Résolution robuste des équilibres chimiques par les techniques de paramétrage et de représentation cartésienne

Ibtihel BEN GHARBIA, IFP Energies nouvelles - Rueil-Malmaison
Clément CANCES, Inria - Lille
Thibault FANEY, IFP Energies nouvelles - Rueil-Malmaison
Maxime JONVAL, Inria - Lille
Quang Huy TRAN, IFP Energies nouvelles - Rueil-Malmaison

La résolution numérique de modèles de transport réactif constitue une étape importante dans l'étude de projets liés au stockage souterrain de CO_2 et à la géothermie. Elle s'appuie sur des algorithmes de recherche de solution des équilibres chimiques, pour lesquels il est essentiel d'assurer une toujours plus grande robustesse, précision et rapidité. Ces équilibres s'obtiennent par minimisation de l'énergie libre de Gibbs sous contrainte de conservation des atomes. Les conditions d'optimalité correspondantes conduisent à un système non-linéaire de la forme

$$\begin{aligned} An - T_n &= 0, \\ S^T \mu(n) &= 0, \end{aligned}$$

où l'inconnue $n = (n_i)_i$ contient les nombres de moles des espèces, A est la matrice atomique et S est la matrice de stœchiométrie. Les potentiels chimiques formant le vecteur $\mu = (\mu_i)_i$ sont donnés par

$$\mu_i(n) = \mu_i^0 + RT \log x_i(n)$$

pour un mélange idéal, où μ_i^0 est le potentiel chimique de l'espèce i, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température du système et $x_i(n) = n_i / \sum_j n_j$ la fraction molaire de l'espèce i.

Ce problème simple en apparence présente de nombreuses difficultés numériques. En particulier, la méthode de Newton a du mal à converger lorsqu'une des espèces tend à disparaître, c'est-à-dire si l'un des n_i s'approche de 0. Le remède habituellement employé par les chimistes consiste à travailler en $\log n_i$, ce qui améliore la situation pour n_i petit mais dégrade notablement la convergence pour n_i grand. L'objectif de ce travail est d'élaborer des méthodes de résolution mieux adaptées à ces deux régimes de fonctionnement. Pour cela, nous généralisons d'une part la technique de bascule [1, 2] proposée pour l'équation de Richards en envisageant plusieurs paramétrages de la courbe $x \mapsto \log x$ permettant de contrôler les dérivées. D'autre part, nous proposons de reformuler le problème en introduisant de nouvelles variables λ_i qui relaxent $\log x_i$ et dont la relation avec x_i est exprimée par une représentation cartésienne bien calibrée destinée encore une fois à mieux contrôler les éléments de la matrice jacobienne. Les premiers résultats attestent d'une nette amélioration de la robustesse en terme de convergence apportée par ces deux approches par rapport à celles de la littérature.

Références

[1] S. Bassetto, C. Cancès, G. Enchéry, Q. H. Tran, Robust Newton solver based on variable switch for a finite volume discretization of Richards equation, in *Finite Volumes for Complex Applications IX - Methods, Theoretical Aspects, Examples*, eds. R. Klöfkorn, E. Keilegavlen, F. A. Radu, J. Fuhrmann, vol. **323**, Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, pp. 385–394. `https://doi.org/10.1007/978-3-030-43651-3_35`

[2] K. Brenner, C. Cancès, Improving Newton's Method Performance by Parametrization : The Case of the Richards Equation, *SIAM J. Numer. Anal.*, **55** (2017), pp. 1760–1785. `https://doi.org/10.1137/16M1083414`

Contact : `maxime.jonval@inria.fr`