz et de l'eau et, d'autre part, la poromécanique. Dans le dernier chapitre, nous avons d'abord développé un modèle pour un écoulement multiphasique dans un réservoir à double porosité par la méthode de l'homogénéisation

périodique. Au contraire d'un réservoir conventionnel où les gaz existent sous forme libre, le gaz de houille est majoritairement stocké dans les nanopores de la matrice poreuse. Une fois l'eau éliminée, la pression diminue dans les cleats et les gaz stockés sont libérés allant de la matrice vers les cleats puis sont ensuite transportés au travers du réseau de cleats vers le puits de production.

La première tâche est à l'échelle de la matrice. Le transport des gaz dans la matrice est gouverné par une diffusion de type Knudsen du fait de la faible taille des pores. En négligeant la présence d'eau dans la matrice, le problème d'homogénéisation traite seulement un écoulement de gaz par diffusion. Fondé sur l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique instantané dans des nanopores, on considère que la phase des nanopores possède un coefficient de diffusion plus élevé que la phase solide. Une équation de diffusion moyenne dans la matrice est établie qui tient compte du stockage des gaz, CH_4 ou CO_2 , en introduisant des coefficients de partition.

La deuxième tâche poursuit la description à l'échelle microscopique du transport simultané dans la matrice et dans le réseau des cleats. Les mouvements de l'eau et des gaz dans des cleats sont gouvernés par une loi de Darcy et dépendent des gradients de pression respectifs. À côté de ce mouvement moyen, le transport des gaz contient un terme diffusif représentant le mélange entre les différentes composantes. Pour décrire l'échange de masse entre la matrice et les cleats, en supposant que le transport diffusif des gaz dans les cleats est beaucoup plus rapide que dans la matrice, une formulation de type Warren et Root a été adoptée en introduisant un coefficient de transfert de masse appelé facteur de forme dans la littérature pétrolière.

Le précédent modèle d'écoulement est couplé avec le modèle poromécanique au travers de la variation de la porosité ϕ_f des cleats. Un changement de pression du fluide va causer une forte modification du comportement mécanique dominé principalement par la force de solvation. Dans l'autre sens, la mécanique joue sur la variation de ϕ_f qui est liée à la perméabilité des cleats par l'intermédiaire de la fameuse loi cubique pour l'écoulement. Les premiers résultats numériques reproduisent de manière très satisfaisante des résultats réels dans le cas d'un réservoir sec au Canada qui extrait simplement le méthane. Puis, une simulation diphasique $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ est effectuée pour étudier la phase initiale d'exploitation du réservoir. Le taux de production de méthane passe par un pic de production tandis que le taux de production de l'eau diminue progressivement.

L'objectif ultime de la thèse est l'étude numérique du couplage entre la poromécanique et le transport dans un cas tridimensionnel de production de CH_4 avec injection de CO_2 . La simulation numérique combine l'adsorption de CO_2 avec la désorption de CH_4 qui ont d'importantes conséquences sur le plan mécanique. Autour du puits de production, l'injection de CO_2 cause un gonflement de la matrice qui tend à fermer les cleats tandis que l'extraction du CH_4 au voisinage du puits de production provoque une contraction de la matrice entraînant une ouverture des cleats. Grâce à la simulation, on s'aperçoit que la production du méthane peut être augmentée significativement par rapport à une production traditionnelle.

En résumé, la thèse a proposé un modèle à la fois théorique et numérique pour mieux comprendre les phénomènes physiques rencontrés dans un réservoir non conventionnel de gaz. Le choix d'utiliser une méthode de changement d'échelle rigoureuse sur le plan mathématique nous a permis de développer un modèle du couplage adsorption-transport-mécanique qui commence à l'échelle moléculaire, passe par l'échelle microscopique et se termine à l'échelle macroscopique du réservoir. La comparaison avec des données de terrain et les résultats numériques obtenus nous permettent de vérifier la pertinence du modèle ainsi que d'analyser les avantages et les inconvénients d'une méthode de récupération de

CH₄ assistée par injection/stockage géologique de CO₂.

Bien que les travaux accomplis couvrent différents aspects des réservoirs de gaz de charbon, il reste de nombreux axes ouverts qui pourront être l'objet d'une recherche future. Citons quelques points qui nous semblent particulièrement intéressants.

- Obtenir les distributions moléculaires des gaz par résolution directe de l'équation d'Ornstein–Zernike sans utiliser l'approximation de la théorie du champ moyen (mean-field approximation).

- Considérer du point de vue mécanique le déséquilibre entre la pression des cleats et la pression dans la matrice : un terme additionnel va apparaître dans la résolution du problème poromécanique qui sera susceptible de faire varier la porosité des cleats.

- Considérer la présence d'eau dans la matrice afin de tenir compte de l'effet de l'humidité sur la production de CH₄ et l'injection de CO₂.

- Appliquer notre modèle au cas d'un réservoir réel avec une couche de charbon entourée par des couches géologiques aux propriétés différentes.

Appendices

Annexe A

Équations DFT-FMT en géométrie sphérique

L'objectif de cette annexe est d'explicitier le calcul de la distribution des sphères dures de rayon R dans une cavité sphérique de rayon R_{cav} . Dans une première partie, nous calculerons les différentes fonctions poids ω_α données par (avec $r = |\mathbf{r}|$) :

$$\begin{aligned}\omega_0(\mathbf{r}) &= \frac{\omega_2(\mathbf{r})}{4\pi R^2} \\ \omega_1(\mathbf{r}) &= \frac{\omega_2(\mathbf{r})}{4\pi R} \\ \omega_2(\mathbf{r}) &= \delta(R - r) \\ \omega_3(\mathbf{r}) &= \Theta(R - r) \\ \boldsymbol{\omega}_1(\mathbf{r}) &= \frac{\boldsymbol{\omega}_2(\mathbf{r})}{4\pi R} \\ \boldsymbol{\omega}_2(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(R - r)\end{aligned}\tag{A.0.1}$$

A.1 Calcul des fonctions poids

Appelons \mathbf{r}' le rayon vecteur issu du centre O de la cavité qui joint le point M' avec $\|\overrightarrow{OM'}\| = r'$. La densité est une fonction $\rho(r')$. Appelons d'autre part $\boldsymbol{\chi}$ le rayon vecteur

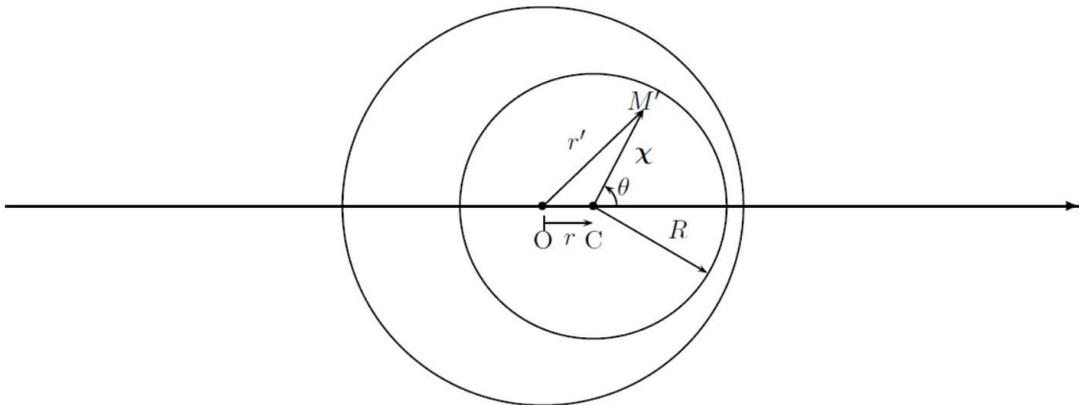


FIGURE A.1 – Schéma de principe.

issu du centre C de la sphère de rayon R ($|\overrightarrow{OC}| = r$) sur laquelle on fait la moyenne. On a :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OC} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r \end{pmatrix} & \overrightarrow{CM'} &= \chi \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \\ \overrightarrow{OM'} &= \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CM'} \\ r'^2 &= r^2 + 2r\chi \cos \theta + \chi^2 \\ \text{soit} \quad \cos \theta &= \frac{r'^2 - r^2 - \chi^2}{2r\chi}\end{aligned}\tag{A.1.1}$$

où θ est l'angle entre l'axe Or passant par C et le vecteur $\overrightarrow{CM'}$. Quand θ varie de 0 à π , r' varie de $r + \chi$ à $|r - \chi|$. $0 < \varphi < 2\pi$ est l'angle dans le plan perpendiculaire à Or .

On suppose que la densité moléculaire ρ n'est fonction que de la coordonnée radiale r . On peut étendre la fonction $\rho(r)$ pour les valeurs négatives de r avec la convention $\rho(-r) = \rho(r)$. Notons enfin que $\rho(r) = 0$ pour $|r| > R_{cav} - d/2$ où R_{cav} est le rayon de la cavité et d le diamètre des sphères dures (ceci est sans importance pour les calculs qui suivent).

A.1.1 Calcul du poids scalaire ω_3

$$n_3(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \text{avec } \omega_3(\chi) = \Theta(R - \chi)\tag{A.1.2}$$

où $\Theta(R - \chi) = 0$ si $R - \chi < 0$ et $= 1$ si $R - \chi > 0$ est la fonction de Heaviside.

$$n_3(r) = \int_0^R \chi^2 d\chi \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \rho(r') d\theta\tag{A.1.3}$$

Du fait de l'invariance en φ , il vient :

$$n_3(r) = 2\pi \int_0^R \chi^2 d\chi \int_{-1}^1 \rho(r') d(\cos \theta)\tag{A.1.4}$$

On va effectuer le changement de variable $(\chi, \cos \theta) \rightarrow (\chi, r')$:

$$J = \frac{D(\chi, \cos \theta)}{D(\chi, r')} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{r} & \frac{r'}{r\chi} \end{vmatrix} = \frac{r'}{r\chi}\tag{A.1.5}$$

et

$$d\chi d\cos \theta = |J| d\chi dr' = \frac{r'}{r\chi} d\chi dr'\tag{A.1.6}$$

Remarque : notons que χ , r et r' qui sont des rayons sont positifs.

$$n_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \chi d\chi \int_{r-\chi}^{r+\chi} \rho(r') |r'| dr'\tag{A.1.7}$$

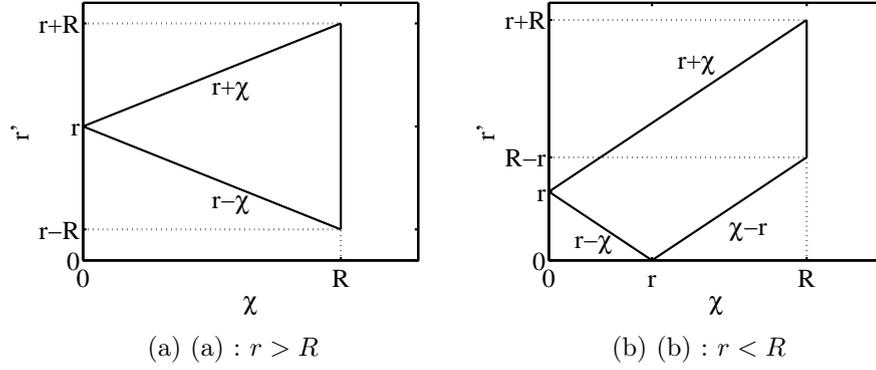


FIGURE A.2 – Domaine d'intégration.

Examinons le cas $r > R$. Le domaine d'intégration en (χ, r') est indiqué sur la figure A.2a.

$$n_3(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \chi d\chi \int_{|r-\chi|}^{r+\chi} \rho(r') r' dr' = \frac{2\pi}{r} \int_0^R \chi d\chi \int_{r-\chi}^{r+\chi} \rho(r') r' dr' \quad (\text{A.1.8})$$

On calcule l'intégrale par parties

$$\begin{aligned} u &= \int_{r-\chi}^{r+\chi} r' \rho(r') dr' & dv &= \chi d\chi \\ du &= [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)] d\chi & v &= \chi^2/2 \end{aligned} \quad (\text{A.1.9})$$

$$\begin{aligned} n_3(r) &= \frac{\pi}{r} \left\{ \left[\chi^2 \int_{r-\chi}^{r+\chi} r' \rho(r') dr' \right]_0^R - \int_0^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)] d\chi \right\} \\ &= \frac{\pi}{r} \left\{ R^2 \int_{r-R}^{r+R} r' \rho(r') dr' - \int_0^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)] d\chi \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.1.10})$$

On a

$$\begin{aligned} &\int_0^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)] d\chi \\ &= \int_0^R \chi^2 (r+\chi)\rho(r+\chi) d\chi + \int_{-R}^0 \chi^2 (r+\chi)\rho(r+\chi) d\chi \\ &= \int_{-R}^R \chi^2 (r+\chi)\rho(r+\chi) d\chi = \int_{r-R}^{r+R} (r'-r)^2 r' \rho(r') dr' \end{aligned} \quad (\text{A.1.11})$$

D'où

$$n_3(r) = \frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} r' \rho(r') [R^2 - (r-r')^2] dr' \quad (\text{A.1.12})$$

$$= \frac{\pi}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \rho(r') [R^2 - (r-r')^2] \Theta(R - |r-r'|) dr' \quad (\text{A.1.13})$$

Une alternative plus simple est d'effectuer d'abord l'intégration en r' . Soit :

$$\begin{aligned}
n_3(r) &= \frac{2\pi}{r} \left\{ \int_{r-R}^r \rho(r')r'dr' \int_{r-r'}^R \chi d\chi + \int_r^{r+R} \rho(r')r'dr' \int_{r'-r}^R \chi d\chi \right\} \\
&= \frac{\pi}{r} \left\{ \int_{r-R}^r \rho(r')r'dr' [R^2 - (r-r')^2] + \int_r^{r+R} \rho(r')r'dr' [R^2 - (r'-r)^2] \right\} \\
&= \frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} \rho(r')r'dr' [R^2 - (r-r')^2] \tag{A.1.14}
\end{aligned}$$

Examinons maintenant le cas $r < R$. Il faut intégrer en séparant les valeurs $\chi < r$ et $\chi > r$ (voir figure A.2b) :

$$\begin{aligned}
n_3(r) &= \frac{2\pi}{r} \int_0^R \chi d\chi \int_{|r-\chi|}^{r+\chi} \rho(r')r'dr' \\
&= \frac{2\pi}{r} \left\{ \int_0^r \chi d\chi \int_{r-\chi}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' + \int_r^R \chi d\chi \int_{\chi-r}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' \right\} \tag{A.1.15}
\end{aligned}$$

On va effectuer une intégration par parties ; pour le premier terme du membre de droite

$$\begin{aligned}
u(\chi) &= \int_{r-\chi}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' & dv &= \chi d\chi \\
du &= [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)]d\chi & v &= \chi^2/2 \tag{A.1.16}
\end{aligned}$$

et pour le second terme

$$\begin{aligned}
u(\chi) &= \int_{\chi-r}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' & dv &= \chi d\chi \\
du &= [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(\chi-r)]d\chi & v &= \chi^2/2 \tag{A.1.17}
\end{aligned}$$

Il vient

$$\begin{aligned}
n_3(r) &= \frac{\pi}{r} \left\{ \left[\chi^2 \int_{r-\chi}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' \right]_0^r - \int_0^r \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)]d\chi \right. \\
&\quad \left. + \left[\chi^2 \int_{\chi-r}^{r+\chi} r'\rho(r')dr' \right]_r^R - \int_r^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(\chi-r)]d\chi \right\} \tag{A.1.18}
\end{aligned}$$

Avec la convention $\rho(-r') = \rho(r')$, l'équation précédente s'écrit :

$$\begin{aligned}
n_3(r) &= \frac{\pi}{r} \left\{ r^2 \int_0^{2r} r'\rho(r')dr' + R^2 \int_{R-r}^{R+r} r'\rho(r')dr' - r^2 \int_0^{2r} r'\rho(r')dr' \right. \\
&\quad \left. - \int_0^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)]d\chi \right\} \\
&= \frac{\pi}{r} \left\{ R^2 \int_{R-r}^{R+r} r'\rho(r')dr' - \int_0^R \chi^2 [(r+\chi)\rho(r+\chi) + (r-\chi)\rho(r-\chi)]d\chi \right\} \tag{A.1.19}
\end{aligned}$$

En posant $\chi' = -\chi$ pour les termes en $(r-\chi)$ du deuxième terme :

$$n_3(r) = \frac{\pi}{r} \left\{ R^2 \int_{R-r}^{R+r} r'\rho(r')dr' - \int_{-R}^R \chi^2 (r+\chi)\rho(r+\chi)d\chi \right\} \tag{A.1.20}$$

puis en posant $r' = r + \chi$ dans le deuxième terme

$$n_3(r) = \frac{\pi}{r} \left\{ R^2 \int_{R-r}^{R+r} r' \rho(r') dr' - \int_{r-R}^{r+R} (r-r')^2 (r') \rho(r') dr' \right\} \quad (\text{A.1.21})$$

En notant que

$$\int_{r-R}^{R-r} r' \rho(r') dr' = 0 \quad (\text{A.1.22})$$

il vient finalement

$$\begin{aligned} n_3(r) &= \frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} r' \rho(r') [R^2 - (r-r')^2] dr' \\ &= \frac{\pi}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \rho(r') [R^2 - (r-r')^2] \Theta(R - |r-r'|) dr' \\ &= \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \rho(r') \omega_3^S(r-r') dr' \end{aligned} \quad (\text{A.1.23})$$

avec

$$\omega_3^S(r) = \pi (R^2 - r^2) \Theta(R - |r|) \quad (\text{A.1.24})$$

Pour vérifier le calcul, on peut inverser l'ordre des intégrations (cf. figure A.2b) :

$$\begin{aligned} n_3(r) &= \frac{2\pi}{r} \left\{ \int_0^r \rho(r') r' dr' \int_{r-r'}^{r+r'} \chi d\chi + \int_r^{R-r} \rho(r') r' dr' \int_{r'-r}^{r'+r} \chi d\chi + \int_{R-r}^{R+r} \rho(r') r' dr' \int_{r'-r}^R \chi d\chi \right\} \\ &= \frac{\pi}{r} \left\{ \int_0^{R-r} \rho(r') r' dr' 4rr' + \int_{R-r}^{R+r} \rho(r') r' dr' [R^2 - (r'-r)^2] \right\} \\ &= \frac{\pi}{r} \left\{ \int_0^{R-r} \rho(r') r' dr' 4rr' - \int_{r-R}^{R-r} \rho(r') r' dr' [R^2 - (r'-r)^2] + \int_{r-R}^{R+r} \rho(r') r' dr' [R^2 - (r'-r)^2] \right\} \\ &= \frac{\pi}{r} \left\{ \int_0^{R-r} \rho(r') r' dr' 4rr' - \int_{r-R}^{R-r} \rho(r') r' dr' 2rr' + \int_{r-R}^{R+r} \rho(r') r' dr' [R^2 - (r'-r)^2] \right\} \\ &= \frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} \rho(r') r' dr' [R^2 - (r'-r)^2] \end{aligned} \quad (\text{A.1.25})$$

Enfin on peut vérifier (avec $r'' = r' - r$) que

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \omega_3^S(r-r') dr &= \frac{1}{r} \int_{r-R}^{r+R} \pi r' [R^2 - (r-r')^2] dr' = \frac{1}{r} \int_{-R}^R \pi (r+r'') (R^2 - r''^2) dr'' \\ &= \frac{\pi}{r} \int_{-R}^R (rR^2 - rr''^2 + R^2 r'' - r''^3) dr'' \\ &= 2\pi \int_0^R (R^2 - r''^2) dr'' = \frac{4\pi R^3}{3} \end{aligned} \quad (\text{A.1.26})$$

A.1.2 Calcul du poids scalaire ω_2

$$n_2(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \text{avec } \omega_2 = \delta(R - r) \quad (\text{A.1.27})$$

$$n_2(r) = \int_0^R \chi^2 d\chi \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \rho(r') \delta(R - \chi) d\theta \quad (\text{A.1.28})$$

Du fait de l'invariance en φ et en effectuant l'intégration en χ , il vient :

$$n_2(r) = 2\pi R^2 \int_{-1}^1 \rho(r') d(\cos \theta) \quad (\text{A.1.29})$$

Comme sur la surface de la sphère de rayon R , $\cos \theta = \frac{r'^2 - r^2 - R^2}{2rR}$ et $d \cos \theta = \frac{r' dr'}{rR}$, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} n_2(r) &= \frac{2\pi R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} r' \rho(r') dr' \\ &= \begin{cases} \frac{2\pi R}{r} \int_{r-R}^{r+R} r' \rho(r') dr' & \text{si } r > R \\ \frac{2\pi R}{r} \int_{R-r}^{r+R} r' \rho(r') dr' = \int_{R-r}^{r+R} r' \rho(r') dr' + \int_{r-R}^{R-r} r' \rho(r') dr' & \\ & = \int_{R-r}^{r+R} r' \rho(r') dr' & \text{si } r < R \end{cases} \\ &= \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \rho(r') \omega_2^S(r - r') dr' \end{aligned} \quad (\text{A.1.30})$$

avec

$$\omega_2^S(r) = 2\pi R \Theta(R - |r|) \quad (\text{A.1.31})$$

Enfin, on vérifie que

$$\frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} r' \omega_2^S(r - r') dr' = \frac{2\pi R}{r} \int_{r-R}^{r+R} r' dr' = \frac{\pi R}{r} [r'^2]_{r-R}^{r+R} = 4\pi R^2 \quad (\text{A.1.32})$$

A.1.3 Calcul du poids vectoriel ω_2

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_2(\mathbf{r}) &= \int \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \omega_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \text{ avec } \omega_2(\mathbf{r}) = \delta(R - r) \frac{\mathbf{r}}{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}') \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \text{ avec } \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (\text{A.1.33})$$

Comme $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = -\chi$ (voir figure A.1), il vient :

$$\mathbf{n}_2(r) = - \int_0^R \chi^2 d\chi \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \rho(r') \delta(R - \chi) \frac{\chi}{\chi} d\theta \quad (\text{A.1.34})$$

Après intégration en φ , seule la composante radiale est non nulle, d'où en utilisant les résultats de (A.1.1) :

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_2|_r(r) &= -2\pi \int_0^R \chi^2 d\chi \int_0^\pi \rho(r') \delta(R - \chi) \sin \theta \cos \theta d\theta = -2\pi R^2 \int_0^\pi \rho(r') \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= -2\pi R^2 \int_{-1}^1 \rho(r') \cos \theta d(\cos \theta) \end{aligned} \quad (\text{A.1.35})$$

On opère de la même manière que précédemment :

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_2|_r(r) &= -2\pi R^2 \int_{|r-R|}^{r+R} dr' \rho(r') \frac{r'^2 - r^2 - R^2}{2rR} \frac{r'}{rR} \\ &= -\frac{\pi}{r^2} \int_{|r-R|}^{r+R} dr' r' \rho(r') (r'^2 - r^2 - R^2)\end{aligned}\quad (\text{A.1.36})$$

Comme

$$r'^2 - r^2 - R^2 = (r - r')^2 - 2r(r - r') - R^2 \quad (\text{A.1.37})$$

$$\mathbf{n}_2|_r(r) = -\frac{\pi}{r^2} \int_{|r-R|}^{r+R} dr' r' \rho(r') [(r - r')^2 - 2r(r - r') - R^2] \quad (\text{A.1.38})$$

Si $r > R$

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_2|_r(r) &= -\frac{\pi}{r^2} \int_{r-R}^{r+R} dr' r' \rho(r') [(r - r')^2 - 2r(r - r') - R^2] \\ &= -\frac{\pi}{r^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \rho(r') [(r - r')^2 - 2r(r - r') - R^2] \Theta(R - |r - r'|)\end{aligned}\quad (\text{A.1.39})$$

Si $r < R$, la relation (A.1.39) est toujours valide si l'on prolonge la définition de $\rho(r')$ pour les valeurs négatives en posant que $\rho(-r') = \rho(r')$ puisqu'alors :

$$\int_{r-R}^{R-r} dr' \rho(r') r' (r'^2 - r^2 - R^2) = 0 \quad (\text{A.1.40})$$

En séparant en deux parties le terme à intégrer, il vient :

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_2|_r(r) &= \frac{1}{r^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \rho(r') \pi [R^2 - (r - r')^2] \Theta(R - |r - r'|) \\ &\quad + \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \rho(r') 2\pi(r - r') \Theta(R - |r - r'|) \\ &= \frac{1}{r^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \rho(r') \omega_3^S(r - r') + \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \rho(r') \underline{\omega}_2^S(r - r')\end{aligned}\quad (\text{A.1.41})$$

où ω_3^S est donné par la relation (A.1.24) et

$$\underline{\omega}_2^S(r) = 2\pi r \Theta(R - |r|) \quad (\text{A.1.42})$$

où $\underline{\omega}_2^S$ est une fonction scalaire. Vérifions la relation précédente en montrant que si ρ est uniforme, la moyenne vectorielle est nulle. Calculons (avec $r'' = r' - r$) :

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \omega_3^S(r - r') &= \frac{4\pi R^3}{3r} \\ \frac{1}{r} \int_{-\infty}^{\infty} dr' r' \underline{\omega}_2^S(r - r') &= \frac{2\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} dr' r' (r - r') = -\frac{2\pi}{r} \int_{-R}^R dr'' r'' (r + r'') \\ &= -\frac{4\pi R^3}{3r}\end{aligned}\quad (\text{A.1.43})$$

La somme des deux relations précédentes est bien nulle.

A.2 Calcul de la densité volumique $\rho(\mathbf{r})$

A.2.1 Équation à résoudre

L'équation à résoudre dans la cas d'une seule espèce ($\nu = 1$) est l'équation (2.1.9) qui s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_b \exp \left[\beta \left(\mu_b^{ex} - V^{ext}(\mathbf{r}) - \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (\text{A.2.1})$$

où

$$\beta \mathcal{F}^{ex} = \int d\mathbf{r}' \Phi(\{n_\alpha\}) \quad (\text{A.2.2})$$

avec

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.2.3})$$

où les fonctions ω_α sont données par (A.0.1). Comme

$$\frac{\delta n_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.2.4})$$

il vient

$$\begin{aligned} \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \sum_\alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') \frac{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \sum_\alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha=0}^3 \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \sum_{\alpha=1}^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_\alpha}(\mathbf{r}') \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A.2.5})$$

puisque les fonctions scalaires sont paires et les fonctions vectorielles impaires.

A.2.2 Rappel sur les moyennes

En coordonnées sphériques, on a

$$n_\alpha(\mathbf{r}) \equiv n_\alpha(r) = \frac{1}{r} \int dr' r' \rho(r') \omega_\alpha^S(r - r') = \frac{1}{r} [(r\rho) \otimes \omega_\alpha^S] \quad (\text{A.2.6})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_2(\mathbf{r}) \equiv \underline{n}_2(r) \mathbf{e}_r &= \left\{ \frac{1}{r^2} \int dr' r' \rho(r') \omega_3^S(r - r') + \frac{1}{r} \int dr' r' \rho(r') \underline{\omega}_2^S(r - r') \right\} \mathbf{e}_r \\ &= \left\{ \frac{1}{r^2} [(r\rho) \otimes \omega_3^S] + \frac{1}{r} [(r\rho) \otimes \underline{\omega}_2^S] \right\} \mathbf{e}_r \end{aligned} \quad (\text{A.2.7})$$

$$\mathbf{n}_1(\mathbf{r}) \equiv \underline{n}_1(r) \mathbf{e}_r = \left\{ \frac{1}{r^2} \left[(r\rho) \otimes \frac{\omega_3^S}{4\pi R} \right] + \frac{1}{r} \left[(r\rho) \otimes \frac{\underline{\omega}_2^S}{4\pi R} \right] \right\} \mathbf{e}_r \quad (\text{A.2.8})$$

où “ \otimes ” désigne la convolution :

$$[f \otimes g](r) = \int dr' f(r') g(r - r') \quad (\text{A.2.9})$$

et où

$$\omega_0^S(r) = \frac{\omega_2^S(r)}{4\pi R^2} \quad (\text{A.2.10})$$

$$\omega_1^S(r) = \frac{\omega_2^S(r)}{4\pi R} \quad (\text{A.2.11})$$

$$\omega_2^S(r) = 2\pi R\Theta(R - |r|) \quad (\text{A.2.12})$$

$$\omega_3^S(r) = \pi (R^2 - r^2) \Theta(R - |r|) \quad (\text{A.2.13})$$

$$\underline{\omega}_1^S(r) = \frac{\underline{\omega}_2^S(r)}{4\pi R} \quad (\text{A.2.14})$$

$$\underline{\omega}_2^S(r) = 2\pi r\Theta(R - |r|) \quad (\text{A.2.15})$$

A.2.3 Calcul des termes scalaires

$$\sum_{\alpha=0}^3 \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{n_\alpha} = \sum_{\alpha=0}^3 \frac{1}{r} \left[\left(r \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} \right) \otimes \omega_\alpha^S \right] \quad (\text{A.2.16})$$

A.2.4 Calcul des termes vectoriels

Le problème est de calculer

$$- \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{n}_2} = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_2}(\mathbf{r}') \omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.2.17})$$

Avec $r' > 0$ pour l'instant

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_2}(\mathbf{r}') = \gamma_2(r') \mathbf{e}_{r'} = \gamma_2(r') \frac{\mathbf{r}'}{r'} \quad (\text{A.2.18})$$

$$\omega_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{A.2.19})$$

D'où

$$- \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{n}_2} = \int d\mathbf{r}' \gamma_2(r') \frac{\mathbf{r}'}{r'} \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (\text{A.2.20})$$

$$= R^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} d\theta \sin \theta \gamma_2(r') \frac{\mathbf{r}'}{r'} \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{A.2.21})$$

puisque l'intégrale a lieu sur la sphère de centre C , de rayon R et de surface élémentaire $R^2 d\varphi \sin \theta d\theta$. En regardant la figure A.1 avec maintenant le point M' sur le cercle de centre C et de rayon R :

$$\mathbf{r}' = \overrightarrow{OM'} = \begin{pmatrix} R \sin \theta \cos \varphi \\ R \sin \theta \sin \varphi \\ r + R \cos \theta \end{pmatrix} \quad \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\overrightarrow{M'C}}{R} = - \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.22})$$

D'où :

$$r'^2 = r^2 + 2rR \cos \theta + R^2 \quad (\text{A.2.23})$$

$$\cos \theta = \frac{r'^2 - r^2 - R^2}{2rR} \quad (\text{A.2.24})$$

$$d \cos \theta = -\sin \theta d\theta = \frac{r' dr'}{rR} \quad (\text{A.2.25})$$

$$\frac{\mathbf{r}'}{r'} \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{R + r \cos \theta}{r'} = -\frac{r'^2 + R^2 - r^2}{2Rr'} \quad (\text{A.2.26})$$

A l'aide de la relation (A.2.24), il est immédiat de vérifier que quand $\theta = 0$, $r' = r + R$ et quand $\theta = \pi$, $r' = |r - R|$ (jusqu'ici r' est toujours positif). On obtient finalement :

$$-\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{n}_2} = -\frac{\pi}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} \gamma_2(r') (r'^2 + R^2 - r^2) dr' \quad (\text{A.2.27})$$

Si maintenant l'on prolonge $\gamma_2(r')$ pour les valeurs négatives de r' en supposant que $\gamma_2(r')$ est impair ($\gamma_2(-r') = -\gamma_2(r')$), il vient :

$$\begin{aligned} -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{n}_2} &= -\frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} \gamma_2(r') (r'^2 + R^2 - r^2) dr' \\ &= -\frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} \gamma_2(r') [(r - r')^2 + R^2 - 2r(r - r')] dr' \\ &= -\frac{\pi}{r} \int_{r-R}^{r+R} \gamma_2(r') [(r - r')^2 + R^2] dr' + 2\pi \int_{r-R}^{r+R} \gamma_2(r')(r - r') dr' \\ &= -\frac{\pi}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_2(r') [(r - r')^2 + R^2] \Theta(R - |r' - r|) dr' \\ &\quad + 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_2(r')(r - r') \Theta(R - |r' - r|) dr' \\ &= -\frac{\pi}{r} [\gamma_2 \otimes \omega_4^S] + [\gamma_2 \otimes \underline{\omega}_2^S] \end{aligned} \quad (\text{A.2.28})$$

où la fonction $\underline{\omega}_2^S$ est définie par la relation (A.1.42) et la fonction ω_4^S par :

$$\omega_4^S(r'') = (r''^2 + R^2) \Theta(R - |r''|) \quad (\text{A.2.29})$$

A.2.5 Récapitulation

Il vient donc finalement :

$$\begin{aligned} \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \sum_{\alpha=0}^3 \frac{1}{r} \left[\left(r \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} \right) \otimes \omega_\alpha^S \right] + \frac{\pi}{r} \left[\gamma_1 \otimes \frac{\omega_4^S}{4\pi R} + \gamma_2 \otimes \omega_4^S \right] - \gamma_1 \otimes \frac{\underline{\omega}_2^S}{4\pi R} - \gamma_2 \otimes \underline{\omega}_2^S \\ &= \sum_{\alpha=0}^3 \frac{1}{r} \left[\left(r \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} \right) \otimes \omega_\alpha^S \right] + \frac{\pi}{r} \left[\left(\frac{\gamma_1}{4\pi R} + \gamma_2 \right) \otimes \omega_4^S \right] - \left(\frac{\gamma_1}{4\pi R} + \gamma_2 \right) \otimes \underline{\omega}_2^S \end{aligned} \quad (\text{A.2.30})$$

avec pour $i \in \{1, 2\}$:

$$\gamma_i(r) = \begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}_i} \cdot \mathbf{e}_r & \text{pour } r > 0 \\ -\gamma_i(-r) & r < 0 \end{cases} \quad (\text{A.2.31})$$

A.2.6 Cas particulier $d/2 < R_{cav} < d$

Quand $d/2 < R_{cav} < d$, une seule molécule de diamètre $d = 2R$ peut être présente dans la cavité de rayon R_{cav} . Dans le cas où il n'y a pas de potentiel extérieur, toutes les positions dans la sphère de rayon $R_{cav} - d/2$ sont équivalentes. La densité volumique ρ est uniforme et alors

$$\rho \frac{4}{3} \pi \left(R_{cav} - \frac{d}{2} \right)^3 = 1 \quad (\text{A.2.32})$$

soit

$$\rho d^3 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\left(\frac{R_{cav}}{d} - \frac{1}{2} \right)^3} \quad (\text{A.2.33})$$

Annexe B

Dérivées des modèles tensoriels et transformée de Fourier de $\underline{\underline{\omega}}_m^i$

Pour utiliser le modèle FMT en considérant un terme tensoriel avec la méthode numérique proposée au chapitre 2, il est indispensable de trouver une transformée de Fourier analytique pour le poids tensoriel $\underline{\underline{\omega}}_m^i$. Ce nouveau poids va introduire une nouvelle moyenne tensorielle $\underline{\underline{\mathbf{n}}}_m$ et entraîner une modification des modèles de Rosenfeld et du White Bear. Ce nouveau terme permet d'éviter la divergence de l'énergie libre d'excès pour des densités très élevées de fluides confinés [84].

Rappelons d'abord que pour une matrice symétrique $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ et un vecteur \mathbf{a} donnés sous forme colonne, on a :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{a}^T \underline{\underline{\mathbf{X}}} \mathbf{a}}{\partial \underline{\underline{\mathbf{X}}}} &= \mathbf{a} \mathbf{a}^T \\ \frac{\partial \mathbf{a}^T \underline{\underline{\mathbf{X}}} \mathbf{a}}{\partial \mathbf{a}} &= 2 \mathbf{a}^T \underline{\underline{\mathbf{X}}} \\ \frac{\partial \text{Tr}(\underline{\underline{\mathbf{X}}}^k)}{\partial \underline{\underline{\mathbf{X}}}} &= k \underline{\underline{\mathbf{X}}}^{k-1}\end{aligned}\tag{B.1}$$

• Version de Rosenfeld modifiée

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial n_0} = -\ln(1 - n_3)\tag{B.2}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{1 - n_3}\tag{B.3}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial n_2} = \frac{n_1}{1 - n_3} + \frac{n_2^2 - \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2}{8\pi(1 - n_3)^2}\tag{B.4}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial n_3} = \frac{n_0}{1 - n_3} + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1^T \mathbf{n}_2}{(1 - n_3)^2}\tag{B.5}$$

$$+ \left[n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2 + 9\mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}}}_m \mathbf{n}_2 - \frac{9}{2} \text{Tr}(\underline{\underline{\mathbf{n}}}_m^3) \right] \frac{1}{12\pi(1 - n_3)^3}\tag{B.6}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial \mathbf{n}_1} = \frac{-\mathbf{n}_2^T}{1 - n_3}\tag{B.7}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial \mathbf{n}_2} = \frac{-\mathbf{n}_1^T}{1 - n_3} + \left(-n_2 \mathbf{n}_2^T + 3\mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}}}_m \right) \frac{1}{4\pi(1 - n_3)^2}\tag{B.8}$$

$$\frac{\partial \Phi^{R-T}}{\partial \underline{\underline{\mathbf{n}_m}}} = \left(3\mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2^T - \frac{9}{2} \underline{\underline{\mathbf{n}_m}^2} \right) \frac{1}{8\pi(1-n_3)^2} \quad (\text{B.9})$$

• Version du White Bear modifiée

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial n_0} = -\ln(1-n_3) \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{1-n_3} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial n_2} = \frac{n_1}{1-n_3} + (n_2^2 - \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2) \frac{n_3 + (1-n_3)^2 \ln(1-n_3)}{12\pi n_3^2 (1-n_3)^2} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial n_3} &= \frac{n_0}{1-n_3} + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1^T \mathbf{n}_2}{(1-n_3)^2} + \left[n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2^T \mathbf{n}_2 + 9\mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}_m}} \mathbf{n}_2 - \frac{9}{2} \text{Tr}(\underline{\underline{\mathbf{n}_m}^3}) \right] \\ &\times \left[\frac{2-5n_3+n_3^2}{36\pi n_3^2 (1-n_3)^3} - \frac{\ln(1-n_3)}{18\pi n_3^3} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial \mathbf{n}_1} = \frac{-\mathbf{n}_2^T}{1-n_3} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial \mathbf{n}_2} = \frac{-\mathbf{n}_1^T}{1-n_3} + \left(-2n_2 \mathbf{n}_2^T + \mathbf{n}_2^T \underline{\underline{\mathbf{n}_m}} \right) \frac{n_3 + (1-n_3)^2 \ln(1-n_3)}{12\pi n_3^2 (1-n_3)^2} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial \Phi^{WB-T}}{\partial \underline{\underline{\mathbf{n}_m}}} = \left(3\mathbf{n}_2 \mathbf{n}_2^T - \frac{9}{2} \underline{\underline{\mathbf{n}_m}^2} \right) \frac{n_3 + (1-n_3)^2 \ln(1-n_3)}{12\pi n_3^2 (1-n_3)^2} \quad (\text{B.16})$$

La deuxième étape est de trouver la transformation de Fourier de $\underline{\underline{\omega}}_m^i$:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\hat{\omega}}}_m^i(\mathbf{k}) &= \iiint \underline{\underline{\omega}}_m^i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \iiint \left(\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}^T}{r^2} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \omega_2^i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \iiint \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}^T}{r^2} \omega_2^i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\mathbf{I}}{3} \iiint \omega_2^i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \underline{\underline{\mathbf{A}}}^i - \frac{\mathbf{I}}{3} \hat{\omega}_2^i(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Rappelons que l'indice supérieur indique l'espèce i du mélange. En considérant des coordonnées sphériques :

$$\mathbf{r} = \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi & 0 \leq \theta \leq \pi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi & 0 \leq \varphi < 2\pi \\ z = r \cos \theta & 0 \leq r \leq R \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

On pourra choisir le vecteur \mathbf{k} de sorte qu'il soit aligné avec l'axe Oz.

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ |\mathbf{k}| \end{pmatrix} \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{|\mathbf{k}|^2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

On note $|\mathbf{k}| = k$. Dans ce cas, le terme $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^i$ se réduit à :

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{\mathbf{A}}}^i &= \int_0^{R_i} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}^T}{r^2} \delta(R_i - |\mathbf{r}|) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\
&= R_i^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}^T e^{-ikR_i \cos\theta} \sin\theta d\theta d\varphi \\
&= R_i^2 \int_0^\pi \begin{pmatrix} \pi \sin^3\theta & 0 & 0 \\ 0 & \pi \sin^3\theta & 0 \\ 0 & 0 & 2\pi \sin\theta \cos^2\theta \end{pmatrix} e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \\
&= R_i^2 \int_0^\pi \begin{pmatrix} \pi \sin^3\theta & 0 & 0 \\ 0 & \pi \sin^3\theta & 0 \\ 0 & 0 & 2\pi \sin\theta - 2\pi \sin^3\theta \end{pmatrix} e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \\
&= R_i^2 \int_0^\pi \left[2\pi \sin\theta \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \pi \sin^3\theta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \right] e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \\
&= R_i^2 \int_0^\pi \left[2\pi \sin\theta \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} + \pi \sin^3\theta \left(\mathbf{I} - 3\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} \right) \right] e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \\
&= 2\pi R_i^2 \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} \int_0^\pi \sin\theta e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta + \left(\mathbf{I} - 3\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} \right) \int_0^\pi \pi R_i^2 \sin^3\theta e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \\
&= \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} \hat{\omega}_2(\mathbf{k}) + \left(\mathbf{I} - 3\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} \right) \int_0^\pi \pi R_i^2 \sin^3\theta e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \tag{B.21}
\end{aligned}$$

Dans l'équation précédente, reste à calculer la grandeur B :

$$\begin{aligned}
B &= \int_0^\pi \pi R_i^2 \sin^3\theta \exp(-ikR_i \cos\theta) d\theta \\
&= \pi R_i^2 \int_0^\pi \sin^3\theta e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta = \pi R_i^2 \int_0^\pi (1 - \cos^2\theta) \sin\theta e^{-ikR_i \cos\theta} d\theta \tag{B.22}
\end{aligned}$$

En posant $a = \cos\theta$, B devient :

$$\begin{aligned}
B &= \pi R_i^2 \int_{-1}^1 (1 - a^2) e^{-ikR_i a} da \\
&= \pi R_i^2 \left[\frac{ie^{-ikR_i a}}{kR} \right]_{-1}^1 - \pi R_i^2 \left(\left[\frac{ia^2 e^{-ikR_i a}}{kR_i} \right]_{-1}^1 - \frac{2i}{kR_i} \int_{-1}^1 a e^{-ikR_i a} da \right) \\
&= \pi R_i^2 \left[\frac{ie^{-ikR_i a}}{kR} \right]_{-1}^1 - \pi R_i^2 \left(\left[\frac{ia^2 e^{-ikR_i a}}{kR_i} \right]_{-1}^1 - \frac{2i}{kR_i} \left[\frac{iae^{-ikR_i a}}{kR_i} + \frac{e^{-ikR_i a}}{k^2 R_i^2} \right]_{-1}^1 \right) \\
&= \pi R_i^2 \frac{i}{kR_i} (e^{-ikR_i} - e^{ikR_i}) \\
&\quad - \pi R_i^2 \left(\frac{i(e^{-ikR_i} - e^{ikR_i})}{kR_i} - \frac{2i}{kR_i} \left[\frac{i(e^{-ikR_i} + e^{ikR_i})}{kR_i} + \frac{e^{-ikR_i} - e^{ikR_i}}{k^2 R^2} \right] \right) \\
&= \frac{2i\pi R_i}{k} \left[\frac{2i \cos(kR_i)}{kR_i} - \frac{2i \sin(kR_i)}{k^2 R_i^2} \right] = \frac{-4\pi \cos(kR_i)}{k^2} + \frac{4\pi \sin(kR_i)}{k^3 R_i} \\
&= \frac{4\pi \sin(kR_i) - kR_i \cos(kR_i)}{R_i k^3} = \frac{\hat{\omega}_3(\mathbf{r})}{R_i} \tag{B.23}
\end{aligned}$$

En combinant les équations (B.17), (B.21), (B.22) et (B.23), on obtient la transformation de Fourier de la fonction de poids tensorielle :

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{\hat{\omega}}}_{\mathbf{m}}^i(\mathbf{k}) &= \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2}\hat{\omega}_2(\mathbf{k}) + \left(\mathbf{I} - 3\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2}\right)\frac{\hat{\omega}_3(\mathbf{r})}{R} - \frac{\mathbf{I}}{3}\hat{\omega}_2(\mathbf{k}) \\
 &= \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}^T}{k^2} - \frac{\mathbf{I}}{3}\right)\left(\hat{\omega}_2(\mathbf{k}) - 3\frac{\hat{\omega}_3(\mathbf{r})}{R}\right)
 \end{aligned} \tag{B.24}$$

Annexe C

Preuve de la symétrie

Dans le cas de la poromécanique classique, un résultat classique est [3]

$$\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle = \langle \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\eta}) \rangle \quad (\text{C.1})$$

L'objectif de cette annexe est de vérifier cette relation dans le cas non linéaire de la loi de Barton-Bandis pour le comportement mécanique des cleats.

$\boldsymbol{\xi}$ est un tenseur d'ordre trois. Si les deux derniers indices p and q sont fixés, à partir de la relation (4.3.65), en utilisant la notation tensorielle, le problème pour le vecteur $\boldsymbol{\xi}^{pq}$ s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial}{\partial y_j} [C_{ijkl}^* \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\xi}^{pq})] = 0 & \text{dans } Y_m \\ C_{ijkl}^* [\mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\xi}^{pq+}) + \delta_{kp} \delta_{lq}] n_j^+ = C_{ijkl}^* [\mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\xi}^{pq-}) + \delta_{kp} \delta_{lq}] n_j^+ & \\ = K_n \llbracket \boldsymbol{\xi}_i^{pq} \rrbracket_n + K_\tau \llbracket \boldsymbol{\xi}_i^{pq} \rrbracket_\tau & \text{sur } \partial Y_{fm} \end{array} \right. \quad (\text{C.2})$$

avec $\llbracket \boldsymbol{\xi}^{pq} \rrbracket_n = \mathbf{n}^+ (\mathbf{n}^+ \cdot \boldsymbol{\xi}^{pq+} + \mathbf{n}^- \cdot \boldsymbol{\xi}^{pq-})$ et $\llbracket \boldsymbol{\xi}^{pq} \rrbracket_\tau = \boldsymbol{\xi}^{pq+} - \boldsymbol{\xi}^{pq-} - \llbracket \boldsymbol{\xi}^{pq} \rrbracket_n$ où les indices n and τ désignent les composantes normale et tangentielles de $\boldsymbol{\xi}^{pq}$ sur les deux surfaces \pm du cleat (voir figure 4.2).

Le problème pour le vecteur $\boldsymbol{\eta}$ s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial}{\partial y_j} [C_{ijkl}^* \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\eta})] = 0 & \text{dans } Y_m \\ [C_{ijkl}^* : \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\eta}^+) + \delta_{ij}] n_j^+ = [C_{ijkl}^* : \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\eta}^-) + \delta_{ij}] n_j^+ & \\ = K_n \llbracket \boldsymbol{\eta}_i \rrbracket_n + K_\tau \llbracket \boldsymbol{\eta}_i \rrbracket_\tau & \text{sur } \partial Y_{fm} \end{array} \right. \quad (\text{C.3})$$

avec $\llbracket \boldsymbol{\eta} \rrbracket_n = (\mathbf{n}^+ \cdot \boldsymbol{\eta}^+ + \mathbf{n}^- \cdot \boldsymbol{\eta}^-) \mathbf{n}^+$ et $\llbracket \boldsymbol{\eta} \rrbracket_\tau = \boldsymbol{\eta}^+ - \boldsymbol{\eta}^- - \llbracket \boldsymbol{\eta} \rrbracket_n$.

Le réseau des cleats divise la matrice Y_m en des sous-domaines Y_{m_α} avec $1 \leq \alpha \leq M$. Pour tout champ de déplacement Y-périodique \mathbf{u} satisfaisant sur chaque partie Y_{m_α} de la cellule-unité l'équation d'équilibre, $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}) = 0$ et pour tout vecteur Y-périodique $\boldsymbol{\omega}$ différentiable sur chaque partie Y_{m_α} , nous avons (en notant que la normale externe à Y_{m_α} sur $\partial Y_{m_\alpha}^\pm$ est \mathbf{n}^\mp)

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{Y_m} \frac{\partial \sigma_{ij}(\mathbf{u})}{\partial y_j} \omega_i \, dV = \sum_\alpha \int_{Y_{m_\alpha}} \frac{\partial \sigma_{ij}(\mathbf{u})}{\partial y_j} \omega_i \, dV \\ &= \sum_\alpha \int_{\partial Y_{m_\alpha}^-} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) \omega_i^- n_j^+ \, dS + \sum_\alpha \int_{\partial Y_{m_\alpha}^+} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) \omega_i^+ n_j^- \, dS - \sum_\alpha \int_{Y_{m_\alpha}} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) \frac{\partial \omega_i}{\partial y_j} \, dV \\ &= - \sum_\alpha \int_{\partial Y_{m_\alpha}} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) \llbracket \omega_i \rrbracket n_j^+ \, dS - \sum_\alpha \int_{Y_{m_\alpha}} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) \frac{\partial \omega_i}{\partial y_j} \, dV \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

avec $\partial Y_{m\alpha}^+ \equiv \partial Y_{m\alpha}^-$ et $[\boldsymbol{\omega}] = \boldsymbol{\omega}^+ - \boldsymbol{\omega}^-$. En utilisant la symétrie de $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}) = \mathbf{C}^* : \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u})$, on obtient

$$\sum_{\alpha} \int_{Y_{m\alpha}} C_{ijkl}^* \mathcal{E}_{kl}(\mathbf{u}) \mathcal{E}_{ij}(\boldsymbol{\omega}) dV = - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}^+} \sigma_{ij}(\mathbf{u}) [\omega_i] n_j^+ dS \quad (\text{C.5})$$

En appliquant la relation précédente pour $\mathbf{u} = \boldsymbol{\eta}$ and $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\xi}^{pq}$ et en utilisant la condition aux limites (C.3) sur ∂Y_{fm} , l'orthogonalité des composantes normale et tangentielle, le théorème de divergence et la périodicité, il vient

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \int_{Y_{m\alpha}} C_{ijkl}^* \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\eta}) \mathcal{E}_{ij}(\boldsymbol{\xi}^{pq}) dV \\ &= - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}} (-n_i^+ + K_n [\eta_i]_n + K_{\tau} [\eta_i]_{\tau}) ([\xi_i^{pq}]_n + [\xi_i^{pq}]_{\tau}) dS \\ &= - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}} (-n_i^+ [\xi_i^{pq}] + K_n [\eta_i]_n [\xi_i^{pq}]_n + K_{\tau} [\eta_i]_{\tau} [\xi_i^{pq}]_{\tau}) dS \\ &= - \sum_{\alpha} \int_{Y_{m\alpha}} \frac{\partial \xi_i^{pq}}{\partial y_i} dV - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}} (K_n [\eta_i]_n [\xi_i^{pq}]_n + K_{\tau} [\eta_i]_{\tau} [\xi_i^{pq}]_{\tau}) dS \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

En utilisant à nouveau la relation (C.5) mais maintenant avec $\mathbf{u} = \boldsymbol{\xi}^{pq}$ et $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\eta}$, on obtient

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \int_{Y_{m\alpha}} C_{ijkl}^* \mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\xi}^{pq}) \mathcal{E}_{ij}(\boldsymbol{\eta}) dV \\ &= - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}} (-C_{ijpq}^* n_j^+ + K_n [\xi_i^{pq}]_n + K_{\tau} [\xi_i^{pq}]_{\tau}) ([\eta_i]_n + [\eta_i]_{\tau}) dS \\ &= - \int_{Y_m} C_{ijpq}^* \mathcal{E}_{ij}(\boldsymbol{\eta}) dV - \sum_{\alpha} \int_{\partial Y_{m\alpha}} (K_n [\xi_i^{pq}]_n [\eta_i]_n + K_{\tau} [\xi_i^{pq}]_{\tau} [\eta_i]_{\tau}) dS \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Du fait de la symétrie du tenseur d'élasticité ($C_{ijkl}^* = C_{klij}^*$), les deux termes de gauche des relations (C.6) et (C.7) sont égaux et donc

$$\begin{aligned} \int_{Y_m} \frac{\partial \xi_i^{pq}}{\partial y_i} dV &= \int_{Y_m} C_{ijpq}^* \mathcal{E}_{ij}(\boldsymbol{\eta}) dV \\ \langle \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \boldsymbol{\xi}^{pq} \rangle &= \langle \sigma_{pq}(\boldsymbol{\eta}) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Ce qui est le résultat annoncé.

Annexe D

Solution analytique pour la rigidité effective à trois échelles

D.1 Problème à résoudre

Considérons un réseau de cleats immergé dans la matrice caractérisée par les paramètres de Lamé λ et μ avec une structure des cleats représentée sur la figure 4.15a. Le cleat (I) avec des rigidités normale et tangentielle (K_n^I, K_τ^I) est localisé en $y_1 = l/2$ tandis que le cleat (II) de rigidités (K_n^{II}, K_τ^{II}) se situe en $y_2 = l/2$. L'objectif est de résoudre la fermeture (C.2) où le tenseur de rigidité de la matrice et le tenseur des déformations sont donnés par

$$C_{ijkl}^* = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (D.1.1)$$

$$\mathcal{E}_{kl}(\boldsymbol{\xi}^{pq}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_k^{pq}}{\partial y_l} + \frac{\partial \xi_l^{pq}}{\partial y_k} \right) \quad (D.1.2)$$

En utilisant la relation (4.3.67), le tenseur de rigidité effective s'écrit

$$\mathbb{C}_{ijpq}^{eff} = C_{ijkl}^* \left(\delta_{kp} \delta_{lq} + \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial \xi_k^{pq}}{\partial y_l} + \frac{\partial \xi_l^{pq}}{\partial y_k} \right\rangle \right) \quad (D.1.3)$$

La condition sur l'interface matrice-cleats pour les deux cleats I et II est donnée par

$$\begin{aligned} & \delta_{1j} [\lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})] \left[\delta_{kq} \delta_{lq} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_k^{pq}}{\partial y_l} + \frac{\partial \xi_l^{pq}}{\partial y_k} \right) \right] \\ &= K_n^I \Delta \xi_1^{pq} \delta_{i1} + K_\tau^I \Delta \xi_2^{pq} \delta_{i2} + K_\tau^I \Delta \xi_3^{pq} \delta_{i3} \end{aligned} \quad (D.1.4)$$

$$\begin{aligned} & \delta_{2j} [\lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})] \left[\delta_{kq} \delta_{lq} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_k^{pq}}{\partial y_l} + \frac{\partial \xi_l^{pq}}{\partial y_k} \right) \right] \\ &= K_n^{II} \Delta \xi_2^{pq} \delta_{i2} + K_\tau^{II} \Delta \xi_1^{pq} \delta_{i1} + K_\tau^{II} \Delta \xi_3^{pq} \delta_{i3} \end{aligned} \quad (D.1.5)$$

D.2 Cas $p = 1(2)$ et $q = 1(2)$

En effectuant la projection normale, on peut écrire

$$\lambda + 2\mu + \lambda \left(\frac{\partial \xi_1^{11}}{\partial y_1} + \frac{\partial \xi_2^{11}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_3^{11}}{\partial y_3} \right) + 2\mu \frac{\partial \xi_1^{11}}{\partial y_1} = K_n^I \Delta \xi_1^{11} \quad (D.2.1)$$

$$\lambda \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{11}}{\partial y_1} + \frac{\partial \xi_2^{11}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_3^{11}}{\partial y_3} \right) + 2\mu \frac{\partial \xi_2^{11}}{\partial y_2} = K_n^{II} \Delta \xi_2^{11} \quad (D.2.2)$$

où $\Delta^{I(II)}$ indique le saut de part et d'autre du cleat $I(II)$. Il faut noter qu'il n'existe pas de déplacement suivant la troisième direction du fait de la structure des cleats. En utilisant la condition de périodicité, il vient

$$\begin{aligned}\Delta^I \xi_1^{11} + \ell \frac{\partial \xi_1^{11}}{\partial y_1} &= 0 \\ \Delta^{II} \xi_2^{11} + \ell \frac{\partial \xi_2^{11}}{\partial y_2} &= 0\end{aligned}\tag{D.2.3}$$

La solution finale est

$$\frac{\partial \xi_1^{11}}{\partial y_1} = -\frac{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^{II}\ell}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II}\ell^2}\tag{D.2.4}$$

$$\frac{\partial \xi_2^{11}}{\partial y_2} = -\frac{\lambda K_n^I \ell}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II}\ell^2}\tag{D.2.5}$$

Suivant la définition du tenseur de rigidité effective (D.1.3), les composantes \mathbb{C}_{1111}^{eff} et \mathbb{C}_{2211}^{eff} prennent la forme

$$\mathbb{C}_{1111}^{eff} = \frac{K_n^I \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^{II}\ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II}\ell^2}\tag{D.2.6}$$

$$\mathbb{C}_{2211}^{eff} = \frac{\lambda K_n^I K_n^{II} \ell^2}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II}\ell^2}\tag{D.2.7}$$

Comme les deux cleats ont un rôle similaire, on peut facilement en déduire la composante \mathbb{C}_{2222}^{eff}

$$\mathbb{C}_{2222}^{eff} = \frac{K_n^{II} \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^I\ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II}\ell^2}\tag{D.2.8}$$

D.3 Cas $p = 3$ et $q = 3$

Par projection sur les axes normaux aux cleats, il vient

$$\lambda + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} + \lambda \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} + \lambda \frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} = K_n^I \Delta^I \xi_1^{33}\tag{D.3.1}$$

$$\lambda + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} + \lambda \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} + \lambda \frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} = K_n^{II} \Delta^{II} \xi_2^{33}\tag{D.3.2}$$

Notons que $\frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} = 0$ à cause de la structure de la cellule-unité. On a la condition de périodicité :

$$\frac{\Delta^I \xi_1^{33}}{l} + \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} = 0\tag{D.3.3}$$

$$\frac{\Delta^{II} \xi_2^{33}}{l} + \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} = 0\tag{D.3.4}$$

On trouve :

$$\frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} = \frac{-\lambda(2\mu + K_n^{II}\ell)}{\lambda(4\mu + K_n^I\ell + K_n^{II}\ell) + (2\mu + K_n^I\ell)(2\mu + K_n^{II}\ell)}\tag{D.3.5}$$

$$\frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} = \frac{-\lambda(2\mu + K_n^I\ell)}{\lambda(4\mu + K_n^I\ell + K_n^{II}\ell) + (2\mu + K_n^I\ell)(2\mu + K_n^{II}\ell)}\tag{D.3.6}$$

Finalement,

$$\mathbb{C}_{3333} = (\lambda + 2\mu) \left(1 + \frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} \right) + \lambda \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} + \lambda \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} \quad (\text{D.3.7})$$

$$= \lambda + 2\mu - \frac{\lambda^2(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell)}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \quad (\text{D.3.8})$$

$$\mathbb{C}_{1133} = \lambda \left(1 + \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} \right) + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} \quad (\text{D.3.9})$$

$$= \frac{\lambda(2\mu + K_n^{II} \ell) K_n^I \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \quad (\text{D.3.10})$$

$$\mathbb{C}_{2233} = \lambda \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{33}}{\partial y_1} + \frac{\partial \xi_3^{33}}{\partial y_3} \right) + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \xi_2^{33}}{\partial y_2} \quad (\text{D.3.11})$$

$$= \frac{\lambda(2\mu + K_n^I \ell) K_n^{II} \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \quad (\text{D.3.12})$$

D.4 Cas $p = 1$ et $n = 2$

Par projection sur les axes parallèles aux cleats, il vient

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_2} \right) = K_\tau^I \Delta^I \xi_1^{12} \quad (\text{D.4.1})$$

$$\mu \left(\frac{\partial \xi_3^{12}}{\partial y_1} + \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_3} \right) = K_\tau^I \Delta^I \xi_3^{12} \quad (\text{D.4.2})$$

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} \right) = K_\tau^{II} \Delta^{II} \xi_1^{12} \quad (\text{D.4.3})$$

$$\mu \left(\frac{\partial \xi_3^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_3} \right) = K_\tau^{II} \Delta^{II} \xi_3^{12} \quad (\text{D.4.4})$$

Notons que pour $m = 1$ et $n = 2$, seul existe un cisaillement dans le plan Oxy avec $\Delta^I \xi_3^{12} = \Delta^{II} \xi_3^{12} = 0$. Les équations sur les cleats s'écrivent :

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} \right) = K_\tau^I \Delta^I \xi_2^{12} \quad (\text{D.4.5})$$

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} \right) = K_\tau^{II} \Delta^{II} \xi_1^{12} \quad (\text{D.4.6})$$

La condition de périodicité s'écrit :

$$\Delta^I \xi_2^{12} + l \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} = 0 \quad (\text{D.4.7})$$

$$\Delta^{II} \xi_1^{12} + l \frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} = 0 \quad (\text{D.4.8})$$

Les solutions sont données par :

$$\frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} = - \frac{K_\tau^I \mu}{\mu(K_\tau^I + K_\tau^{II}) + K_\tau^I K_\tau^{II} \ell} \quad (\text{D.4.9})$$

$$\frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} = - \frac{K_\tau^{II} \mu}{\mu(K_\tau^I + K_\tau^{II}) + K_\tau^I K_\tau^{II} \ell} \quad (\text{D.4.10})$$

Finalement,

$$\begin{aligned}\mathbb{C}_{1212} &= \mu \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} \right) \right] + \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial \xi_1^{12}}{\partial y_2} + \frac{\partial \xi_2^{12}}{\partial y_1} \right) \\ &= \frac{\mu K_\tau^I K_\tau^{II} \ell}{\mu(K_\tau^I + K_\tau^{II}) + K_\tau^I K_\tau^{II} \ell}\end{aligned}\quad (\text{D.4.11})$$

D.5 Cas $p = 1(2)$ et $q = 3$

Le problème revient à chercher le cisaillement quand le déplacement dans la direction y_3 fonction seulement de y_1 est donné. Il est dès lors suffisant d'effectuer la projection du problème pour le cleat I suivant l'axe y_3 :

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_1^{13}}{\partial y_3} + \frac{\partial \xi_3^{13}}{\partial y_1} \right) = K_\tau^I \Delta^I \xi_3^{13} \quad (\text{D.5.1})$$

Rappelons que seul ξ_3^{13} est différent de 0. En combinant avec la condition de périodicité, on a

$$\mu \left(1 + \frac{\partial \xi_3^{13}}{\partial y_1} \right) = K_\tau^I \Delta^I \xi_3^{13} \quad (\text{D.5.2})$$

$$\frac{\partial \xi_3^{13}}{\partial y_1} + \frac{\Delta^I \xi_3^{13}}{\ell} = 0 \quad (\text{D.5.3})$$

La solution est donnée par :

$$\frac{\partial \xi_3^{13}}{\partial y_1} = \frac{-\mu}{\mu + K_\tau^I \ell} \quad (\text{D.5.4})$$

Finalement,

$$\mathbb{C}_{1313} = \mu \left(1 + \frac{\partial \xi_3^{13}}{\partial y_1} \right) = \frac{\mu K_\tau^I \ell}{\mu + K_\tau^I \ell} \quad (\text{D.5.5})$$

De la même façon, quand $p = 2$ et $q = 3$ pour \mathbb{C}_{2323} , on obtient

$$\mathbb{C}_{2323} = \frac{\mu K_\tau^{II} \ell}{\mu + K_\tau^{II} \ell} \quad (\text{D.5.6})$$

En résumé, on a trouvé toutes les composantes du tenseur de rigidité effective

$$\begin{aligned}
\mathbb{C}_{1111}^{eff} &= \frac{K_n^I \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^{II} \ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2} \\
\mathbb{C}_{2222}^{eff} &= \frac{K_n^{II} \ell [4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)K_n^I \ell]}{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2} \\
\mathbb{C}_{3333}^{eff} &= \lambda + 2\mu - \frac{\lambda^2(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell)}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\
\mathbb{C}_{1122}^{eff} &= \mathbb{C}_{2211}^{eff} = \frac{4\mu(\lambda + \mu) + (\lambda + 2\mu)(K_n^I + K_n^{II})\ell + K_n^I K_n^{II} \ell^2}{\lambda K_n^I K_n^{II} \ell^2} \\
\mathbb{C}_{1212}^{eff} &= \frac{\mu K_\tau^I K_\tau^{II} \ell}{\mu(K_\tau^I + K_\tau^{II}) + K_\tau^I K_\tau^{II} \ell} \\
\mathbb{C}_{1133}^{eff} &= \frac{\lambda(2\mu + K_n^{II} \ell) K_n^I \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\
\mathbb{C}_{2233}^{eff} &= \frac{\lambda(2\mu + K_n^I \ell) K_n^{II} \ell}{\lambda(4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell)(2\mu + K_n^{II} \ell)} \\
\mathbb{C}_{1313}^{eff} &= \frac{\mu K_\tau^I \ell}{\mu + K_\tau^I \ell} \\
\mathbb{C}_{2323}^{eff} &= \frac{\mu K_\tau^{II} \ell}{\mu + K_\tau^{II} \ell}
\end{aligned} \tag{D.5.7}$$

Il faut noter que le milieu correspond au cas isotrope transversal si et seulement si $K_n^I = K_\tau^I = K_n^{II} = K_\tau^{II}$. Alors $\mathbb{C}_{1212} = \frac{\mathbb{C}_{1111} - \mathbb{C}_{1122}}{2}$.

Annexe E

Solution analytique pour $\boldsymbol{\eta}$ à l'échelle microscopique

Le problème pour $\boldsymbol{\eta}$ posé sur une cellule-unité périodique composée de deux cleats verticaux orthogonaux (voir figure 4.15a) peut être résolu analytiquement pour $\{K_n, K_\tau\}$ donnés. Du fait de la structure des cleats, il n'existe pas de déformation dans la troisième direction, *i.e.* $\epsilon_{33} = 0$. Le tenseur des contraintes de la matrice est donné par

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\eta}) &= \lambda(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + 2\mu \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (\lambda + 2\mu)\epsilon_{11} + \lambda\epsilon_{22} & 0 & 0 \\ 0 & (\lambda + 2\mu)\epsilon_{22} + \lambda\epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (\text{E.1})$$

Notons que les cleats (*I*) and (*II*) correspondent aux vecteurs normaux $\mathbf{n}_1^+ = (1, 0, 0)$ et $\mathbf{n}_2^+ = (0, 1, 0)$. La condition sur l'interface pour la fermeture (4.3.72) s'écrit

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\eta}) \cdot \mathbf{n}_1^+ \cdot \mathbf{n}_1^+ &= K_n^I \llbracket \eta_n \rrbracket^I - 1 \\ \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\eta}) \cdot \mathbf{n}_2^+ \cdot \mathbf{n}_2^+ &= K_n^{II} \llbracket \eta_n \rrbracket^{II} - 1\end{aligned}\quad (\text{E.2})$$

avec les conditions périodiques

$$\begin{aligned}\llbracket \eta \rrbracket^I + \epsilon_{11} \ell &= 0 \\ \llbracket \eta \rrbracket^{II} + \epsilon_{22} \ell &= 0\end{aligned}\quad (\text{E.3})$$

Les solutions pour le saut de $\boldsymbol{\eta}$ sont données par

$$\begin{aligned}\llbracket \eta \rrbracket^I &= \frac{\ell (2\mu + K_n^{II} \ell)}{\lambda (4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell) (2\mu + K_n^{II} \ell)} \\ \llbracket \eta \rrbracket^{II} &= \frac{\ell (2\mu + K_n^I \ell)}{\lambda (4\mu + K_n^I \ell + K_n^{II} \ell) + (2\mu + K_n^I \ell) (2\mu + K_n^{II} \ell)}\end{aligned}\quad (\text{E.4})$$

Annexe F

Coefficient de Biot du cleat

Considérons un cleat de vecteur normal supérieur \mathbf{n}^+ . La contrainte de contact, continue de part et d'autre du cleat, s'écrit sous forme incrémentale

$$\begin{aligned} d\boldsymbol{\sigma}_f = d\boldsymbol{\sigma}_m \cdot \mathbf{n}^+ &= K_n \llbracket d\mathbf{u}_n \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u}_\tau \rrbracket - \alpha_f dp_g \mathbf{n}^+ \\ &= K_n \llbracket (d\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}^+) \mathbf{n}^+ \rrbracket + K_\tau \llbracket d\mathbf{u} - (d\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}^+) \mathbf{n}^+ \rrbracket - \alpha_f dp_g \mathbf{n}^+ \end{aligned} \quad (\text{F.1})$$

où $\llbracket d\mathbf{u}_n \rrbracket$ et $\llbracket d\mathbf{u}_\tau \rrbracket$ représentent le saut normal et le saut tangentiel du déplacement au travers du cleat, α_f est le coefficient de Biot des cleats, K_n et K_τ sont les rigidités décrites par les relations de Barton et Bandis

$$\begin{aligned} K_n &= \frac{K_{ni} V_m^2}{(V_m + \llbracket u_n \rrbracket)^2} \\ K_\tau &= \frac{K_{\tau i} V_m^2}{(V_m + \llbracket u_n \rrbracket)^2} \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

où K_{ni} , $K_{\tau i}$ et V_m sont les rigidités normale et tangentielle initiales et la fermeture maximale des cleats quand $\boldsymbol{\sigma}_n \rightarrow \infty$.

Pour déterminer le coefficient α_f , la charge normale P perpendiculaire au plan du cleat est augmentée de dP tandis que la pression du fluide dans le cleat p_g est augmentée de dp_g . Dès qu'une procédure incrémentale est effectuée, le chargement est considéré linéaire et divisé en deux étapes distinctes. Dans une première étape, le fluide a une pression fixée p_g et la charge est augmentée de $dP - dp_g$. Dans la deuxième étape, la charge et la pression du fluide sont augmentées de dp_g . Seul le déplacement normal est considéré. Lors de la première étape, selon la relation Barton-Bandis, on a

$$-d(P - p_g) = K_n d\llbracket u_n^I \rrbracket \quad (\text{F.3})$$

Lors de la deuxième étape, le tenseur des contraintes est uniforme dans les phases solide et fluide et est égal à $-dp_g \mathbf{I}$. Donc, le fluide peut alors être remplacé par la phase solide. Le tenseur des déformations du solide est $-\frac{dp_g}{3k_s} \mathbf{I}$ où k_s est le module d'élasticité isostatique. Par conséquent, la déformation est donnée par :

$$\frac{d\llbracket u_n^{II} \rrbracket}{V_m + \llbracket u_n \rrbracket} = \frac{-dp_g}{3k_s} \quad (\text{F.4})$$

Le déplacement total est la somme des déplacements de chacune des deux étapes

$$d\llbracket u_n \rrbracket = d\llbracket u_n^I \rrbracket + d\llbracket u_n^{II} \rrbracket \quad (\text{F.5})$$

En combinant les deux relations précédentes, on obtient

$$\begin{aligned}
-dP &= K_n \left(d[[u_n]] + dp_g \frac{V_m + [[u_n]]}{3k_s} \right) - dp_g \\
&= K_n d[[u_n]] - \underbrace{\left[1 - \frac{K_n}{3k_s} (V_m + [[u_n]]) \right]}_{\alpha_f} dp_g
\end{aligned} \tag{F.6}$$

En utilisant la relation (4.2.3), le coefficient de Biot du cleat est donné par

$$\alpha_f = 1 - \frac{K_n}{3k_s} (V_m + [[u_n]]) = 1 - \frac{K_{ni} V_m - \bar{\sigma}_n^{\text{BB}}}{3k_s} \tag{F.7}$$

Il faut noter que le numérateur à gauche est négligeable par rapport à k_s . Il est donc pertinent de prendre la valeur $\alpha_f = 1$ dans des calculs numériques.

Bibliographie

- [1] D. Ambrose and C. Tsonopoulos. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. normal alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40:531–546, 1995.
- [2] M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle, and V. Manovic. A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy*, 208:1389–1419, 2017.
- [3] J.-L. Auriault and E. Sanchez-Palencia. Étude du comportement macroscopique d’un milieu poreux saturé déformable. *Journal de Mécanique*, 16:575–603, 1977.
- [4] J. Ayoub, L. Colson, J. Hinkel, D. Johnston, and J. Levine. Learning to produce coalbed methane. *Oilfield Review*, 3:27–40, 1991.
- [5] P. Balbuena, D. Berry, and K. E. Gubbins. Solvation pressures for simple fluids in micropores. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:937–943, 1993.
- [6] C. Balzer, R. T. Cimino, G. Y. Gor, A. V. Neimark, and G. Reichenauer. Deformation of microporous carbons during N₂, Ar, and CO₂ adsorption: Insight from the density functional theory. *Langmuir*, 32(32):8265–8274, 2016.
- [7] S. C. Bandis, A. C. Lumsden, and N. R. Barton. Fundamentals of rock joint deformation. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 20:249–268, 1983.
- [8] J. S. Barroso, M. A. Murad, and P. A. Pereira. A new two-scale computational model for hydromechanical coupling in jointed rocks. *Computers & Mathematics with Applications*, 91:67–98, 2021.
- [9] N. Barton, S. Bandis, and K. Bakhtar. Strength, deformation and conductivity coupling of rock joints. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 22:121–140, 1985.
- [10] N. R. Barton. *Modelling rock joint behavior from in situ block tests: implications for nuclear waste repository design*. Technical Report – Office of Nuclear Waste Isolation, ONWI-308, 1982.
- [11] N. R. Barton and S. C. Bandis. *Rock Mechanics and Engineering: Volume 1*, chapter 1. Characterization and modeling of the shear strength, stiffness and hydraulic behavior of rock joints for engineering purposes, pages 3–40. CRC Press, 2017.
- [12] V. Berinde and F. Takens. *Iterative approximation of fixed points*, volume 1912. Springer, 2007.
- [13] D. Berthelot. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des Sciences*, 126:1703–1706, 1898.
- [14] F. Bertrand. *Hydro-mechanical modelling of multiphase flow in naturally fractured coalbeds applied to CBM recovery or CO₂ storage*. PhD thesis, Université de Liège, Liège, Belgique, 2020.
- [15] F. Bertrand, O. Buzzi, P. Bésuelle, and F. Collin. Hydro-mechanical modelling of multiphase flow in naturally fractured coalbed using a multiscale approach. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 78:103303, 2020.

- [16] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*. John Wiley & Sons, 2007. Revised second edition.
- [17] D. Bratko, L. Blum, and M. S. Wertheim. Structure of hard sphere fluids in narrow cylindrical pores. *The Journal of Chemical Physics*, 90:2752–2757, 1989.
- [18] L. Brochard, M. Vandamme, R. J.-M. Pellenq, and T. Fen-Chong. Adsorption-induced deformation of microporous materials: Coal swelling induced by CO₂-CH₄ competitive adsorption. *Langmuir*, 28(5):2659–2670, 2012.
- [19] R. H. Brooks and A. T. Corey. Hydraulic properties of porous media, Hydrology papers, Colorado State University, March 1964.
- [20] H. B. Brugge, C.-A. Hwang, W. J. Rogers, J. C. Holste, K. R. Hall, W. Lemming, G. J. Esper, K. N. Marsh, and B. E. Gammon. Experimental cross virial coefficients for binary mixtures of carbon dioxide with nitrogen, methane and ethane at 300 and 320 K. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 156(1):382 – 416, 1989.
- [21] R. Chatterjee and S. Paul. Classification of coal seams for coal bed methane exploitation in central part of Jharia coalfield, India – A statistical approach. *Fuel*, 111:20–29, 2013.
- [22] D. Chen, Z. Pan, J. Liu, and L. D. Connell. Modeling and simulation of moisture effect on gas storage and transport in coal seams. *Energy & Fuels*, 26(3):1695–1706, 2012.
- [23] C. R. Clarkson and R. M. Bustin. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, 42(4):241–271, 2000.
- [24] J. L. Clayton. Geochemistry of coalbed gas—a review. *International Journal of Coal Geology*, 35(1-4):159–173, 1998.
- [25] O. Coussy. *Poromechanics*. John Wiley & Sons, 2004.
- [26] A. Cui and R. Bustin. Volumetric strain associated with methane desorption and its impact on coalbed gas production from deep coal seams. *AAPG Bulletin*, 89:1181–1202, 2005.
- [27] X. Cui, R. M. Bustin, and L. Chikatamarla. Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)*, 112:B10202, 2007.
- [28] S. Day, R. Fry, and R. Sakurovs. Swelling of australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74(1):41–52, 2008.
- [29] D. D. Do and H. D. Do. Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: a review. *Adsorption Science and Technology*, 21:389–423, 2003.
- [30] L. Dormieux, D. Kondo, and F.-J. Ulm. *Microporomechanics*. John Wiley & Sons, 2006.
- [31] R. Evans. The nature of liquid-vapor interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform classical fluids. *Advances in Physics*, 28:143–200, 1979.

- [32] S. Gerami, M. P. Darvish, K. Morad, and L. Mattar. Type curves for dry CBM reservoirs with equilibrium desorption. In *Canadian International Petroleum Conference, PETSOC-2007-011*, Calgary, Canada, June 2007.
- [33] M. Godec, G. Koperna, and J. Gale. CO₂-ECBM: A review of its status and global potential. *Energy Procedia*, 63:5858–5869, 2014.
- [34] G. Y. Gor, P. Huber, and N. Bernstein. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—a review. *Applied Physics Reviews*, 4(1):011303, 2017.
- [35] I. Gray. Reservoir engineering in coal seams: Part 1—the physical process of gas storage and movement in coal seams. *SPE Reservoir Engineering*, 2:28–34, 1987.
- [36] W. D. Gunter, T. Gentzis, B. A. Rottenfusser, and R. J. H. Richardson. Deep coalbed methane in Alberta, Canada: a fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions. *Energy Conversion and Management*, 38:S217–S222, 1997.
- [37] Y. Gunzburger (sous la direction de). *Le gaz de charbon en Lorraine: quelle intégration dans le territoire?* CNRS Éditions, 2017.
- [38] J.-P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids (Fourth Edition)*. Elsevier, 2013.
- [39] H. Hansen-Goos and R. Roth. Density functional theory for hard-sphere mixtures: the White Bear version mark II. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(37):8413–8425, 2006.
- [40] S. Harpalani and G. Chen. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. *Geotechnical and Geological Engineering*, 15:303–325, 1997.
- [41] W. M. Haynes. *Handbook of chemistry and physics, 95th Edition*. CRC Press, 2014.
- [42] Z. E. Heinemann and G. M. Mittermeir. Derivation of the Kazemi-Gilman-Elsharkawy generalized dual porosity shape factor. *Transport in Porous Media*, 91:123–132, 2012.
- [43] IEA. Global energy review: CO₂ emissions in 2021. *IEA*, 2022.
- [44] IEA. The role of gas in today’s energy transitions. *IEA*, 2022.
- [45] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.
- [46] H. Kazemi, L. S. Merrill, K. L. Porterfield, and P. R. Zeman. Numerical simulation of water-oil flow in naturally fractured reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 16:317–326, 1976.
- [47] E. Kierlik and M. L. Rosinberg. Density-functional theory for inhomogeneous fluids - adsorption of binary-mixtures. *Physical Review A*, 44(8):5025–5037, 1991.
- [48] S.-C. Kim, S.-H. Suh, and C. H. Lee. Binary hard-sphere mixture within spherical pore. *Journal of the Korean Physical Society*, 35:350–354, 1999.
- [49] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [50] T. D. Le, Q. D. Ha, I. Panfilov, and C. Moyne. Multiscale model for flow and transport in CO₂-enhanced coalbed methane recovery incorporating gas mixture adsorption effects. *Advances in Water Resources*, 144:103706, 2020.
- [51] T. D. Le, C. Moyne, and M. A. Murad. A three-scale model for ionic solute transport in swelling clays incorporating ion-ion correlation effects. *Advances in Water Resources*, 75:31–52, 2015.
- [52] T. D. Le, C. Moyne, M. A. Murad, and S. A. Lima. A two-scale non-local model of swelling porous media incorporating ion size correlation effects. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(12):2493–2521, 2013.
- [53] T. D. Le, C. Moyne, M. A. Murad, and I. Panfilova. Multiscale model of poromechanics and transport problems in coalbed-methane including adsorption gas effects. *6th Biot Conference on Poromechanics. A tribute to Olivier Coussy*, July 2017.
- [54] T. D. Le, C. Moyne, M. A. Murad, and I. Panfilova. A three-scale poromechanical model for swelling porous media incorporating solvation forces: Application to enhanced coalbed methane recovery. *Mechanics of Materials*, 131:47–60, 2019.
- [55] T. D. Le, M. A. Murad, and A. P. Pereira. A new matrix/fracture multiscale coupled model for flow in shale-gas reservoirs. *SPE Journal*, 22(1):265–288, 2017.
- [56] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39:426–443, 2014.
- [57] J. R. Levine. Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications*, 109:197–212, 1996.
- [58] T. Levy. Filtration in a porous fissured rock: influence of the fissures connexity. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*, 9:309–327, 1990.
- [59] J. Lewandowska and J.-L. Auriault. Modelling of unsaturated water flow in soils with highly permeable inclusions. *Comptes Rendus Mecanique*, 332:91–96, 2004.
- [60] K. T. Lim and K. Aziz. Matrix-fracture transfer shape factors for dual-porosity simulators. *J. Pet. Sci. Eng.*, 13:169–178, 1995.
- [61] H.-H. Liu and J. Rutqvist. A new coal-permeability model: internal swelling stress and fracture–matrix interaction. *Transport in Porous Media*, 82(1):157–171, 2010.
- [62] H. A. Lorentz. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physik*, 248(1):127–136, 1881.
- [63] B. Q. Lu, R. Evans, and M. M. Telo da Gama. The form of the density profile at a liquid-gas interface. *Molecular Physics*, 55(6):1319–1338, 1985.
- [64] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 54:1523, 1971.

- [65] S. Mihara, H. Sagara, Y. Arai, and S. Saito. The compressibility factors of hydrogen methane, hydrogen-ethane and hydrogen-propane gaseous mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10(5):395–399, 1977.
- [66] T. A. Moore. Coalbed methane: A review. *International Journal of Coal Geology*, 101:36–81, 2012.
- [67] P. Mostaghimi, R. T. Armstrong, A. Gerami, Y. Hu, Y. Jing, F. Kamali, M. Liu, Z. Liu, X. Lu, H. L. Ramandi, et al. Cleat-scale characterisation of coal: An overview. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 39:143–160, 2017.
- [68] H. Moulinec and P. Suquet. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 157(1):69–94, 1998.
- [69] M. A. Murad and C. Moyne. A dual porosity model for ionic solute transport in expansive clays. *Computational Geosciences*, 12:47–82, 2008.
- [70] Z. Pan and L. D. Connell. A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 69(4):243–252, 2007.
- [71] Z. Pan and L. D. Connell. Modelling permeability for coal reservoirs: A review of analytical models and testing data. *International Journal of Coal Geology*, 92:1–44, 2012.
- [72] Z. Pan, L. D. Connell, M. Camilleri, and L. Connelly. Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal. *Fuel*, 89(11):3207–3217, 2010.
- [73] D.-Y. Peng and D. B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64, 1976.
- [74] Y. Peng, J. Liu, Z. Pan, L. D. Connell, Z. Chen, and H. Qu. Impact of coal matrix strains on the evolution of permeability. *Fuel*, 189:270–283, 2017.
- [75] R. Pini. *Enhanced coal bed methane recovery finalized to carbon dioxide storage*. PhD thesis, ETH Zurich, 2009.
- [76] K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins, and D. E. Petersen. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. *Journal of the American Chemical Society*, 77(13):3433–3440, 1955.
- [77] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Density functional theory model of adsorption deformation. *Langmuir*, 22:10864–10868, 2006.
- [78] O. Redlich and J. N. S. Kwong. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, 44(1):233–244, 1949.
- [79] S. Reeves, A. Taillefert, L. Pekot, and C. Clarkson. The Allison unit CO₂ – ECBM pilot: a reservoir modeling study. *Advanced Resources International (US)*, February 2003.
- [80] H. Reiss, H. L. Frisch, E. Helfand, and J. L. Lebowitz. Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 32(1):119–124, 1960.

- [81] E. P. Robertson. Economic analysis of carbon dioxide sequestration in powder river basin coal. *International Journal of Coal Geology*, 77(1-2):234–241, 2009.
- [82] Y. Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Physical Review Letters*, 63(9):980–983, 1989.
- [83] Y. Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture: triplet and higher-order direct correlation functions in dense fluids. *J. Chem. Phys.*, 92(11):6818–6832, 1990.
- [84] R. Roth. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22:063102, 2010.
- [85] R. Sakurovs, S. Day, S. Weir, and G. Duffy. Temperature dependence of sorption of gases by coals and charcoals. *International Journal of Coal Geology*, 73:250–258, 2008.
- [86] M. Schmidt, H. Löwen, J. M. Brader, and R. Evans. Density functional for a model colloid-polymer mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1934–1937, 2000.
- [87] J. Seidle. *Fundamentals of Coalbed Methane Reservoir Engineering*. PennWell Corp., 2011.
- [88] J. P. Seidle. Long-term gas deliverability of a dewatered coalbed. *Journal of Petroleum Technology*, 45(06):564–569, 1993.
- [89] J Shi and S Durucan. Storage in deep unminable coal seams. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60:547–558, 2005.
- [90] J. Q. Shi and S. Durucan. A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection. *Fuel*, 82(10):1219–1229, 2003.
- [91] S. Shimada, H. Li, Y. Oshima, and K. Adachi. Displacement behavior of CH₄ adsorbed on coals by injecting pure CO₂, N₂, and CO₂-N₂ mixture. *Environmental Geology*, 49(1):44–52, 2005.
- [92] U. Sievers and S. Schulz. An equation of state for methane in the form of Bender’s equation for temperatures between 91 K and 625 K and pressures up to 500 bar. *Fluid Phase Equilibria*, 5(1):35 – 54, 1980.
- [93] L. L. Sloss. Potential for enhanced coalbed methane recovery. *IEA Clean Coal Center, London UK*, CCC/252, May 2015.
- [94] D. M. Smith and F. L. Williams. Diffusional effects in the recovery of methane from coalbeds. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(05):529–535, 1984.
- [95] G. Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6):1197 – 1203, 1972.
- [96] S. Sokolowski and J. Fischer. Lennard-Jones mixtures in slit-like pores: a comparison of simulation and density-functional theory. *Molecular Physics*, 71(2):393–412, 1990.
- [97] R. Span and W. Wagner. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1996.

- [98] P. Tarazona. Density functional for hard sphere crystals: A fundamental measure approach. *Phys. Rev. Lett.*, 84:694, 2000.
- [99] P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi, and R. Evans. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids: non-local versus local density functionals. *Molecular Physics*, 60(3):573–595, 1987.
- [100] P. Thakur, S. Schatzel, K. Aminian, M. Mosser, G. Rodvelt, and J. d’Amico. *Coal Bed Methane: Theory and Applications*. Elsevier, 2020.
- [101] S. Torquato. *Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*. Interdisciplinary Applied Mathematics, Springer, 2002.
- [102] T. Tsuji, S. Tanaka, and T. Hiaki. P-V-T-x relationship for CO₂+C₄H₁₀ and CO₂+iC₄H₁₀ binary gas mixtures and the partial molar volume of C₄H₁₀ and iC₄H₁₀ at 360.00 K. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(3):215–220, 2004.
- [103] J. O. Valderrama. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(1):87–91, 1990.
- [104] M. Vandamme, L. Brochard, B. Lecampion, and O. Coussy. Adsorption and strain: The CO₂-induced swelling of coal. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58:1489–1505, 2010.
- [105] L. Verlet and J.-J. Weis. Equilibrium theory of simple liquids. *Phys. Rev. A*, 5:939–952, 1972.
- [106] J. D. van der Waals. Over de continuïteit van den gas- en vloeistofoestand, 1873. Thesis–Leyden.
- [107] J. E. Warren and P. J. Root. The behavior of naturally fractured reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3:245–255, 1963.
- [108] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining equilibrium structure of simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [109] C. M. White and al. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery. *A Review, Energy and Fuels*, 19(3):659–724, 2005.
- [110] K. Yang, X. Lu, Y. Lin, and A. V. Neimark. Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions. *Energy & Fuels*, 24(11):5955–5964, 2010.
- [111] S.P. Yao, K. Jiao, K. Zhang, W.X. Hu, H. Ding, M.C. Li, and W.M. Pei. An atomic force microscopy study of coal nanopore structure. *Chinese Science Bulletin*, 56:2706–2712, 2011.
- [112] J. Zhang. Numerical simulation of hydraulic fracturing coalbed methane reservoir. *Fuel*, 136:57–61, 2014.

Modélisation multiéchelle du couplage adsorption-transport-mécanique dans les réservoirs de gaz de charbon : récupération assistée par injection de CO₂

Un modèle théorique multiéchelle combinant adsorption, transport et poromécanique du réservoir est développé. À la plus petite échelle, les molécules de gaz sont considérées comme des sphères dures interagissant avec la paroi des nanopores par un potentiel de Lennard-Jones. Une nouvelle méthode numérique utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la théorie fondamentale de la mesure (FMT) pour calculer les distributions moléculaires d'un mélange de gaz pour une géométrie quelconque des nanopores qui permettent de déterminer la force de solvatation exercée par la phase fluide sur la surface des nanopores. La méthode de l'homogénéisation périodique permet de passer de l'échelle du nanopore à l'échelle microscopique et d'obtenir la réponse de la matrice de charbon qui est une version avancée du modèle classique de Biot. En appliquant de nouveau la méthode de l'homogénéisation, la matrice est ensuite combinée avec le réseau des cleats en considérant le contact à l'interface matrice-cleats caractérisé par la loi hyperbolique de Barton-Bandis qui modifie la rigidité effective ainsi que la perméabilité du réservoir. Les équations moyennes de conservation de la masse des deux gaz (CH₄ et CO₂) dans la matrice prennent en compte les phénomènes d'adsorption caractérisés par des coefficients de partition et une diffusion effective de type Knudsen. Une équation moyenne macroscopique pour la diffusion des gaz dans la matrice et le transport gaz-eau dans les cleats est développée en considérant l'échange de masse entre la matrice et les cleats. Des simulations numériques démontrent la corrélation cruciale entre les distributions de pression des gaz, l'ouverture des cleats et la rigidité du réservoir.

Mots-clés : Adsorption, poromécanique, écoulement multiphasique, homogénéisation.

Multiscale modeling of the coupling adsorption-transport-mechanics in coalbed gas reservoirs: enhanced recovery by CO₂ injection

A multiscale theoretical model combining adsorption, transport and reservoir poromechanics is developed. At the smallest scale, the gas molecules are considered as hard spheres interacting with the nanopore wall through a Lennard-Jones potential. A new numerical method uses the Density Functional Theory (DFT) and the Fundamental Measure Theory (FMT) to calculate the molecular distribution of a mixture of gases for any nanopore geometry, which allows to determine the solvation force exerted by the fluid phase on the surface of the nanopores. The periodic homogenization method is used to upscale the nanopore model and to obtain the response of the coal matrix at the microscale, which extends the classical concept of the Biot model. By using the homogenization method iteratively, the matrix is then combined with the cleats network by taking into account the joint stiffness at the matrix-cleats interface characterized by the hyperbolic Barton-Bandis law, which modifies the effective stiffness and the permeability of the reservoir. The average mass conservation equations for the two gases (CH₄ and CO₂) in the matrix take into account adsorption phenomena characterized by partition coefficients and an effective Knudsen-type diffusion. A macroscopic average equation for gas diffusion in the matrix and gas-water transport in the cleats is developed by considering the mass exchange between the matrix and the cleats. Numerical simulations illustrate the crucial correlation between gas pressure distributions, cleat opening and reservoir stiffness.

Keywords: Adsorption, poromechanics, multiphase flow, homogenization.