

Comportement thermodynamique des fluides étudiés

L'objectif de ce chapitre est de présenter les lois d'état adoptées pour les différents fluides se trouvant dans une cavité saline. À cette fin, on se focalise, dans un premier temps, sur les différentes formulations employées pour décrire le comportement de fluides de composition invariable (il s'agit, en général, des corps purs). Ces lois d'état peuvent être appliquées dans un contexte de stockage si l'on suppose l'absence de tout transfert de masse entre les différentes phases en présence. Dans un second temps, on élargit le cadre des lois d'état aux fluides de composition variable, soit des fluides dont les concentrations des différentes espèces constituant le mélange influent sur le comportement thermodynamique et constituent donc des variables supplémentaires de ces lois. Enfin, une mise en application de ces lois d'état sera menée sur les différents fluides rencontrés en cavité saline, afin d'en comparer les comportements thermodynamiques individuels, et faire apparaître leurs principales différences dans un contexte de stockage.

1.1 Familles de lois d'état applicables à des fluides de composition fixe

On trouve dans la littérature un grand nombre de lois d'état, dont l'établissement est basé sur des hypothèses et des approches différentes. Afin d'être en mesure de choisir celles qui seraient les plus à même de décrire le comportement thermodynamique des fluides stockés en cavité saline, les grandes classes de lois d'état des fluides de composition fixe sont présentées dans ce qui suit.

1.1.1 La loi des gaz parfaits

Il s'agit de la loi d'état la plus simple qui existe en thermodynamique. Elle s'appuie sur les trois postulats :

- à température constante, le produit de la pression et du volume $p\mathcal{V}$ est une constante proportionnelle à la masse (loi de Mariotte) ;
- la densité d'énergie interne ne dépend que de la température (loi de Joule) ;
- à température et pression données, le volume molaire \mathcal{V}_m est une constante indépendante du fluide considéré (loi d'Avogadro).

Ces trois conditions permettent d'aboutir à la formulation explicite de l'équation des gaz parfaits :

$$p\nu = RT/M \tag{1.1}$$

où ν désigne le volume massique du fluide ($\nu = \mathcal{V}/M$, M étant la masse du fluide), $R/M = \bar{Z}$ avec R constante indépendante de la nature chimique du gaz (constante universelle de valeur approximative 8,314 J/mol/K) et M masse molaire du gaz considéré (voir Appendice A). La valeur du facteur de compressibilité massique d'un gaz parfait \bar{Z} est ainsi indépendante de toute variable d'état autre que

| Potentiel thermodynamique de Helmholtz $f(\rho, T)$ | Potentiel thermodynamique de Gibbs $g(p, T)$ |
|--|--|
| $\phi = f/T$ $Z = \rho \partial_\rho \phi$ $X = 2Z + \rho^2 \partial_\rho^2 \phi$ $Y = Z + T \rho \partial_T \phi$ $c_v = -2T \partial_T \phi - T^2 \partial_T^2 \phi$ | $\psi = g/T$ $Z = p \partial_p \psi$ $X = -Z^2 / (p^2 \partial_p^2 \psi)$ $Y = X(1 + (pT/Z) \partial_{pT}^2 \psi)$ $c_p = -2T \partial_T \psi - T^2 \partial_T^2 \psi$ |

TABLE 1.1 – Expression de coefficients thermodynamiques en fonction du potentiel thermodynamique

la composition du fluide décrit par cette loi d'état. En corollaire, les capacités thermiques massiques isobare c_v et isochore c_p ne dépendent que de la température, ces grandeurs étant calculées à partir de la dérivée partielle selon la température de l'énergie interne et de l'enthalpie respectivement. Elles vérifient les relations $c_p/c_v = \gamma$ (γ coefficient isentropique, voir Appendice A) et $c_p - c_v = \bar{Z}$ (relation de Mayer).

D'un point de vue moléculaire, ce modèle repose sur l'hypothèse de l'absence de toute interaction entre les atomes/molécules, en-dehors des chocs. Ce modèle correspond au cas limite de tout modèle décrivant un gaz réel, pour lequel la distance intermoléculaire moyenne est très largement supérieure à la taille des molécules, soit lorsque pression et masse volumique du gaz tendent vers 0. C'est pour cette raison que certaines équations d'état des gaz réels sont décomposées en une partie idéale (correspondant au comportement d'un gaz parfait pour un corps pur) et en une partie résiduelle (issue de la déviation par rapport au cas idéal), à la manière de la décomposition du facteur de compressibilité présentée en Appendice A).

1.1.2 Potentiel thermodynamique

Il existe deux fonctions potentiel thermodynamique, en fonction du choix des variables d'état :

- la densité d'énergie libre $f(\rho, T)$: cette formulation du potentiel thermodynamique est applicable sur une gamme étendue de ses variables d'état primaires (la masse volumique ρ et la température T), y compris en présence d'un changement de phase, en raison de la discontinuité que ce dernier implique sur ρ ;
- la densité d'enthalpie libre $g(p, T)$: cette fonction, de variables d'état pression p et température T , oblige, à l'inverse de la précédente, à décomposer le plan (p, T) en plusieurs morceaux, *a minima* afin de séparer les différents états thermodynamiques existants. En effet, un changement de phase n'affectant pas la pression du système (celle-ci restant, à température constante, elle-même constante jusqu'à ce que la transition s'achève), le potentiel thermodynamique $g(p, T)$ ne peut naturellement traduire l'impact de ce phénomène sur les paramètres thermodynamiques. Cette transition est assurée "manuellement" : à chacun de ces morceaux est associée une formulation propre du potentiel thermodynamique.

Les deux formulations du potentiel thermodynamique peuvent être reliées aux différents termes thermodynamiques présentés en Appendice A, comme le montre le Tableau 1.1. La loi d'état du fluide peut être construite en s'appuyant sur le potentiel thermodynamique, que l'on peut exprimer à partir de fonctions ajustant les données expérimentales de deux grandeurs thermodynamiques uniquement, que les variables primaires soient le couple (ρ, T) ou (p, T) .

Potentiel thermodynamique du couple de variables (ρ, T)

Si on se focalise sur le couple de variables (ρ, T) , on pose la relation de Gibbs appliquée à l'énergie libre $df = (p/\rho^2)d\rho - sdT$ (voir le Tableau A.1). De la même façon que l'énergie interne, cette différentielle étant totale exacte, elle ne dépend que des deux états initial et final et non du chemin suivi pour passer de l'un à l'autre. Par conséquent, pour faire passer un fluide d'un état initial, défini par les variables (ρ_0, T_0) , à un état final quelconque (ρ, T) , on peut choisir d'adopter une transformation ayant lieu en deux temps : isochore tout d'abord, puis isotherme (on impose ainsi

le passage par un état intermédiaire (ρ_0, T) entre les deux états initial et final). L'intégration de cette transformation permet d'exprimer l'énergie libre :

$$f(\rho, T) = f(\rho_0, T_0) - \int_{T_0}^T s(\rho_0, x)dx + \int_{\rho_0}^{\rho} (p(x, T)/x^2)dx$$

Or, on peut écrire $ds(\rho, T) = (c_v/T)dT + (\ell/T)d\nu = (c_v/T)dT - (Y/\rho)d\rho$, en se référant à Appendice A. Durant une transformation isochore, à la masse volumique ρ_0 , l'entropie peut ainsi s'écrire $s(\rho_0, T) = s(\rho_0, T_0) + \int_{T_0}^T (c_v(\rho_0, x)/x)dx$. En notant $I_s(x) = \int_{T_0}^x (c_v(\rho_0, y)/y)dy$ et en l'intégrant par parties $\int_{T_0}^T I_s(x)dx = TI_s(T) - T_0I_s(T_0) - \int_{T_0}^T c_v(\rho_0, x)dx$, on peut aboutir à une expression du potentiel thermodynamique, exprimé à travers le paramètre $\phi(\rho, T) = f(\rho, T)/T$:

$$\phi(\rho, T) = u(\rho_0, T_0)/T - s(\rho_0, T_0) + \int_{T_0}^T (1/T - 1/x)c_v(\rho_0, x)dx + (1/T) \int_{\rho_0}^{\rho} (p(x, T)/x^2)dx \quad (1.2)$$

L'intérêt de cette expression vient du fait qu'il suffit de disposer des fonctions $p(\rho, T)$ et $c_v(T)$ à la masse volumique de l'état initial ρ_0 pour être en mesure d'établir une loi permettant d'accéder à toutes les grandeurs thermodynamiques (voir le Tableau 1.1), à une fonction de la température près ($u_0/T - s_0$). Contrairement à la pression, seule l'influence de la température sur la capacité calorifique c_v est à prendre en compte, ce paramètre étant mesuré à la masse volumique de l'état initial ρ_0 .

De manière générale, la littérature permet de trouver assez facilement des expressions de ces deux fonctions, au moins pour des fluides "classiques" (corps purs ou mélanges) dont la composition est fixe (comme peuvent l'être, par exemple, le CO_2 , le CH_4 ou encore l'air). On peut noter, cependant, que celles-ci ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : en effet, comme on peut écrire $p = \rho^2 \partial_{\rho} f(\rho, T)$ et $s = -\partial_T f(\rho, T)$ et comme df est une différentielle totale exacte, les dérivées partielles sont égales : $\partial_T p = -\rho^2 \partial_{\rho} s \Rightarrow \partial_T^2 p = -(\rho^2/T) \partial_{\rho} c_v$.

Les termes $u_0 = u(\rho_0, T_0)$ et $s_0 = s(\rho_0, T_0)$ sont ici des constantes d'intégration correspondant à l'énergie interne et à l'entropie du fluide considéré à l'état initial. Pour résoudre le problème posé par ces constantes d'intégration, deux solutions existent : la première consiste à déterminer expérimentalement les valeurs de l'énergie interne et de l'entropie, dans des conditions de référence (ρ_r, T_r) , tandis que la seconde cherche à travailler avec des modèles faisant intervenir les variations de ces grandeurs, sans qu'il n'y ait besoin d'en déterminer une valeur. Dans le second cas, cela implique d'éviter de manipuler des grandeurs calculées à partir des expressions de $\phi(\rho, T)$ ou de ses dérivées partielles selon la température $\partial_T \phi$ (dans le cas des capacités calorifiques c_v et c_p , ces constantes d'intégration s'éliminent d'elles-mêmes).

Dans la pratique, le potentiel thermodynamique est déterminé expérimentalement à un état de référence défini par les paramètres $(\rho_0 = \rho_r, T_0 = T_r)$, où l'on a fait tendre ρ_r vers 0, de sorte que le comportement thermodynamique du gaz réel puisse être assimilé à celui d'un gaz parfait. De la même façon que les paramètres X , Y et Z en Appendice A, toute variable thermodynamique F peut être décomposée en deux parties : l'une correspondant au comportement en tant que gaz parfait du fluide \bar{F} , et l'autre à la déviation du comportement réel du fluide par rapport au gaz parfait \tilde{F} ($F(\rho, T) = \bar{F}(\rho, T) + \tilde{F}(\rho, T)$). Cette seconde partie de la décomposition tend logiquement à disparaître, lorsque les conditions se rapprochent des conditions d'un gaz parfait : $\lim_{\rho \rightarrow 0} \tilde{F} = 0$.

Puisque le chemin d'une transformation entre deux états n'a pas d'influence sur l'évolution des variables u et s , on peut lui faire suivre le parcours $(\rho_r \rightarrow 0, T_0) \rightarrow (\rho_r \rightarrow 0, T) \rightarrow (\rho, T)$. La capacité thermique $c_v(\rho_r, T)$ est assimilée à celle du gaz parfait, quelle que soit la température T ($c_v(\rho_r, T) = c_v(0, T)$). L'évolution des densités d'entropie et d'énergie interne suite à cette transformation est telle que :

$$\begin{cases} s(\rho, T) = \bar{s}(\rho, T) + \tilde{s}(\rho, T) \\ u(\rho, T) = \bar{u}(\rho, T) + \tilde{u}(\rho, T) \end{cases} \quad (1.3)$$

avec :

$$\begin{cases} \bar{s}(\rho, T) = s(\rho_r, T_r) - \bar{Z} \ln(\rho/\rho_r) + \int_{T_r}^T (c_v(0, x)/x)dx + \int_0^{\rho_r} (\tilde{Y}(x, T_r)/x)dx \\ \tilde{s}(\rho, T) = - \int_0^{\rho} (\tilde{Y}(x, T)/x)dx \\ \bar{u}(\rho, T) = u(\rho_r, T_r) - T \int_0^{\rho_r} ((\tilde{Z}(x, T_r) - \tilde{Y}(x, T_r))/x)dx + \int_{T_r}^T c_v(0, x)dx \\ \tilde{u}(\rho, T) = T \int_0^{\rho} ((\tilde{Z}(x, T) - \tilde{Y}(x, T))/x)dx \end{cases}$$

sachant que la variation d'énergie interne s'exprime $du = (p/\rho^2)d\rho + Tds = T(\tilde{Z} - \tilde{Y})/\rho d\rho + c_v dT$. En posant $c_v(0, T) = \bar{c}_v + \tilde{c}_v(T)$, on peut exprimer le potentiel thermodynamique :

$$\phi(\rho, T) = \bar{\phi}(\rho, T) + \tilde{\phi}(\rho, T)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{\phi}(\rho, T) = (u(\rho_r, T_r) - T_r \bar{c}_v)/T - s(\rho_r, T_r) + \bar{c}_v + \bar{Z} \ln(\rho/\rho_r) - \bar{c}_v \ln(T/T_r) \\ \quad - \int_0^{\rho_r} (\tilde{Z}(x, T_r)/x) dx + \int_{T_r}^T (1/T - 1/x) \tilde{c}_v(0, x) dx \\ \tilde{\phi}(\rho, T) = \int_0^\rho \tilde{Z}(x, T)/x dx \end{cases} \quad (1.4)$$

où \bar{c}_v et \bar{Z} sont des constantes provenant de la loi des gaz parfaits, et $\tilde{c}_v(T)$ et $\tilde{Z}(\rho, T)$ la déviation du gaz réel. La connaissance de ces deux dernières fonctions particulières, ainsi que la détermination expérimentale aux conditions de référence de $u(\rho_r, T_r)$ et $s(\rho_r, T_r)$ suffisent à connaître l'expression de l'équation d'état du fluide considéré.

Potentiel thermodynamique du couple de variables (p, T)

Une démarche identique peut être mise en place pour exprimer le potentiel thermodynamique à partir du couple de variables primaires (p, T) , en travaillant avec le potentiel thermodynamique g . Ce dernier va être exprimé, à travers le paramètre $\psi(p, T) = g(p, T)/T$, à partir des fonctions thermodynamiques $\nu(p, T)$ et $c_p(p_0, T)$ en considérant une transformation successivement isobare puis isotherme pour passer d'un état initial (p_0, T_0) à un état final (p, T) :

$$\psi(p, T) = -s(p_0, T_0) + h(p_0, T_0)/T + \int_{T_0}^T (1/T - 1/x) c_p(p_0, x) dx + (1/T) \int_{p_0}^p \nu(x, T) dx \quad (1.5)$$

La connaissance des fonctions $\nu(p, T)$ et $c_p(p_0, x)$ permet de trouver le potentiel thermodynamique issu de l'enthalpie libre, à la fonction de la température $(-s(p_0, T_0) + h(p_0, T_0)/T)$ près. Sachant qu'un gaz parfait sera défini à pression faible, l'état de référence sera généralement pris à pression très faible $p_0 \rightarrow 0$. Sachant que $ds = -(Y/p)dp + (c_p/T)dT$ et en effectuant la même décomposition entre comportement de gaz parfait et gaz réel pour une transformation suivant le chemin $(p_r \rightarrow 0, T_r) \rightarrow (p_r \rightarrow 0, T) \rightarrow (p, T)$, on obtient :

$$\begin{cases} s(\rho, T) = \bar{s}(\rho, T) + \tilde{s}(\rho, T) \\ h(\rho, T) = \bar{h}(\rho, T) + \tilde{h}(\rho, T) \end{cases}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{s}(p, T) = s(p_r, T_r) + \bar{Z} \ln(p/p_r) + \int_{T_r}^T (c_p(0, x)/x) dx + \int_0^{p_r} (\tilde{Y}(x, T_r)/x) dx \\ \tilde{s}(p, T) = - \int_0^p (\tilde{Y}(x, T)/x) dx \\ \bar{h}(p, T) = h(p_r, T_r) - T \int_0^{p_r} ((\tilde{Z}(x, T_r) - \tilde{Y}(x, T_r))/x) dx + \int_{T_r}^T c_p(0, x) dx \\ \tilde{h}(p, T) = T \int_0^p ((\tilde{Z}(x, T) - \tilde{Y}(x, T))/x) dx \end{cases} \quad (1.6)$$

avec $dh = T(\tilde{Z} - \tilde{Y})/p dp + c_p dT$. Par conséquent, et en décomposant la fonction $c_p(0, T) = \bar{c}_p + \tilde{c}_p(T)$, on a la définition du potentiel thermodynamique :

$$\psi(p, T) = \bar{\psi}(p, T) + \tilde{\psi}(p, T)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \bar{\psi}(p, T) = (h(p_r, T_r) - T_r \bar{c}_p)/T - s(p_r, T_r) + \bar{c}_p + \bar{Z} \ln(p/p_r) - \bar{c}_p \ln(T/T_r) \\ \quad - \int_0^{p_r} (\tilde{Z}(x, T_r)/x) dx + \int_{T_r}^T (1/T - 1/x) \tilde{c}_p(0, x) dx \\ \tilde{\psi}(p, T) = \int_0^p (\tilde{Z}(x, T)/x) dx \end{cases} \quad (1.7)$$

où \bar{c}_p et \bar{Z} sont des constantes déterminées à partir de la loi des gaz parfaits appliquée au fluide considéré, et où $\tilde{c}_p(T)$ et $\tilde{Z}(p, T)$ correspondent à la déviation du gaz réel, dont la connaissance permet d'accéder à l'équation d'état réelle du fluide. Comme précédemment, il faut lever expérimentalement les indéterminations liées aux constantes d'intégration dans les conditions de référence $h(p_r, T_r)$ et $s(p_r, T_r)$.

Synthèse

- Exprimer l'équation d'état en terme de potentiel thermodynamique f ou g permet d'accéder, par simple calcul aux dérivées partielles selon leurs variables d'état primaires associées, à l'ensemble des paramètres thermodynamiques du fluide ;
- L'élaboration de lois d'état d'un fluide peut n'être réalisée qu'à partir de la connaissance, sur la gamme considérée, d'un couple de fonctions $(p(\rho, T), c_v(\rho_0, T))$ ou $(\nu(p, T), c_p(p_0, T))$, pour lequel ρ_0 (respectivement p_0) correspond à une masse volumique de référence (resp. pression de référence) ;
- Pour une phase donnée, les équations de bilan ne font intervenir les constantes d'intégration dans les conditions de référence (l'entropie s , ainsi que l'énergie interne u ou l'enthalpie h , selon les variables d'état primaires adoptées) qu'à travers leur variation, ne rendant pas nécessaire leur détermination. En revanche, dans le cas de calculs d'équilibre de phases, basés sur la différence de leurs enthalpies libres respectives, l'indétermination de ces constantes doit être levée.

1.1.3 Loi du viriel

Dans la phase gazeuse, l'équation d'état du viriel est parfois employée. Cette équation correspond à un développement limité du facteur de compressibilité en fonction de la masse volumique ou de la pression, sachant que $Z = \bar{Z}$ pour un gaz parfait. L'expression de cette loi d'état peut ainsi être mise sous la forme suivante, selon que la seconde variable d'état primaire est la pression ou la masse volumique [Deiters and Kraska, 2012] :

$$\begin{aligned} Z(\rho, T)/\bar{Z} &= 1 + \sum_k B_k \rho^k \\ Z(p, T)/\bar{Z} &= 1 + \sum_k B'_k p^k \end{aligned} \quad (1.8)$$

où les coefficients $B_k = (1/k!) \partial_\rho^k (Z/\bar{Z})(T, p = 0)$ et $B'_k = (1/k!) \partial_p^k (Z/\bar{Z})(T, \rho = 0)$ dépendent uniquement de la température et sont ajustés à partir de données expérimentales. Des calibrations de cette équation ont été proposées dans la littérature, qu'il s'agisse, par exemple, du O_2 [Wagner et al., 1984] (ici pour des températures et des masses volumiques respectivement inférieures à 400 K et 220 kg/m³) ou encore de H_2O (décrivant le comportement de la phase vapeur jusqu'à des températures de 573 K [Hill and MacMillan, 1988] et 1173 K [Harvey and Lemmon, 2004]). Des développements empiriques sur les paramètres B_k peuvent être apportés, rendant l'expression de l'équation d'état plus précise, mais également plus complexe (exemple pour le CH_4 avec la loi d'état de Benedict, Webb et Rubin [Benedict et al., 1940], reprise plus tard par Duan et al. [1992b] pour le CO_2). Néanmoins, les équations du viriel sont limitées à la description d'un gaz et ne peuvent être appliquées sur un fluide à l'état liquide, état dans lequel les fluides stockés peuvent éventuellement se trouver.

1.1.4 Les équations cubiques

L'emploi des équations cubiques comme équation d'état est très fréquent dans la littérature. Partant de la loi d'état des gaz parfaits, elles lui ajoutent deux termes d'interaction entre les molécules, l'un d'attraction³ et l'autre de répulsion. Elles restent, malgré tout, mathématiquement simples, car inversibles analytiquement.

La première équation d'état de cette famille est l'équation de Van der Waals [Deiters and Kraska,

2012], découlant des modèles de gaz composés de sphères dures. Elle peut être exprimée ainsi :

$$(p + a/\nu^2)(\nu - b) = \bar{Z}T \quad \text{avec : } \begin{cases} a = \frac{27}{64} \frac{(\bar{Z}T^c)^2}{p^c} \\ b = \frac{1}{8} \frac{\bar{Z}T^c}{p^c} \end{cases} \quad (1.9)$$

$$\Rightarrow p\nu^3 - (pb + \bar{Z}T)\nu^2 + a(\nu - b) = 0$$

où p^c et T^c sont les coordonnées du point critique du fluide considéré. Dans cette équation, le phénomène d'attraction est modélisé par le terme $-a/\nu^2$, traduisant le fait que la pression d'un gaz réel est légèrement inférieure à celle dite cinétique, issue du modèle des gaz parfaits (a étant un paramètre énergétique, exprimé en $\text{m}^5\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$). Quant à l'interaction de répulsion, elle est liée à un covolume, traduisant le fait que, même sous très forte pression, le volume massique ν d'un fluide ne peut tendre vers 0 ($\nu > b$, b étant le covolume massique).

D'autres équations d'état ont été développées par la suite, reprenant les mêmes caractéristiques mathématiques. Celles-ci peuvent s'écrire sous la forme :

$$p = \frac{\bar{Z}T}{\nu - b} - \frac{a(T)}{(\nu - br_1)(\nu - br_2)} \quad (1.10)$$

où r_1 et r_2 sont des constantes, lesquelles sont nulles pour l'équation d'état de van der Waals. L'équation polynomiale des équations cubiques, à résoudre pour calculer les racines du volume massique, s'écrit alors, dans le cas général :

$$\nu^3 - A(p, T)\nu^2 + B(p, T)\nu - C(p, T) = 0$$

$$\text{avec : } \begin{cases} A = b(1 + r_1 + r_2) + \bar{Z}P/T \\ B = b^2(r_1 + r_2 + r_1r_2) + \bar{Z}Tb(r_1 + r_2)/p + a(T)/p \\ C = b(r_1r_2b^2 + r_1r_2b\bar{Z}T/p + a(T)/p) \end{cases} \quad (1.11)$$

Parmi les équations cubiques couramment utilisées dans la littérature, les deux principales sont :

- l'équation de Redlich-Kwong, posée empiriquement et appliquée sur quelques produits dont le H_2 , le CO_2 ou le O_2 [Redlich and Kwong, 1949], pour laquelle on a les paramètres :

$$p = \bar{Z}T/(\nu - b) - a(T)/(\nu(\nu + b)) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a \bar{Z}^2 (T^c)^{5/2} / (p^c \sqrt{T}) \\ b = \Omega_b \bar{Z} T^c / p^c \\ r_1 = 0 \\ r_2 = -1 \end{cases}$$

Les paramètres Ω_a et Ω_b sont des constantes ne dépendant pas du type de fluide considéré ($\Omega_a \approx 0,4275$ et $\Omega_b \approx 0,08664$). Comme on peut le constater, les modifications apportées par Redlich et Kwong concernent uniquement le paramètre d'attraction, où une dépendance à la température, de degré $-1/2$, a été introduite, et où on fait intervenir le terme b relatif au covolume afin d'en réduire l'importance. Si ces ajouts semblent ne reposer sur aucune base physique, les résultats de l'équation, tout particulièrement à haute et faible masse volumique, sont plus précis que ceux issus de l'équation d'état de van der Waals [Privat, 2008]. Cette équation a été légèrement modifiée par Soave [1972] qui propose de redéfinir la fonction $a(T)$ et de l'écrire :

$$a(T) = \Omega_a (\bar{Z}T^c)^2 \alpha(T) / p^c \quad \text{avec : } \alpha(T) = \left(1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T/T^c})\right)^2$$

où la fonction $m(\omega)$ est une fonction polynomiale d'ordre 2 du facteur acentrique ω (dont la valeur dépend de la taille et la forme de la molécule du fluide considéré). Cette équation d'état est appelée équation de Soave-Redlich-Kwong et permet d'améliorer la précision des calculs autour du domaine d'équilibre liquide-vapeur et du point critique ;

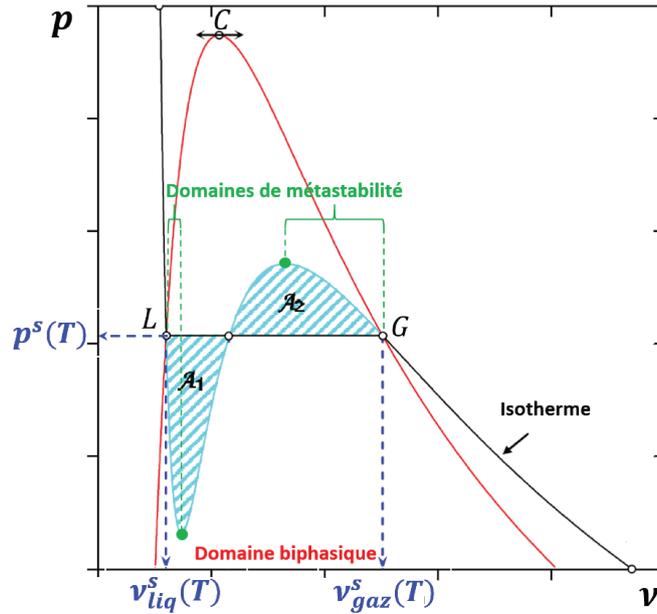


FIGURE 1.1 – Représentation de l'évolution isotherme du volume massique ν avec la pression, calculée à partir d'une équation cubique en fonction de la pression (courbe noire) et de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur (représenté par la courbe rouge) : les points L et V correspondent respectivement au point de bulle et au point de rosée à la température T , et C désigne le point critique.

- l'équation de Peng-Robinson, présentée dans l'article [Peng and Robinson, 1976], qui peut se mettre sous la forme :

$$p = \bar{Z}T/(\nu - b) - a(T)/(\nu(\nu + b) + b(\nu - b)) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a(\bar{Z}T^c)^2\alpha(T)/p^c \\ b = \Omega_b\bar{Z}T^c/p^c \\ r_1 = -1 - \sqrt{2} \\ r_2 = -1 + \sqrt{2} \end{cases}$$

Comme pour l'équation de Redlich-Kwong, les paramètres Ω_a et Ω_b sont toujours des constantes indépendantes du type de fluide considéré, mais leur valeur est différente ($\Omega_a \approx 0,4572$ et $\Omega_b \approx 0,07780$). Si la fonction $\alpha(T)$ est la même que celle définie par Soave, l'expression de $m(\omega)$ utilise, elle, des coefficients différents. Les résultats de cette équation d'état sont considérés comme très intéressants pour les alcanes (CH_4 , C_2H_6 ,...) et les molécules apolaires (O_2 , H_2) [Deiters and Kraska, 2012]. Elle a d'ailleurs été employée, avec des paramètres a et b recalibrés, pour permettre de modéliser l'équilibre solide-vapeur du CO_2 .

Depuis, de nombreuses équations d'état cubiques ont émergé et ont pu être appliquées sur différents produits (exemple sur le CO_2 et le CH_4 pour la loi développée d'après Yokozeki [2003] ou la loi de Redlich-Kwong modifiée pour le CO_2 [Heidaryan and Jarrahian, 2013]), comme le montre l'article de Mazzocoli qui compare les performances de nombre d'entre elles pour le CO_2 [Mazzocoli et al., 2012]. Ces diverses équations diffèrent surtout sur le terme d'attraction, que ce soit dans le nombre de constantes qui y interviennent (exemples [Peng and Robinson, 1976; Patel and Teja, 1982; Trebble and Bishnoi, 1987]) ou dans l'expression du paramètre $a(T)$.

Outre leur simplicité, les équations d'état cubique ont l'avantage de permettre une détermination assez précise et simple des états d'équilibre biphasiques pour un corps pur ; en général, on les utilise à cette fin lorsque l'on s'intéresse à l'équilibre liquide-vapeur. À l'équilibre liquide-vapeur, la pression est identique dans les deux phases : à une température T donnée, les deux points de rosée et de bulle (voir Figure 1.1) se trouvent sous la même pression $p = p^s(T)$ et correspondent aux deux solutions extrêmes, en terme de volume massique ν , de l'équation d'état $p(\nu, T) = p^s(T)$. La ligne d'équilibre liquide-vapeur peut, elle, être tracée de telle sorte que, pour chaque isotherme, les surfaces \mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 des domaines situés entre les courbes $p = p(\nu, T)$ et $p = p^s(T)$ soient

égales ($\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$). Par cette méthode dite de Maxwell [Faccanoni, 2008], on peut déterminer tant la pression de saturation $p^s(T)$ que les masses volumiques de vapeur saturante $\nu_{gaz}^s(T)$ et de liquide saturant $\nu_{liq}^s(T)$, lesquelles grandeurs resteront constantes, à une température donnée, jusqu'à tant que le corps pur devienne intégralement liquide ou gazeux. À $T \leq T^c$, $p(\nu, T)$ devient une fonction monotone du volume massique, présentant un point d'inflexion sous les conditions critiques (ν^c, T^c). L'équation $p(\nu, T^c) = p^c$ n'admet ainsi qu'une racine réelle triple pour $\nu = \nu^c$, délimitant les domaines liquides et gazeux; au-delà de la température critique T^c , il n'existe plus de discontinuité du volume massique pour marquer un changement de phase (le fluide est alors dit à l'état supercritique). Les équations cubiques font également apparaître les domaines de métastabilité : ceux-ci sont compris entre les points extrêmes du domaine biphasique (point de bulle et point de rosée) et l'extremum local le plus proche de l'équation cubique. En Figure 1.1, le premier domaine de métastabilité est donc situé entre le point L et le minimum de la surface \mathcal{A}_1 , tandis que le second est localisé entre le maximum de \mathcal{A}_2 et le point V . Ils traduisent le fait qu'un fluide se trouve, sous ces conditions particulières, dans un état différent de son état d'équilibre (l'eau surfondue en est un exemple). La limite de ces domaines de métastabilité se situe au moment de l'inversion du signe de la compressibilité du fluide, soit dès lors que la grandeur $\partial_\nu p$ devient positive (ce qui se traduit par une augmentation du volume massique à mesure que l'on comprime le fluide).

Si les équations cubiques sont très fréquemment retranscrites dans la littérature de manière explicite en pression, le potentiel thermodynamique résiduel associé à cette équation se met sous la forme [Kunz et al., 2007] :

$$\tilde{\phi}(\rho, T) = -\bar{Z} \ln(1 - b\rho) - a(T) \ln\left(\frac{(1 - r_1 b\rho)}{(1 - r_2 b\rho)}\right) / \left((r_2 - r_1) bT\right) \quad (1.12)$$

Cette formulation a ainsi l'avantage de permettre de retrouver aisément les fonctions et grandeurs thermodynamiques dont on peut avoir besoin.

Si les équations d'état cubiques sont des équations simples mathématiquement, elles peuvent également être vues comme très simplistes d'un point de vue physique, dans la mesure où elles ne considèrent que deux types d'interactions intermoléculaires, identiques quelles que soient les molécules considérées. Elles peuvent être complétées par des termes issus de la thermodynamique statistique traitant de l'influence des liaisons intermoléculaires sur le comportement global (liaisons hydrogène en présence des molécules de H_2O ou CH_4 , influence de la polarité des molécules). Ces modèles, appelés CPA (*Cubic Plus Association*), sont généralement exprimés en terme de potentiel thermodynamique. Ceux-ci ajoutent, à l'expression du potentiel résiduel de l'équation d'état cubique, un terme associatif, uniquement pour les molécules possédant au moins une liaison hydrogène, de sorte que le terme résiduel s'exprime : $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^{cub} + \tilde{\phi}^{assoc}$ où $\tilde{\phi}^{assoc}$ représente les possibilités d'association par liaison hydrogène/partage d'électron (il peut exister plusieurs sites d'association sur un atome, sites localisés à la périphérie de celui-ci et pour chacun desquels une liaison avec un seul autre atome peut être établie au maximum [Müller and Gubbins, 2001]) et ne dépend que de deux termes (exemple avec la loi d'état de H_2O développée à partir de l'équation de Peng-Robinson [Wu and Prausnitz, 1998]).

Le terme associatif découle de la théorie d'association de Wertheim [Docherty and Galindo, 2006; Fantoni and Pastore, 2015], à partir de laquelle sont basés de nombreux modèles de loi d'état de la thermodynamique statistique, notamment le modèle SAFT (*Statistical Associative Fluid Theory*). Ce modèle modélise les atomes (qu'il nomme des "segments") comme des sphères dures assemblées en chaînes pour former des molécules. Le potentiel thermodynamique résiduel de ce modèle, issu de la thermodynamique statistique, s'exprime $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^{chaîne} + \tilde{\phi}^{seg} + \tilde{\phi}^{assoc}$ [Chapman et al., 1990], où $\tilde{\phi}^{chaîne}$ correspond à l'interaction de liaison entre les atomes, et $\tilde{\phi}^{seg}$, à l'interaction entre segments de chaînes différentes (terme incluant des interactions répulsives de courte distance dépendant du diamètre des sphères et le terme attractif de dispersion). L'avantage de s'appuyer sur la thermodynamique statistique réside dans le fait qu'elle permet de se passer des corrélations que l'on adopte dans les équations d'état cubiques, notamment sur le paramètre a . Cette théorie permet également de ne pas se baser, contrairement aux équations d'état cubiques, sur des hypothèses très simplificatrices comme celle qui consiste à supposer les molécules de forme sphériques (on peut leur attribuer

différentes tailles et formes) et de prendre en compte les spécificités de différents types de fluides (électrolytiques, polaires,...). D'autres équations de type SAFT ont été développées par la suite, comme le PC-SAFT (*Perturbed Chain SAFT*) [Gross and Sadowski, 2001], très adapté pour traiter les molécules présentant des liaisons hydrogène comme le CH₄ (bien qu'ayant aussi été employé pour décrire le comportement du CO₂), ou le Soft-SAFT, appliqué sur des molécules telles que le CO₂ [Llovel and Vega, 2006].

Synthèse

- Les lois cubiques sont des lois très développées dans la littérature, alliant simplicité de formulation et possibilité de bonne précision des résultats pour les deux phases liquide et gazeuse ;
- Ne considérant qu'une seule interaction d'attraction et une autre de répulsion entre les molécules, elles peuvent être enrichies, pour certaines espèces, par des concepts issus de la thermodynamique statistique (équation CPA) qui prend en compte les connexions par liaison hydrogène ;
- D'autres modèles découlant des théories de la thermodynamique statistique se focalisent sur les interactions intermoléculaires, pouvant ainsi reproduire avec grande précision le comportement des fluides.

1.1.5 Loi d'état multiparamétrique

Les équations d'état multiparamétriques existent depuis le courant de années 1970. Elles ont été développées, au fil du temps, pour un certain nombre de fluides fréquemment étudiés (alcanes, air, H₂O...), et calibrées à partir d'un très grand nombre de données expérimentales, de sorte qu'elles figurent parmi les lois d'état les plus précises. Elles expriment le potentiel thermodynamique des espèces en fonction des paramètres réduits de la masse volumique $\delta = \rho/\rho^c$ et de la température $\tau = T^c/T$, où le couple (ρ^c, T^c) correspond aux coordonnées thermodynamiques du point critique du fluide. Ce potentiel thermodynamique est décomposé, comme en sous-section 1.1.2, en une partie idéale, correspondant au comportement du gaz parfait, et une partie résiduelle représentant la déviation vis-à-vis de cette idéalité : $\phi(\rho, T) = \bar{\phi}(\delta, \tau) + \tilde{\phi}(\delta, \tau)$, de telle sorte que $\lim_{\rho \rightarrow 0} \phi = \bar{\phi}(\rho \rightarrow 0, T)$ (comportement d'un gaz parfait lorsque la masse volumique est faible). Les premières lois multiparamétriques n'avaient, dans un premier temps, pas été élaborées selon une structure particulière applicable à un ensemble de fluides (voir par exemple les lois d'état proposées pour le CO₂ [Sterner and Pitzer, 1994] ou pour le O₂ [Schmidt and Wagner, 1985]). Par la suite, des formulations généralisées et ajustées sur plusieurs fluides ont été proposées. Par exemple, Span and Wagner [2003] propose une unique équation du potentiel thermodynamique résiduel, calibré à la fois pour plusieurs alcanes, dont le CH₄, et certains gaz de l'air, dont le O₂. La première harmonisation de l'expression du potentiel thermodynamique a été effectuée lors d'un projet visant à établir des tables des évolutions des grandeurs thermodynamiques des différents corps purs (*International Thermodynamic Tables of the Fluid State*). Le potentiel thermodynamique idéal est constitué d'un certain nombre de paramètres à calibrer, et présente une partie polynomiale selon la température ($\sum_k a_k \tau^{b_k}$) et une autre logarithmique ($\ln(n_1 \delta) + \ln(n_2 \tau) + \sum_k a_k \ln(b_k e^{n_k \tau} + c_k)$). L'expression du potentiel thermodynamique résiduel est présentée sous la forme $\tilde{\phi}(\delta, \tau) = \sum_k a_k \delta^{b_k} \tau^{c_k} + \exp(-\delta^2) \sum_k d_k \delta^{e_k} \tau^{f_k} + \exp(-\delta^4) \sum_k g_k \delta^{i_k} \tau^{j_k}$. Par la suite, des lois d'état très précises ont été développées pour certains produits spécifiques tels que le CH₄ [Setzmann and Wagner, 1991], le O₂ [Stewart et al., 1991] ou le CO₂ [Span and Wagner, 1996]. Regroupant le plus de données possibles, il s'agit actuellement des équations d'état les plus précises sur l'ensemble de leur domaine de validité. Elles parviennent notamment à reproduire de façon très satisfaisante l'évolution des grandeurs thermodynamiques autour du point critique, domaine dans lequel la modélisation est particulièrement délicate. Leur forme générale, commune

à tous les produits pour lesquels ces équations ont été calibrées, est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\phi}(\rho, \tau) = \ln(\delta) + a_1 + a_2\tau + a_3 \ln(\tau) + \sum_{k=4}^{N_0} a_k \ln(1 - e^{-b_k\tau}) \\ \tilde{\phi}(\rho, \tau) = \sum_{k=1}^{N_1} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} + \sum_{k=N_1+1}^{N_2} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} e^{-\delta^{c_k}} \\ \quad + \sum_{k=N_2+1}^{N_3} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} F_k(\delta, \tau) + \sum_{k=N_3+1}^{N_4} n_k \delta F_k(\delta, \tau) G_k(\delta, \tau) \end{array} \right. \quad (1.13)$$

où les fonctions F_k et G_k font intervenir des coefficients supplémentaires à calibrer, améliorant la précision de la loi autour du point critique en faisant intervenir des fonctions gaussiennes. Ces équations sont très complexes et lourdes : on compte ainsi pour le potentiel thermodynamique résiduel du CO_2 $N_4 = 42$ termes et 40 pour le CH_4 . Ces articles proposent également des équations, permettant de calculer les conditions et grandeurs thermodynamiques associées aux différents changements de phase (pression de vapeur saturante, masse volumique de vapeur et liquide saturants...); ces équations sont exprimées en fonction de la température.

Une autre harmonisation des lois d'état de certains corps purs a été réalisée dans le cadre de l'établissement des équations de GERG-2004 [Kunz et al., 2007] et GERG-2008 [Kunz and Wagner, 2012]. Le but est de disposer de lois d'état de corps purs pouvant également être directement employées pour établir des lois d'état de mélange de ces produits. Si l'expression du potentiel thermodynamique idéal $\bar{\phi}$ ne change pas par rapport à celle de l'Équation 1.13 (bien que désormais limitée à $N_0 = 4$ termes pour la partie logarithmique $a_k \ln(1 - e^{-b_k\tau})$), celle de la partie résiduelle est très largement simplifiée :

$$\tilde{\phi}(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{N_1} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} + \sum_{k=N_1+1}^{N_2} n_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} e^{-\delta^{c_k}} \quad (1.14)$$

Ces équations ont notamment été calibrées pour tous les fluides que l'on a l'intention de stocker en cavité (CO_2 , H_2 , O_2). Malgré leur simplicité relative vis-à-vis des lois d'état précédentes, les équations du GERG n'en gardent pas moins une bonne précision et ont l'avantage de la souplesse dans le choix du fluide (ces équations d'état ayant la même architecture pour chacun des fluides, changer de produit d'étude revient simplement à changer les paramètres de calibration et non l'ensemble de l'équation). Cette précision intéressante des données des lois d'état du GERG est notamment mise en lumière dans l'article de Mazzocchi et al. [2012], où les résultats de masse volumique de CO_2 obtenus à partir de différentes lois d'état cubiques de la littérature sont comparés avec ceux découlant de l'équation d'état du GERG-2008.

Aujourd'hui, certains travaux consistent à réduire le nombre de paramètres de ces lois paramétriques : par exemple l'article de Kim [2007] propose une loi d'état du CO_2 de 30 termes de la même forme que les équations de GERG, mais les résultats s'avèrent être globalement d'une précision moindre que ceux de Span and Wagner [1996], à l'exception du domaine autour du point critique.

Cependant, malgré leur grande précision, il convient de remarquer que l'établissement de ces équations repose sur peu de bases physiques. Ces équations sont issues d'une corrélation mathématique réalisée à partir d'un grand nombre de données expérimentales. En conséquence, l'extrapolation de ces équations en dehors de la gamme de calibration, en termes de pression et de température, est très dangereuse et donc à proscrire, car, si aucune étude ne prouve le contraire, il est possible que la loi d'état ne soit plus capable de reproduire fidèlement le comportement thermodynamique réel de l'espèce considérée.

Synthèse

- Les lois multiparamétriques sont des corrélations très complexes, mais également très précises, basées sur l’ajustement d’un grand nombre de variables sur un certain domaine de validité. Elles ont pour seule restriction de ne pas pouvoir être extrapolées (elles ne doivent pas être appliquées en-dehors de leur domaine de validité) ;
- Des modèles d’équation multiparamétrique ont été calibrés sur une formule unifiée pour un ensemble de fluides sur une large gamme de validité, dont celle rencontrée dans les stockages en cavité saline.

1.2 Expression des lois d’état applicables à des fluides de composition variable

Jusqu’à présent, dans toutes les simulations de stockage en cavité saline, les deux phases en présence (fluide stocké et saumure) ont été traitées séparément, chacune d’elle occupant un volume sans interagir avec l’autre. Ainsi, le seul phénomène de transfert de masse modélisé est celui du sel se dissolvant dans la saumure en provenance du massif. Or, il est illusoire de penser que les deux phases fluides puissent coexister sans interagir, même si cette interaction peut sembler très limitée macroscopiquement. Cette coexistence de deux phases n’est d’ailleurs pas impérative : en fonction de l’évolution des variables primaires du système, celui-ci peut devenir monophasique (dissolution complète de l’une phase dans l’autre) ou triphasique. Ces comportements thermodynamiques multiphasiques sont ainsi plus complexes, comme on pourra le constater en sous-section 1.2.1, et se traitent mathématiquement par l’intermédiaire de lois d’état de mélange. Les grandes familles de ces lois d’état sont les mêmes que celles des corps purs, mais sont complétées en intégrant le rôle de la concentration des différentes espèces que le fluide en question contient.

1.2.1 Représentation des comportements par les diagrammes de phase

Les diagrammes de phase sont des représentations des états sous lesquels se trouve un fluide lorsqu’il est à l’équilibre thermodynamique, en fonction des paramètres d’état. Dans le cas d’un corps pur, un seul diagramme est suffisant pour représenter les différents états possibles, le nombre de paramètres d’état primaires étant de 2. Les différentes phases (liquide, solide, gaz) du corps pur sont ainsi généralement représentées dans un diagramme température-pression (voir exemple en Figure 1.2). Les courbes de changement de phase marquent le passage d’une phase à l’autre, et correspondent aux seules conditions thermodynamiques sous lesquelles le corps pur peut se présenter sous 2 phases distinctes simultanément. Dans ce dernier cas, chacune de ces 2 phases présente des propriétés thermodynamiques distinctes (masse volumique, capacité calorifique,...), sous les mêmes valeurs de température et de pression. Dans cette représentation du diagramme $T - p$, deux points particuliers, propres à chaque corps pur, apparaissent : le point triple (il s’agit des seules conditions thermodynamiques (p^{tr}, T^{tr}) sous lesquelles le corps pur est triphasique) et le point critique (de coordonnées thermodynamiques (p^c, T^c)), correspondant à la limite de la courbe de transition de phase liquide-vapeur. Au-delà du point critique, soit sous des conditions thermodynamiques telles que :

$$\begin{cases} p \geq p^c \\ T \geq T^c \end{cases} \quad (1.15)$$

on parle d’un fluide à l’état supercritique. Le corps pur à l’état fluide ne peut alors plus être biphasique, on considère qu’il est “à la fois” liquide et gazeux. Il ne s’agit pas d’un état de la matière à proprement parler, mais plutôt d’un état intermédiaire à partir duquel le fluide peut, suivant l’évolution des conditions de température et de pression, devenir liquide ou gazeux sans pour autant subir un changement de phase.

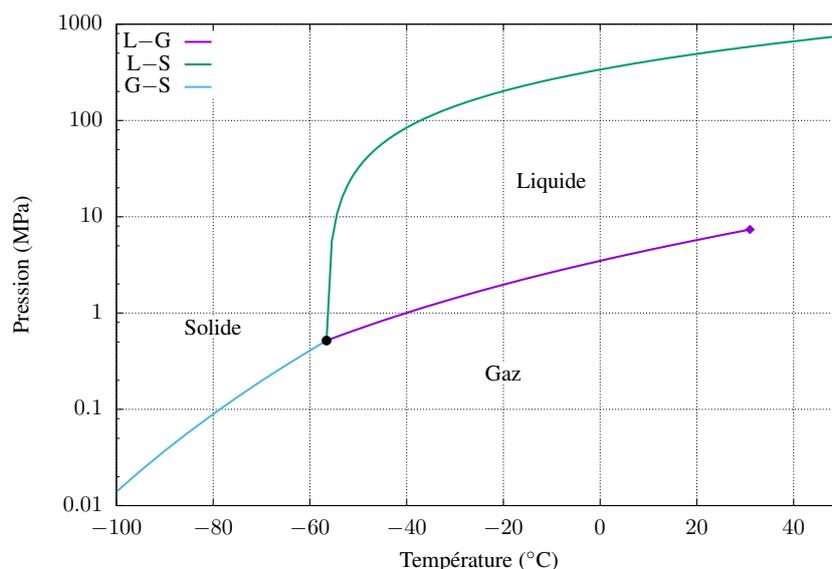


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase d'un corps pur, ici le CO_2 , représenté dans le diagramme température–pression (calculé à partir de [Span and Wagner, 1996]).

Dans le cas de systèmes multiconstituants, les diagrammes de phases et leur représentation deviennent plus complexes. D'un point de vue mathématique, la composition du mélange devient l'une des variables d'état de sa loi d'état, comme on peut le constater dans l'expression de la relation de Gibbs des différentes fonctions du Tableau A.1. Un mélange binaire appartient ainsi à l'une des six grandes familles de diagrammes de phase recensées par van Konynenburg et al. [1980] et compte entre une et quatre phases différentes simultanément. L'hypothèse consistant à supposer *a priori* que, dans une cavité saline, le fluide stocké et la saumure n'interagissent pas et occupent chacun séparément leur propre phase, n'est ainsi pas justifiée d'un point de vue thermodynamique : leur présence concomitante induit l'existence d'une ou plusieurs phases multiconstituantes et non pas fatalement de deux phases monoconstituantes. Cette hypothèse peut être considérée comme valable à la seule condition que la solubilité d'un constituant dans la phase qui est riche en l'autre constituant soit faible, ce qui n'est pas toujours le cas. Les lois d'état des corps purs, présentées en section 1.1, ne sont ainsi plus suffisantes pour modéliser la thermodynamique du stockage : il est désormais nécessaire de travailler avec des lois d'état de mélanges, dans lesquelles la composition, notée \vec{c} ou \vec{c} (respectivement composition massique ou molaire), fait partie des variables thermodynamiques primaires.

Synthèse

- Les diagrammes de phases permettent une représentation simple des domaines de stabilité des différentes phases thermodynamiques, en fonction des variables d'état primaires considérées. Dans le cas d'un corps pur à l'état fluide, il traduit le fait que celui-ci ne peut être que monophasique, sauf au niveau des conditions de saturation (ligne reliant le point triple au point critique, points dont les coordonnées thermodynamiques sont des constantes propres à chaque espèce) ;
- Le diagramme de phases de mélanges multiconstituants est plus complexe, car le nombre des variables primaires, définissant l'état thermodynamique est bien plus élevé. Ainsi, selon sa typologie et les conditions considérées, entre une et trois phases fluides peuvent coexister pour un mélange biconstituant.

Par la suite, on distinguera le mélange de la phase saumure (sous-section 1.2.3), mélange ternaire

constitué d'eau pure, de sel dissous et de fluide stocké solubilisé, de celui de la phase fluide stocké (sous-section 1.2.2), binaire limité au seul fluide stocké et à l'eau pure (on ne considère pas le transfert de masse de sel vers le fluide stocké). Ces deux mélanges, binaire et ternaire, pourront être traités par des équations d'état différentes, pour autant que celles-ci restent cohérentes entre elles. Il sera ainsi important de veiller à bien définir les constantes d'intégration de ces lois (voir en sous-section 1.1.2), afin de pouvoir traiter la question des transferts de masse.

1.2.2 Cas du mélange de la phase riche en fluide stocké

On considère deux espèces en présence dans cette phase : le fluide stocké (CO_2 , CH_4 ...), en supposant qu'il s'agissait initialement d'un corps pur, et l'eau supposée pure. D'après Dubacq et al. [2013], cette hypothèse reste valide pour un stockage de CO_2 en présence de saumure jusqu'à des températures de 300°C et des pressions très élevées dépassant 50 MPa . D'un point de vue de la gestion de la cavité, l'étude de ce mélange doit permettre de prendre en compte l'humidité du fluide stocké. Les modèles des équations d'état décrivant ces systèmes binaires sont les mêmes que ceux des corps purs, ceux-ci étant simplement adaptés pour prendre également en compte leur composition.

Les lois d'état du viriel vont adopter la même architecture pour les mélanges que pour les corps purs (voir l'Équation 1.8); cependant des lois de mélange sont fixées sur les différents coefficients globaux B_k : les valeurs de ces derniers vont ainsi dépendre de la composition, des coefficients du viriel spécifiques à chaque composé (dépendants de la température) et éventuellement de termes additionnels d'interaction (eux aussi dépendants de la température). C'est notamment le cas dans l'article [Duan et al., 1992c], qui calibre les lois de mélange des différents coefficients de l'équation de Benedict, Webb et Rubin pour des systèmes binaires $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ou $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, ou dans l'article [Hall and Iglesias-Silva, 1994] qui se focalise sur l'expression du second coefficient du viriel d'un système $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Les équations cubiques sont également fréquemment utilisées pour établir les lois d'état des mélanges. Elles ont en effet servi à l'élaboration des premiers diagrammes de phase des mélanges binaires, tels que présentés en sous-section 1.2.1. Les diagrammes de phase des systèmes binaires $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [Vinš et al., 2012] ont pu être retrouvés à partir de l'équation de Yokozeki [Yokozeki, 2003]. Les premières lois de mélange binaire ont été élaborées à partir de l'équation de van der Waals, en faisant aussi dépendre ses paramètres a et b de la composition (ici de la composition molaire \vec{x}). L'expression générale de ces deux derniers devient :

$$\begin{cases} a_{mel}(T, \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} (1 - K_{ij}) \\ b_{mel}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} (1 - L_{ij}) \end{cases} \quad (1.16)$$

où les paramètres a_{ij} et b_{ij} dépendent des paramètres a_i et b_i de chaque constituant i , et K_{ij} et L_{ij} sont des coefficients d'interaction binaire entre espèces. Il est fréquent dans la littérature de négliger les coefficients L_{ij} devant 1, ainsi que de poser $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$ et $b_{ij} = (b_i + b_j)/2$; en conséquence, l'expression des paramètres du mélange est généralement écrite :

$$\begin{cases} a_{mel}(T, \vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \\ b_{mel}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n x_i b_i \end{cases} \quad (1.17)$$

où il reste à déterminer une expression du coefficient K_{ij} . Plusieurs corrélations de ce coefficient sont proposées dans la littérature : elles le relient au facteur acentrique ω des différentes espèces i et j , auxquelles s'ajoutent, dans certains cas, des dépendances aux températures critiques de ces espèces et à la température [Valderrama et al., 1999], ou, dans d'autres cas, aux volumes molaires critiques (exemple Nishiumi et al. [1988] proposant une corrélation sur K_{ij} , notamment valable pour des mélanges de CO_2 régis par la loi de Peng-Robinson).

Les équations issues de la thermodynamique statistique sont également très fréquemment employées pour caractériser les mélanges, dans la mesure où elles permettent de prendre en compte les différentes interactions entre les différentes molécules. Il existe ainsi des équations d'état développées à partir des modèles SAFT et PC SAFT (exemple avec le système binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Diamantonis and Economou, 2012]), ou bien avec les modèles de type CPA (par exemple pour le système binaire

CH₄–H₂O en utilisant l'équation de Peng-Robinson [Wu and Prausnitz, 1998] ou avec l'équation de Soave-Redlich-Kwong [Oliveira et al., 2007], ou pour le système binaire CO₂–H₂O avec cette dernière équation cubique [Tsvintzelis et al., 2011]).

Les lois d'état multiparamétriques sont également susceptibles d'être utilisées pour les lois de mélange de certains fluides, et en particulier les lois d'état du GERG [Kunz and Wagner, 2012]. Cette faculté de décrire le comportement thermodynamique de nombreuses espèces, aussi bien en tant que corps purs ou en mélange, selon la même architecture, est la grande force de ce type d'équations d'état. Ces dernières, comme pour les corps purs, décomposent le potentiel thermodynamique du mélange en une partie idéale représentative du comportement en mélange idéal $\bar{\phi}$ et une partie résiduelle pour la déviation à l'idéalité $\tilde{\phi}$, de sorte que :

$$\begin{aligned}\bar{\phi}(\nu, T, \vec{x}) &= \sum_k x_k (\bar{\phi}_k(\nu, T) + \ln(x_k)) \\ \tilde{\phi}(\delta, \tau, \vec{x}) &= \sum_k x_k \tilde{\phi}_k(\delta(\vec{x}), \tau(\vec{x})) + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=k+1}^n x_k x_l F_{kl} \tilde{\phi}_{kl}(\delta(\vec{x}), \tau(\vec{x})) \\ \delta &= \nu_r(\vec{x})/\nu \\ \tau &= T_r(\vec{x})/T\end{aligned}\quad (1.18)$$

où \vec{x} correspond au vecteur des concentrations molaires x_i de chacun des n constituant du mélange. Les expressions de $\bar{\phi}_k$ et $\tilde{\phi}_k$ correspondent à celles du potentiel thermodynamique du corps pur k , telles qu'exprimées dans les équations 1.13 et 1.14 respectivement. En revanche, les variables réduites δ et τ , utilisées dans la partie résiduelle, ne sont pas les mêmes que pour un corps pur simple : les fonctions réduites ν_r et T_r les définissant dépendent des coordonnées critiques des différents corps purs ($\nu_k^c = 1/\rho_k^c, T_k^c$) et de la concentration de ceux-ci, mais sont également pondérées par des coefficients de mélange ($\beta^\nu, \gamma^\nu, \beta^T$ et γ^T) spécifiques à chaque système binaire du mélange :

$$\begin{aligned}\nu_r(\vec{x}) &= \sum_k x_k^2 \nu_k^c + (1/4) \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^n x_k x_l \beta_{kl}^\nu \gamma_{kl}^\nu ((\nu_k^c)^{1/3} + (\nu_l^c)^{1/3})^3 \frac{x_i + x_j}{(\beta_{kl}^\nu)^2 x_k + x_l} \\ T_r(\vec{x}) &= \sum_k x_k^2 T_k^c + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^n x_k x_l \beta_{kl}^T \gamma_{kl}^T \sqrt{T_k^c T_l^c} \frac{x_i + x_j}{(\beta_{kl}^T)^2 x_k + x_l}\end{aligned}\quad (1.19)$$

De la même façon, le potentiel thermodynamique résiduel du mélange $\tilde{\phi}_{kl}$, ainsi que ses facteurs de pondération associés F_{kl} , ajoutent des termes à ajuster pour chaque système binaire du mélange. Si les valeurs des facteurs $\beta_{kl}^\nu, \gamma_{kl}^\nu, \beta_{kl}^T$ et γ_{kl}^T des paramètres réduits sont estimées pour de nombreux systèmes binaires, seule une quinzaine d'entre eux disposent d'un ajustement des paramètres du terme $\tilde{\phi}_{kl}$, tandis que le facteur F_{kl} n'a été calibré que pour 7 de ceux-ci [Kunz and Wagner, 2012]. H₂O ne fait partie d'aucun mélange binaire parmi cette quinzaine. Malgré tout, la précision des ajustements pour les mélanges binaires sans tenir compte du potentiel thermodynamique résiduel du mélange reste considérée comme intéressante.

Synthèse

- On peut adopter les mêmes familles de lois d'état que pour les corps purs pour décrire le comportement de mélanges ; toutefois, celles-ci s'accompagnent de règles de mélange, qui sont, le plus souvent, établies empiriquement ;
- Les lois cubiques et CPA adaptées aux mélanges font partie des équations les plus utilisées dans la littérature, pour les mêmes raisons de simplicité que pour les corps purs ;
- La loi d'état multiparamétrique du GERG est, elle aussi, adaptable pour décrire le comportement de mélanges, mais son ajustement complet n'a encore été réalisé que sur quelques rares mélanges binaires.

1.2.3 Cas du mélange de la phase saumure

La présence de sel à une concentration proche de la saturation modifie significativement le comportement thermodynamique de la saumure par rapport à l'eau pure, car les interactions entre particules dans la saumure sont perturbées par la présence des ions qui la composent. Ces derniers sont soumis à des forces électrostatiques, du fait de leur charge ionique (interaction à longue distance) et d'autres de moindre portée et de diverses natures (chimiques conduisant à des phénomènes d'association, structurales, physiques...) [Wang et al., 2002].

Dans la littérature, quelques lois d'état de saumure chargée en gaz dissous ont été développées. Certaines sont basées sur les équations d'état cubiques adaptées à un mélange et développées pour prendre en compte les interactions ioniques. C'est le cas notamment de l'équation de Soreide-Whitson, basée sur l'équation d'état cubique de Peng-Robinson [Søreide and Whitson, 1992], ou celle proposée par Li et al. [2001] à partir de l'équation de Soave-Redlich-Kwong. Dans cette équation, la salinité joue un rôle dans l'expression du paramètre K_{ij} (Équation 1.17), qui ne dépend dès lors plus uniquement de la forme de la molécule (à travers par exemple le facteur acentrique ω) et de la température. Dans [Søreide and Whitson, 1992], la corrélation de ce paramètre a été ajustée pour des mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CH}_4$. Néanmoins, vu que les types d'interaction pris en compte dans les équations cubiques sont généralement en nombre insuffisant et encore assez peu représentatifs de ceux rencontrés dans ce système, les solutions électrolytiques ne peuvent être décrites de façon satisfaisante par cette famille d'équation d'état (voir le tableau 4.5 de Brignole and Pereda [2013]).

Les équations basées sur la thermodynamique statistique ont, quant à elles, toute leur place dans la description du comportement de solutions électrolytiques comme peut l'être la saumure. En effet, outre les interactions communes entre segments et chaînes et les éventuelles interactions d'association, ces équations peuvent tenir compte des interactions électrostatiques qui régissent le comportement des ions [Brignole and Pereda, 2013]. C'est ainsi que des modèles CPA permettent de décrire le comportement de systèmes ternaires $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CH}_4$ (exemple le modèle de Wu and Prausnitz [1998], partant de l'équation cubique de Peng-Robinson) ou $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ (à partir de la même équation cubique [Chabab et al., 2019] ou en se basant sur l'équation cubique de Soave-Redlich-Kwong [Carvalho et al., 2015]). De la même façon, des modèles de type SAFT (par exemple pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ [Ji et al., 2005]) ou PC-SAFT (pour le même mélange [Duan et al., 1995]) ont pu être élaborés pour différents mélanges ternaires. Dans chacun de ces modèles, au moins une source d'énergie libre résiduelle, liée au comportement ionique, est ajoutée à celles existantes pour un corps pur (présentées en p. 20).

On peut également poser la loi d'état de ce mélange à partir de l'expression de son potentiel thermodynamique. Il serait, dans un premier temps, possible de construire une loi d'état suivant la façon présentée en sous-section 1.1.2, pour une (ou plusieurs) composition(s) déterminée(s) du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$. Pour cela, il faudrait disposer de données expérimentales de masse volumique et de capacité calorifique en fonction de la pression et la température à une salinité et une concentration en gaz dissous donnée. Néanmoins, si la littérature peut fournir des lois d'évolution de la masse volumique en fonction de ces paramètres (exemple avec le CO_2 [Duan et al., 2008; Yan et al., 2011]), les données relatives aux capacités calorifiques sont inexistantes pour le mélange ternaire. Seul le travail de Koschel et al. [2006] fournit des données d'enthalpie de mélange pour le système ternaire, dans le but d'en déduire la solubilité du CO_2 , mais il est limité à une concentration massique de sel dissous d'environ 15 % (soit bien loin notamment de la salinité d'une saumure en cavité) et aux seules températures 323,15 K et 373,15 K. Par ailleurs, si on cherche à calculer les solubilités mutuelles du fluide stocké et de la saumure quelles que soient les conditions thermodynamiques, il est important de prendre la composition de la saumure comme une variable primaire et non de se focaliser sur quelques mélanges de composition fixe, à partir desquels on devrait effectuer des interpolations.

Les modèles qui paraissent les plus appropriés pour établir la loi d'état du mélange fluide-saumure sont ceux basés sur l'étude de l'enthalpie libre d'excès et l'activité des différents constituants de celui-ci [Dubacq et al., 2013; Evans and Powell, 2006; Feistel and Marion, 2007; Springer et al., 2012]. Ces travaux formulent une expression des potentiels chimiques de chacun d'eux à partir

des variables primaires (pression, température, composition) et proposent des calibrations de leurs modèles. Ces potentiels chimiques individuels peuvent ensuite être aisément reliés au potentiel thermodynamique global du mélange grâce à la relation d'Euler.

Définitions et notations

Avant de présenter la formulation de l'activité de chaque constituant, il est nécessaire de rappeler ou préciser les définitions et notations qui suivent. On se base sur une solution électrolytique composée du cation C , de l'anion A et de l'élément électriquement neutre N . On suppose que les ions proviennent d'un sel $s(AC)$ qui s'est dissous selon la réaction : $AC \rightarrow \tau_a A^{z_a} + \tau_c C^{z_c}$. Quand n_s moles de sel se dissolvent, on trouve dans la solution $n_a = \tau_a n_s$ moles d'anion et $n_c = \tau_c n_s$ moles de cation. On désigne par z_k la charge électrique et par \mathcal{M}_k la masse de chaque composant k de la solution électrolytique. On note, par ailleurs, M_k la masse molaire de k . D'après le principe d'électronutralité de la solution, les coefficients stœchiométriques τ_k doivent respecter l'équation :

$$z_a \tau_a + z_c \tau_c = 0 \quad (1.20)$$

On définit la concentration molaire de chaque élément k par : $x_k = n_k/\mathcal{N}$ avec \mathcal{N} correspondant au nombre de moles total ($\mathcal{N} = n_w + n_a + n_c + n_n$). Il en découle $\sum_k x_k = 1$ et on note \vec{x} le vecteur de la composition molaire du mélange ($\vec{x} = [x_a, x_c, x_n]$). La concentration massique de l'élément i s'exprime : $c_k = \mathcal{M}_k/\mathcal{M} = n_k M_k/\mathcal{M}$ où $\mathcal{M} = \sum_k \mathcal{M}_k$ désigne la masse totale de la solution.

On sépare dorénavant le solvant (H_2O liquide), que l'on note avec l'indice w , des autres espèces qui y sont dissoutes (anion, cation et élément neutre), désignées génériquement à travers l'indice i . On définit la molalité de ces dernières comme la fraction de son nombre de moles par rapport à la masse de solvant ($m_i = n_i/\mathcal{M}_w$). On peut ainsi exprimer la molalité de chaque élément en fonction de sa concentration molaire : $m_i = x_i/(x_w \mathcal{M}_w)$; la molalité totale des solutés m correspond à la somme des molalités de chaque espèce dissoute $m = m_a + m_c + m_n$, de même que leur quantité de matière totale $n = n_a + n_c + n_n = m \mathcal{M}_w$. Enfin, on définit la force ionique de la solution $I = (m_a z_a^2 + m_c z_c^2)/2$.

Expression du potentiel chimique

Dans une solution quelconque, le potentiel chimique molaire $\underline{\mu}_k$ de l'un de ses constituants k est défini par la relation :

$$\underline{\mu}_k(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_k^{ref}(p, T) + RT \ln(a_k) \quad (1.21)$$

dans laquelle $\underline{\mu}_k^{ref}$ est le potentiel chimique molaire dans un état de référence choisi arbitrairement et $a_k = a_k(p, T, \vec{x})$ est une fonction dite d'activité du constituant k dans la solution [Zemaitis Jr. et al., 1986; Fer, 1970]. L'état de référence du constituant k étant fixé arbitrairement, on peut le définir, par convention, comme étant le fluide pris pur : $\underline{\mu}_k^{ref}(p, T) = \underline{\mu}_k^0(p, T)$. L'activité représente l'écart de potentiel chimique entre l'état de référence et l'état considéré, lié à la composition et à l'idéalité du mélange.

Un mélange idéal est un mélange, dans lequel l'énergie d'interaction entre deux molécules A et B correspond à la moyenne des énergies d'interaction liant chacune des deux molécules avec une autre qui leur est identique (A et A d'un côté, et B et B de l'autre) [Privat et al., 2016]. En pratique, un mélange est considéré comme idéal dans deux cas de figure : si les constituants du mélange sont très similaires et tous soumis aux mêmes interactions, ou si l'un des constituants est très largement majoritaire (prépondérance de l'interaction entre ses propres molécules par rapport à toutes les autres interactions possibles). Dans de telles solutions, et en prenant $\underline{\mu}_k^{ref}(p, T) = \underline{\mu}_k^0(p, T)$, l'activité correspond à la concentration molaire du constituant : $a_k^{idx}(p, T, \vec{x}) = x_k$ [Fer, 1970]. On a, en particulier, $\lim_{x_k \rightarrow 1} a_k = x_k$ (prépondérance du constituant k), et, dès lors, on retrouve le potentiel chimique du constituant pris à l'état pur : $\lim_{x_k \rightarrow 1} \underline{\mu}_k = \underline{\mu}_k^0$.

On appelle coefficient d'activité γ_k^x du constituant k le rapport a_k/a_k^{idx} , de sorte que :

$$\gamma_k^x(p, T, \vec{x}) = a_k(p, T, \vec{x})/x_k \quad \Rightarrow \quad \underline{\mu}_k(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_k^0(p, T) + RT \ln(\gamma_k^x x_k) \quad (1.22)$$

Le coefficient d'activité quantifie ainsi l'écart entre un mélange réel et un mélange idéal sous les mêmes conditions thermodynamiques. Il respecte donc la propriété : $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k^x = 1$.

Cependant, si la convention adoptée jusqu'ici (dite symétrique) peut très bien s'appliquer sur le solvant d'un mélange aqueux, elle n'est pas représentative pour décrire le comportement de ses différents solutés i . En effet, ceux-ci, sous les mêmes conditions de pression et de température considérées, se trouvent fréquemment sous un autre état physique (solide ou gazeux) et ne peuvent se dissoudre dans le mélange que jusqu'à une certaine concentration (la concentration de saturation $x_i^{sat} < 1$). La saturation marque donc la rupture de continuité physique lorsque x_i tend vers 1, obligeant à définir un autre état de référence (convention qualifiée de dissymétrique). Celui-ci est pris en considérant une solution fictive, supposée idéale, de concentration finie (on prend généralement $x_i = 1$). Cet état standard, pris dans les mêmes conditions de pression et de température que la solution considérée, n'est donc pas le mélange à dilution infinie dans le solvant (solution idéale), mais une solution de concentration donnée en soluté i , dont le potentiel chimique est extrapolé à partir d'une solution fictive dans laquelle cette espèce est infiniment diluée [Prausnitz et al., 1998]. On peut alors conserver les mêmes écritures du potentiel chimique que pour le solvant : $\underline{\mu}_i(p, T, \vec{x}) = \underline{\mu}_i^0(p, T) + RT \ln(a_i)$ avec $a_i = \gamma_i^x x_i$, mais l'activité des solutés doit désormais respecter la propriété $\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i = x_i$ [Majer et al., 2004].

Les potentiels chimiques des différentes espèces constituant le mélange s'écrivent ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Solutés } (i = \{a, c, n\}) : \quad & \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma_i^x = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^x = 1 \\ \text{Solvant} : \quad & \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma_w^x = 1 \\ & x_w = 1 - (x_a + x_c + x_n) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Toutefois, les potentiels chimiques des solutés sont rarement exprimés en fonction de leur concentration molaire ; on leur préfère fréquemment la molalité m_i . Les potentiels chimiques des solutés peuvent ainsi être transformés pour s'écrire :

$$\underline{\mu}_i(p, T, m_a, m_c, m_n) = \underline{\mu}_i^r(p, T) + RT \ln(\gamma_i^m m_i / m_0) \quad (1.24)$$

où le potentiel chimique de référence $\underline{\mu}_i^r$ du constituant i correspond au potentiel chimique de ce dernier à molalité de référence m_0 (généralement égale à 1) dans une solution considérée comme idéale ($\underline{\mu}_i^r = \underline{\mu}_i^0 + RT \ln(m_0 M_w)$) et le coefficient d'activité γ_i^m est donné par la relation $\gamma_i^m = \gamma_i^x x_w$. Dans le cas d'une solution infiniment diluée ($x_w \rightarrow 1 \Rightarrow m_i \rightarrow 0$), donc idéale, la propriété sur le coefficient d'activité est toujours valable : $\gamma_i^m \rightarrow 1$, tandis que l'activité d'une solution idéale s'exprime désormais $a_i^{idm} = m_i / m_0$. Pour le solvant, l'expression du potentiel thermodynamique est indépendante de l'unité adoptée pour exprimer la teneur des ions dans la solution.

Par la suite, les termes liés à l'activité de H₂O sont définis à partir de sa concentration molaire (on note $\gamma_w = \gamma_w^x$ et $a_w^{id} = a_w^{idx}$), tandis que ceux relatifs à l'activité des autres constituants du mélange sont exprimés à partir de la molalité ($\gamma_i = \gamma_i^m$ et $a_i^{id} = a_i^{idm}$). On a ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Solvant} : \quad & \underline{\mu}_w(p, T, x_a, x_c, x_n) = \underline{\mu}_w^0(p, T) + RT \ln(\gamma_w x_w) \\ \text{Solutés} : \quad & \underline{\mu}_i(p, T, m_a, m_c, m_n) = \underline{\mu}_i^r(p, T) + RT \ln(\gamma_i m_i / m_0) \end{aligned} \quad (1.25)$$

Potentiel thermodynamique du mélange

À partir des expressions du potentiel chimique des différents constituants du mélange présentées en Équation 1.25, et d'après la relation d'Euler (voir le Tableau A.1), on peut exprimer l'enthalpie libre de la solution :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w + n_a \underline{\mu}_a + n_c \underline{\mu}_c + n_n \underline{\mu}_n \\ &= n_w \left(\underline{\mu}_w^0 + RT \ln(a_w) \right) + \sum_{i=\{a,c,n\}} n_i \left(\underline{\mu}_i^r + RT \ln(a_i) \right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Cette expression peut être simplifiée si l'on se place dans le cas d'une solution idéale :

$$\mathcal{G}^{id}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) = \lim_{n_i \rightarrow 0} \mathcal{G} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_w RT \ln(x_w) + \sum_i n_i \left(\underline{\mu}_i^r + RT \ln(m_i/m_0) \right)$$

On peut ainsi faire apparaître l'enthalpie libre d'excès \mathcal{G}^{ex} , correspondant à l'écart entre enthalpies libres réelle et idéale :

$$\mathcal{G}^{ex}(p, T, n_w, n_a, n_c, n_n) = \mathcal{G} - \mathcal{G}^{id} = RT \sum_{k=\{w,a,c,n\}} n_k \ln(a_k/a_k^{id}) = RT \sum_k n_k \ln(\gamma_k) \quad (1.27)$$

qui doit vérifier $\lim_{x_w \rightarrow 1} \mathcal{G}^{ex} = 0$.

Or, les quantités de matière des ions n_a et n_c ne sont pas indépendantes, car soumises à la loi de l'électronégativité (Équation 1.20). Le fait qu'elles soient proportionnelles à la quantité de matière du sel n_s permet de réduire le nombre de variables primaires du système, mais implique d'introduire un potentiel chimique moyen du sel (noté avec l'indice s) :

$$n_s \underline{\mu}_s = n_a \underline{\mu}_a + n_c \underline{\mu}_c = n_s (\tau_a \underline{\mu}_a + \tau_c \underline{\mu}_c)$$

En développant cette expression et en posant $\tau = \tau_a + \tau_c$, on aboutit à :

$$\underline{\mu}_s = \underline{\mu}_s^r + \tau RT \ln(a_s) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \underline{\mu}_s^r = \tau_a \underline{\mu}_a^r + \tau_c \underline{\mu}_c^r + \tau RT \ln(\tau_a^{\tau_a/\tau} \tau_c^{\tau_c/\tau}) \\ a_s = \gamma_s (m_s/m_0)^\tau = \gamma_s a_s^{id} \\ \gamma_s = \gamma_a^{\tau_a} \gamma_c^{\tau_c} \end{cases} \quad (1.28)$$

On peut vérifier que l'englobement des ions dans une unique espèce s ne modifie en rien la propriété de la solution idéale : $\gamma_s \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 1$. L'enthalpie libre de la solution devient ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_s, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(a_w) + n_s \ln(\gamma_s (m_s/m_0)^\tau) + n_n \ln(\gamma_n m_n/m_0) \right) \\ &\Rightarrow \begin{cases} \mathcal{G}^{id} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(x_w) + n_s \tau \ln(m_s/m_0) + n_n \ln(m_n/m_0) \right) \\ \mathcal{G}^{ex} = RT \left(n_w \ln(\gamma_w) + n_s \ln(\gamma_s) + n_n \ln(\gamma_n) \right) \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 0 \end{cases} \end{aligned}$$

On cherche à se séparer du terme a_w^{id} , et ne conserver que des variables uniquement dépendantes des quantités de matière des solutés. On peut poser, sachant que $m = \sum_i m_i = \tau m_s + m_n$:

$$\begin{aligned} x_w = n_w/n &= \frac{n_w}{n_w + \tau m_s n_w M_w + m_n n_w M_w} = \frac{1}{1 + m M_w} \\ \Rightarrow n_w RT \ln(x_w) &= -n_w RT m M_w \frac{\ln(1 + m M_w)}{m M_w} = -(\tau n_s + n_n) RT \frac{\ln(1 + m M_w)}{m M_w} \xrightarrow{m \rightarrow 0} -(\tau n_s + n_n) RT \end{aligned}$$

Dès lors, l'expression finale du potentiel thermodynamique de la solution peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(p, T, n_w, n_s, n_n) &= n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_w \ln(\gamma_w) - (\tau n_s + n_n) \ln(1 + m M_w)/(m M_w) \right. \\ &\quad \left. + n_s \ln(\gamma_s (m_s/m_0)^\tau) + n_n \ln(\gamma_n m_n/m_0) \right) \\ &\Rightarrow \begin{cases} \mathcal{G}^{id} = n_w \underline{\mu}_w^0 + n_s \underline{\mu}_s^r + n_n \underline{\mu}_n^r + RT \left(n_s \tau (\ln(m_s/m_0) - 1) + n_n (\ln(m_n/m_0) - 1) \right) \\ \mathcal{G}^{ex}/RT = n_w \ln(\gamma_w) + n_s \ln(\gamma_s) + n_n \ln(\gamma_n) + (\tau n_s + n_n) \left(1 - \ln(1 + m M_w)/(m M_w) \right) \xrightarrow{x_w \rightarrow 1} 0 \end{cases} \quad (1.29) \end{aligned}$$

Enthalpie libre d'excès et coefficient osmotique

Pour pouvoir caractériser le potentiel thermodynamique de la solution, on doit s'intéresser à ses différentielles partielles selon la composition. On a ainsi :

$$d\mathcal{G} = d\mathcal{G}^{id} + d\mathcal{G}^{ex} = n_w d\underline{\mu}_w + n_s d\underline{\mu}_s + n_n d\underline{\mu}_n + \underline{\mu}_w dn_w + \underline{\mu}_s dn_s + \underline{\mu}_n dn_n$$

matérialisant l'interaction de courte portée, calculée à partir du modèle UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical* [Abrams and Prausnitz, 1975]).

D'autres travaux [Harvie and Weare, 1980; Pitzer et al., 1984; Feistel and Marion, 2007; Akinfiev and Diamond, 2010] privilégient la formulation de Pitzer, qui introduit des fonctions empiriques d'interactions de courte distance entre 2 et entre 3 molécules. En suivant la formulation globale du modèle de Pitzer, l'expression de l'enthalpie libre d'excès peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{G}^{ex}/(RT\mathcal{M}_w) = \mathcal{G}^{ex,DH}/(RT\mathcal{M}_w) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} \quad (1.33)$$

dans laquelle i , j et k représentent toutes les espèces chimiques dissoutes autres que l'eau (anions, cations et éléments neutres). Les deux termes représentant les interactions de courte portée entre espèces en présence sont contenus dans les matrices λ_{ij} et Λ_{ijk} , que l'on suppose symétriques ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$). Ces deux termes dépendent de la pression et de la température, mais ceux de λ_{ij} sont également liés à la force ionique I [Pitzer, 1973].

Coefficients d'activité suivant le modèle de Pitzer

À partir de l'expression de Pitzer de l'enthalpie libre d'excès de la solution électrolytique (Équation 1.33), on peut accéder aux expressions des coefficients d'activité γ_i et du coefficient osmotique ϕ par l'intermédiaire des formules d'identification de l'Équation 1.32.

Dans le cas de l'eau pure, l'expression du coefficient osmotique selon le modèle de Pitzer devient :

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= -1/(mM_w RT) \partial_{n_w} \mathcal{G}^{ex} = -n_w/(RT(\tau n_s + n_n)) \partial_{n_w} \mathcal{G}^{ex} \\ &= \left(2If^\varphi + \sum_i \sum_j (\lambda_{ij} + I \partial_I \lambda_{ij}(I)) m_i m_j + 2 \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right) / \sum_i m_i \quad (1.34) \\ &\text{avec : } f^\varphi = -A\sqrt{I}/(1 + b_0\sqrt{I}) \end{aligned}$$

où les indices i , j et k désignent les solutés. Cette expression peut être développée dans le cas d'un mélange H₂O–NaCl–CO₂, mais doit, dans un premier temps, décomposer le sel en ses deux ions et non le traiter comme un ensemble. L'expression du coefficient osmotique devient :

$$\begin{aligned} (\tau m_s + m_n)(\phi - 1) &= 2If^\varphi + m_n^2 \lambda_{nn} + m_s^2 (\tau_a^2 \lambda_{aa} + \tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 I \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 I \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c \lambda_{ac} + 2\tau_a \tau_c I \partial_I \lambda_{ac}) \\ &\quad + 2m_s m_n (\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + \tau_a I \partial_I \lambda_{an} + \tau_c I \partial_I \lambda_{cn}) \\ &\quad + 2m_n^3 \Lambda_{nnn} + 2m_s^3 (\tau_a^3 \Lambda_{aaa} + \tau_c^3 \Lambda_{ccc} + 3\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + 3\tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) \\ &\quad + 6m_n^2 m_s (\tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn}) + 6m_s^2 m_n (\tau_a^2 \Lambda_{aan} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn} + 2\tau_a \tau_c \Lambda_{acn}) \end{aligned}$$

Le regroupement des différents termes pour faire apparaître un comportement global du sel permet d'introduire des paramètres facilitant la lecture de cette expression. On suit ici les notations proposées par Akinfiev and Diamond [2010] :

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= \frac{2If^\varphi + m_n^2 \lambda_{nn} + 2m_n^3 \Lambda_{nnn} + 2m_s^2 B_s^\varphi + 2m_s^3 C_s^\varphi + 2\tau m_s m_n B_{ns}^\varphi + 6m_s^2 m_n C_{nss} + 6m_n^2 m_s C_{nns}}{\tau m_s + m_n} \\ \text{avec : } &\begin{cases} 2B_s^\varphi = \tau_a^2 \lambda_{aa} + \tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 I \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 I \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c (\lambda_{ac} + I \partial_I \lambda_{ac}) \\ \tau B_{ns}^\varphi = \tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + I (\tau_a \partial_I \lambda_{an} + \tau_c \partial_I \lambda_{cn}) \\ C_s^\varphi = 3(\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + \tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) \\ C_{nns} = \tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn} \\ C_{nss} = \tau_a^2 \Lambda_{aan} + 2\tau_a \tau_c \Lambda_{acn} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn} \end{cases} \quad (1.35) \end{aligned}$$

On a ici repris l'hypothèse de Pitzer [1991] consistant à négliger les termes Λ_{aaa} et Λ_{ccc} : du fait de la répulsion exercée par leur charge électrique, on peut supposer que 3 cations ou 3 anions sont séparés par une distance trop importante pour que leurs interactions ternaires de courte distance puissent jouer un rôle significatif.

Dans le cas de l'élément neutre (de charge ionique nulle), il n'y a pas d'interactions électrostatiques, d'où l'absence de la contribution de Debye-Hückel. Celui-ci n'est donc soumis qu'à des interactions de courte distance. Ainsi l'expression de son potentiel d'activité chimique se réduit à :

$$\ln(\gamma_n) = \partial_{n_n} \mathcal{G}^{ex} / RT = 2m_n \lambda_{nn} + 2m_s(\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn}) + 3m_n^2 \Lambda_{nnn} \\ + 6m_s(m_n \tau_a \Lambda_{ann} + m_n \tau_c \Lambda_{cnn} + m_s \tau_a \tau_c \Lambda_{acn}) + 3m_s^2(\tau_a^2 \Lambda_{aan} + \tau_c^2 \Lambda_{ccn})$$

En combinant les termes, on peut aboutir à l'expression :

$$\ln(\gamma_n) = 2m_n \lambda_{nn} + 3m_n^2 \Lambda_{nnn} + 2m_s B_{ns} + 3m_s^2 C_{nss} + 6m_s m_n C_{nns} \quad (1.36) \\ \text{avec : } B_{ns} = \tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn}$$

Enfin, dans le cas du sel, le coefficient d'activité des différents ions s'exprime de la façon suivante (où $i = \{a, c\}$ et $j = \{a, c\} \neq i$) :

$$\ln(\gamma_i) = \partial_{n_i} \mathcal{G}^{ex} / RT = z_i^2 f^\gamma + 2(\lambda_{in} m_n + \lambda_{ij} m_j + \lambda_{ii} m_i) \\ + z_i^2 \left(m_i^2 \partial_I \lambda_{ii} + m_j^2 \partial_I \lambda_{jj} + 2m_i m_j \partial_I \lambda_{ij} + 2m_n (m_j \partial_I \lambda_{nj} + m_i \partial_I \lambda_{ni}) \right) / 2 \\ + 3 \left(\Lambda_{ijj} m_j^2 + \Lambda_{inn} m_n^2 + 2(m_i m_j \Lambda_{iji} + m_i m_n \Lambda_{ini} + m_j m_n \Lambda_{ijn}) \right) \\ \text{avec : } f^\gamma = -A \left(\sqrt{I} / (1 + b_0 \sqrt{I}) + (2/b_0) \ln(1 + b_0 \sqrt{I}) \right)$$

où l'on a négligé le terme Λ_{iii} , en accord avec l'hypothèse adoptée précédemment. On peut ainsi en déduire le coefficient d'activité global du sel :

$$\ln(\gamma_s) = \ln(\gamma_a^{\tau_a} \gamma_c^{\tau_c}) = \tau_a \ln(\gamma_a) + \tau_c \ln(\gamma_c) \\ = (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) f^\gamma + 2(\tau_c m_c \lambda_{cc} + \tau_a m_a \lambda_{aa} + (\tau_c m_a + \tau_a m_c) \lambda_{ac}) \\ + (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) (m_a^2 \partial_I \lambda_{aa} + m_c^2 \partial_I \lambda_{cc} + 2m_a m_c \partial_I \lambda_{ac}) / 2 \\ + 3 \left(m_a^2 \tau_c \Lambda_{caa} + m_c^2 \tau_a \Lambda_{acc} + 2m_a m_c (\tau_a \Lambda_{aca} + \tau_c \Lambda_{cac}) \right) \\ + 2m_n \left(\tau_a \lambda_{an} + \tau_c \lambda_{cn} + (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) (m_c \partial_I \lambda_{nc} + m_a \partial_I \lambda_{na}) / 2 \right) + 3m_n^2 (\tau_a \Lambda_{ann} + \tau_c \Lambda_{cnn}) \\ + 6m_n \left(\tau_a (m_a \Lambda_{ana} + m_c \Lambda_{acn}) + \tau_c (m_a \Lambda_{cna} + m_c \Lambda_{ccn}) \right)$$

Cette équation peut être réduite avec les notations de Akinfiev and Diamond [2010], de sorte que l'on obtient :

$$\ln(\gamma_s) = (\tau_a z_a^2 + \tau_c z_c^2) f^\gamma + \tau (m_s B_s^\gamma + m_s^2 C_s^\gamma + 2m_n B_{ns}^\varphi) + 3m_n^2 C_{nms} + 6m_s m_n C_{nss} \\ \text{avec : } \begin{cases} \tau B_s^\gamma = 2(\tau_c^2 \lambda_{cc} + \tau_a^2 \lambda_{aa} + (\tau_c^2 + \tau_a^2) \lambda_{ac}) + I(\tau_a^2 \partial_I \lambda_{aa} + \tau_c^2 \partial_I \lambda_{cc} + 2\tau_a \tau_c \partial_I \lambda_{ac}) \\ \tau C_s^\gamma = 9(\tau_a^2 \tau_c \Lambda_{aac} + \tau_c^2 \tau_a \Lambda_{acc}) = 3C_s^\varphi \end{cases} \quad (1.37)$$

Les différents termes B et C utilisés permettent de mettre en évidence l'influence qu'exerce le CO_2 dissous sur le comportement global de la saumure et ainsi, de pouvoir comparer les coefficients d'activité de la saumure fraîche avec ceux de la saumure chargée en CO_2 , dans les mêmes conditions de pression et de température. La littérature offre de nombreuses calibrations de cette loi d'état pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ [Rogers and Pitzer, 1982; Archer, 1992; Diamond and Akinfiev, 2003], mais seul l'article de Akinfiev and Diamond [2010] étend ces ajustements au système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$.

Synthèse

- La saumure est un fluide pour lequel il est difficile d'établir une loi d'état, en raison de la présence d'électrolytes qui y baignent ;
- Pour définir le potentiel thermodynamique de solutions électrolytiques, on peut se baser sur des modèles d'interactions spécifiques. Ces derniers expriment le potentiel thermodynamique d'excès du mélange, ce qui permet d'accéder aux coefficients d'activité des différents solutés et au coefficient osmotique du solvant, utilisés pour ajuster la loi d'état. Le potentiel thermodynamique de la solution idéale est, quant à lui, défini à partir d'un état de référence associé à chaque produit : dans le cas du solvant, il s'agit du produit pris pur, tandis que, dans le cas des solutés, il s'agit d'un état fictif, extrapolé à une concentration finie d'une solution binaire solvant–soluté infiniment diluée. La connaissance de ces deux parties du potentiel thermodynamique permet ainsi, aux constantes d'intégration près, de connaître l'équation d'état du mélange ;
- Le modèle de Pitzer sert généralement de base pour établir la loi d'état. Il considère une interaction électrostatique de longue portée et des interactions de courte portée entre les différentes espèces du mélange.

1.3 Lois d'état appliquées sur les fluides en présence dans une cavité saline

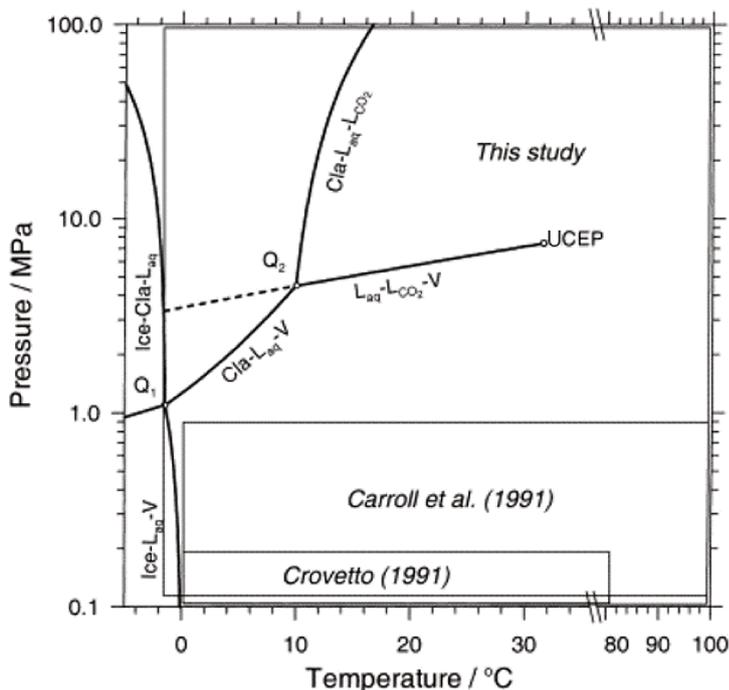
Les lois d'état présentées tout au long des deux sections précédentes doivent permettre de retrouver, dans les mêmes conditions thermodynamiques, des propriétés thermodynamiques semblables d'un fluide, à divers degrés de précision, selon leur complexité et leur domaine de validité. La pertinence du choix de l'une ou l'autre va dépendre du contexte justifiant son emploi.

Pour une modélisation dans un contexte de cavité saline, on considère une cavité située à environ 800 m de profondeur. À une telle profondeur, on peut s'attendre à ce que les conditions thermodynamiques de stockage soient globalement comprises entre 5 et 15 MPa en termes de pression et 0 et 80 °C en termes de température. Néanmoins, le comportement thermodynamique du stockage dépend de la nature du fluide stocké. Aussi, on restreint, par la suite, le phénomène de transfert de masse du fluide stocké avec la phase saumure au seul CO_2 , en raison de sa solubilité en saumure importante au regard de celle des autres fluides analysés dans cette thèse (CH_4 , O_2 et H_2) : la phase du fluide stocké est considérée comme pure pour tout fluide autre que le CO_2 et la phase saumure correspond au mélange H_2O – NaCl (on qualifiera cette saumure de fraîche) ; dans le cas d'un stockage de CO_2 , il faut considérer les mélanges CO_2 – H_2O (phase humide riche en CO_2) et H_2O – NaCl – CO_2 (saumure chargée en CO_2). On commence par présenter les différents liens, pouvant être établis et employés dans la littérature, entre les équations d'état des mélanges et les méthodes de calcul de solubilité du CO_2 en saumure (sous-section 1.3.1) ; puis on sélectionne les équations d'état les plus appropriées pour caractériser les différentes phases du stockage, selon les fluides considérés (sous-section 1.3.2) ; enfin, des comparaisons des comportements thermodynamiques des différents fluides du stockage sont effectuées : tout d'abord en s'intéressant aux propriétés de chacun d'eux pris isolément, c'est-à-dire sans prendre en considération la présence concomitante de l'autre phase (sous-section 1.4.1), puis en comparant les solubilités de certains d'entre eux dans la saumure et les propriétés de celle-ci avec ou sans gaz dissous (sous-section 1.4.2).

1.3.1 Le transfert de masse du CO_2 dans une saumure

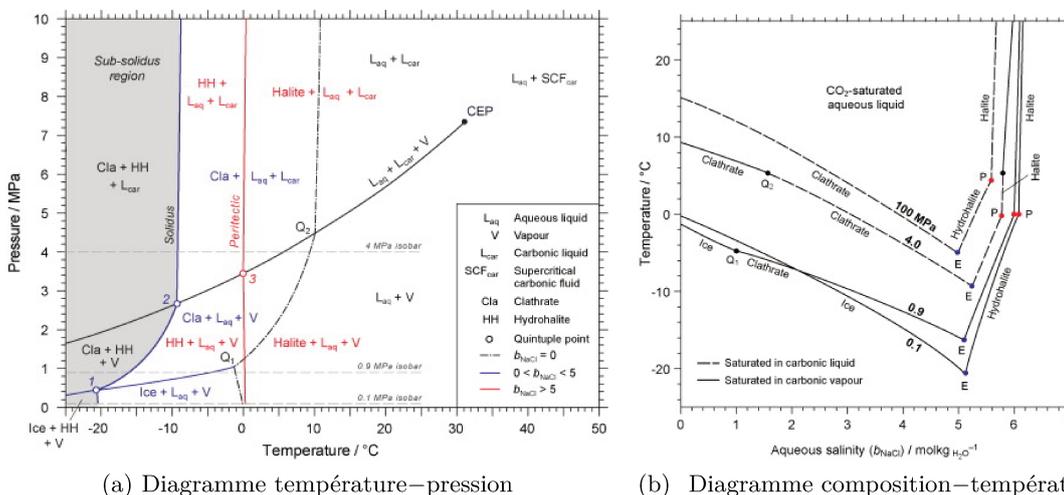
La solubilité est une fonction thermodynamique traduisant la concentration maximale, à température et pression données, de l'une des espèces du mélange dans une phase riche en une autre. Liée à la loi d'état du mélange, elle n'a lieu d'être que si plusieurs phases coexistent. Il est donc important de savoir en amont quelles phases sont stables dans les conditions de stockage en cavité

saline. Dans le cas d'un stockage de CO_2 , on peut se référer aux diagrammes de phases établis dans la littérature, présentés en Figure 1.3 et Figure 1.4.



L_{CO_2} : phase liquide riche en CO_2
 V : phase gazeuse riche en CO_2
 L_{aq} : phase saumure liquide
 Cla : hydrate de CO_2
 Q : point quadruple
 $UCEP$: point critique terminal inférieur

FIGURE 1.3 – Diagramme de phase dans le diagramme température–pression du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, extrait de [Diamond and Akinfiev, 2003].



(a) Diagramme température–pression

(b) Diagramme composition–température

FIGURE 1.4 – Diagrammes de phase du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ (Figure 1.4a) et de limite de stabilité de la phase riche en H_2O L_{aq} saturée en CO_2 (Figure 1.4b) en fonction de la pression et de la salinité en sel (extraits de [Akinfiev and Diamond, 2010]) : on distingue les conditions thermodynamiques favorables à L_{aq} de celles favorisant l'apparition de clathrates d'hydrate, de hydro-halite et de cristal de sel, voire de glace, où b_{NaCl} désigne la molalité en sel, E le point eutectique (formation de hydrohalite, courbe bleue en Figure 1.4a), et P le point péritectique (formation de sel cristal, courbe bleue en Figure 1.4a). Les courbes continues de la Figure 1.4b indiquent que la phase riche en CO_2 est à l'état gazeux, tandis que la courbe discontinue précise que celle-ci est à l'état liquide.

Phases en présence pour un stockage de CO₂

On distingue ainsi, dans le cas d'un mélange H₂O–CO₂ (Figure 1.3), 5 phases stables dans de telles conditions thermodynamiques : la phase liquide riche en H₂O, la phase riche en CO₂ (pouvant être liquide, gazeuse ou supercritique) et les clathrates d'hydrates de CO₂. La ligne entre le point quadruple Q_2 et le point critique terminal supérieur $UCEP$ marque le changement de phase du CO₂ entre les états liquide et gazeux. Néanmoins, au vu des coordonnées thermodynamiques de ce dernier point ($p^{UCEP} \approx 7,4$ MPa et $T^{UCEP} \approx 31,4$ °C, d'après Diamond and Akinfiev [2003]), très proches de celles du point critique du CO₂ pur ($p_{CO_2}^c = 7,3773 \pm 0,003$ MPa et $T_{CO_2}^c = 304,1282 \pm 0,015$ K d'après Span and Wagner [1996]), on peut considérer que les conditions thermodynamiques du changement de phase du CO₂ du mélange correspondent à celles du CO₂ pur. Concernant les clathrates d'hydrates, le problème lié à leur formation peut apparaître lorsque la température est inférieure à 15 °C.

La présence de sel dans le système va complexifier le diagramme de phase du mélange (Figure 1.4), la concentration en sel dans le mélange jouant également un rôle important sur l'équilibre thermodynamique de l'ensemble. Cependant, si l'on considère que la quantité de sel présente est largement supérieure à celle des autres produits considérés (cas des cavités salines), on constate en Figure 1.5 que les seules différences dans le diagramme de phases du mélange ternaire par rapport à celui du mélange H₂O–CO₂, concernent l'absence du domaine de stabilité des clathrates d'hydrates et l'apparition de la phase de sel cristallin (le massif solide), dans les conditions de stockage. Les coordonnées du point critique terminal supérieur $UCEP$ ne sont pas affectées par le sel, ce qui autorise, là encore, à supposer les données de pression saturante du CO₂ pur applicables à la phase riche en CO₂ du mélange. Si l'on se focalise exclusivement sur les phases fluides contenues dans la cavité, elles semblent se comporter de la même façon que si on les avait étudiées séparément : les conditions de stabilité de la phase saumure liquide et de la phase riche en CO₂ n'ont que trop peu évolué pour être notables.

S'il pourrait être tentant de conserver les lois d'états des fluides purs pour décrire les deux phases, il faut se rappeler que l'on s'intéresse également à l'échange de matière mutuel entre les deux phases. On est ainsi contraint d'utiliser des lois d'état de mélange pour déterminer la solubilité des espèces les unes dans les autres. Comme cela a pu être synthétisé dans différentes thèses (tableau II-1 dans [Langlais, 2013], tableau II-2 [Liborio, 2017], tableau 2 [Messabeh, 2017] ou dernièrement dans [Lara Cruz, 2019]), il existe de très nombreuses données expérimentales de solubilité du CO₂ dans H₂O, en particulier à des pressions inférieures à 20MPa et des températures

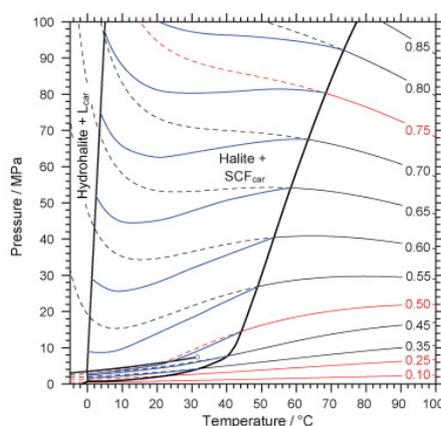


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase température–pression du système H₂O–NaCl–CO₂, extrait de [Akinfiev and Diamond, 2010], à une molalité en sel 6 m et évolution des isovaleurs de la solubilité du CO₂ : le domaine extérieur correspond aux conditions où la molalité du sel dans la saumure saturée en CO₂ dissous peut être supérieure à 6 m, ce qui n'est pas le cas dans le domaine intérieur ; dans ce dernier, on représente les isovaleurs de solubilité du CO₂ dans une solution fictive de molalité en sel 6 m (courbe discontinue) et de solubilité réelle en CO₂ dans une solution saturée en sel (courbe continue).

situées dans la fourchette 273,15–400 K. On peut, en revanche, se rendre compte, à travers ces mêmes thèses que le nombre de données expérimentales de solubilité du CO₂ dans une saumure salée est bien moindre que dans l'eau pure (tableaux II-3 à II-6 [Langlais, 2013], tableau II-3, II-5 et II-6 [Liborio, 2017], tableaux 2 à 4 [Messabeb, 2017]). Outre ce plus faible nombre d'études réalisées sur la solubilité du CO₂ en saumure, on constate que celles-ci n'ont pas toutes été réalisées jusqu'à la salinité de saturation, ce qui réduit encore la quantité de données disponibles dans une solution représentative de la saumure d'une cavité saline. De ce fait, il existe un nombre restreint de modèles de solubilité du CO₂ dans une saumure saturée en sel, dans la littérature. Malgré tout, la plupart de ceux-ci concernent une saumure constituée de H₂O et de halite NaCl dissoute, ce qui correspond à la composition usuelle d'une saumure en cavité, et sont répartis sur une gamme thermodynamique suffisamment large pour englober les conditions thermodynamiques que l'on est amené à y rencontrer.

De manière analogue, on peut observer la solubilité inverse (H₂O dans la phase gazeuse). On remarque que la littérature traite très peu de ces données : comme on peut le constater en table II.4 de [Portier, 2005], les données disponibles sont peu nombreuses et se limitent presque exclusivement au mélange binaire CO₂–H₂O. Seuls les travaux de Hou et al. [2013] présentent des données expérimentales de solubilité de H₂O dans la phase gazeuse riche en CO₂, avec présence de sel NaCl dans la phase saumure à des molalités de 2,5 et 4 m. Seuls Spycher and Pruess [2005] et Dubacq et al. [2013] se permettent de la calculer avec les équations qu'ils proposent, sans pouvoir les confronter à des données expérimentales. On peut toutefois observer, à partir de ces résultats, que cette solubilité tend à diminuer à mesure que la teneur en sel dans la phase liquide augmente.

Tous les modèles existants sont néanmoins basés sur la loi générale d'équilibre : un système multiphasique multiconstituant est à l'équilibre thermodynamique si :

- chacune de ses phases se trouve sous la même pression p (équilibre mécanique) ;
- chacune de ses phases est à la même température T (équilibre thermique) ;
- le potentiel chimique de chaque constituant k échangé entre les phases α et β est le même dans chacune de ces 2 phases $\mu_{k\alpha}(p, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\beta}(p, T, \vec{c}_\beta)$ (équilibre chimique).

C'est la dernière condition qui permet de déterminer les concentrations à saturation $c_k^{\varphi_j}$ dans chaque phase, sous les températures et pressions considérées. Celle-ci peut se décliner sous plusieurs formes équivalentes : le passage par les fugacités, l'expression à partir du potentiel thermodynamique ou la corrélation empirique directe à partir de mesures expérimentales de solubilité (on peut, à titre d'exemple à propos de cette dernière possibilité, citer les travaux réalisés par Duan and Sun [2003] et Duan and Mao [2006], respectivement pour calculer la solubilité du CO₂ et du CH₄ en saumure de molalité de sel dissous inférieure à 4,5 m).

Calcul de solubilité par la fugacité

Dans une phase α quelconque, le potentiel chimique du constituant k peut s'écrire, à une température donnée :

$$\mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha}}^{p_\alpha} \partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) dx \quad (1.38)$$

où $p_{0\alpha}$ est une pression de référence de la phase α , dont le choix n'est pas complètement arbitraire, car il faut s'assurer que le mélange reste bien dans la même phase sous les deux pressions $p_{0\alpha}$ et p_α . On peut ainsi faire tendre la pression de référence $p_{0\alpha}$ vers 0 à la seule condition que α soit encore sous phase gazeuse à la pression p_α ; dès lors, la phase α verrait son comportement approcher celui d'un mélange de gaz parfaits formant lui-même un gaz parfait à $p_{0\alpha} \rightarrow 0$. En notant $\bar{\mu}_{k\alpha}$ le potentiel chimique du constituant k dans une phase α de référence considérée comme un gaz parfait, il vient la même expression :

$$\bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \bar{\mu}_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha}}^{p_\alpha} \partial_{p_\alpha} \bar{\mu}_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) dx$$

Dans un tel mélange, on a les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = g_k^0(p_{k\alpha}, T) \quad \Rightarrow \quad \bar{g}_\alpha(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \sum_k c_{k\alpha} g_k^0(p_{k\alpha}, T) \\ \left\{ \begin{array}{l} p_{k\alpha} \nu_{k\alpha} = p_{k\alpha} (\nu_\alpha / c_{k\alpha}) = \bar{Z}_k T \\ p_\alpha = \sum_k p_{k\alpha} \\ \bar{Z}_\alpha = \sum_k c_{k\alpha} \bar{Z}_k \end{array} \right. \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} p_\alpha \nu_\alpha = \bar{Z}_\alpha T \\ p_{k\alpha} = \frac{c_{k\alpha} \bar{Z}_k}{\sum_k c_{k\alpha} \bar{Z}_k} p_\alpha = x_{k\alpha} p_\alpha \end{array} \right. \quad (1.39) \end{aligned}$$

où $x_{k\alpha}$ et $c_{k\alpha}$ sont les concentrations respectivement molaire et massique du constituant k dans α et g_k^0 désigne l'enthalpie libre du constituant k , pris pur hors mélange et indépendamment de l'état de la phase α dans laquelle il se trouve. Cette enthalpie libre peut être elle-même exprimée pour un gaz parfait, toujours à une température donnée : $g_k^0(p_{k\alpha}, T) = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_{k\alpha})$. En sachant que $\lim_{p_{0\alpha} \rightarrow 0} \mu_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha) = \bar{\mu}_{k\alpha}(p_{0\alpha}, T, \vec{c}_\alpha)$, on aboutit à l'expression, en faisant tendre $p_{0\alpha}$ vers 0 :

$$\begin{aligned} \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \bar{\mu}_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) + \int_{p_{0\alpha} \rightarrow 0}^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha} - \partial_{p_\alpha} \bar{\mu}_{k\alpha})(x, T, \vec{c}_\alpha) dx \\ = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_{k\alpha}) + \int_0^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) - \bar{Z}_k T/x) dx \end{aligned} \quad (1.40)$$

On distingue de nouveau la contribution du mélange de gaz parfaits $\bar{\mu}_{k\alpha}$ de l'écart à cette idéalité $\int (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha} - \bar{Z}_k T/x) dx$. Cette équation permet de définir le coefficient de fugacité $\Phi_{k\alpha}$ et la fugacité $\varphi_{k\alpha}$ du constituant k dans α de telle sorte que :

$$\begin{aligned} \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(\varphi_{k\alpha}) = \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln(p_\alpha x_\alpha \Phi_{k\alpha}) \\ \text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \bar{Z}_k T \ln(\Phi_{k\alpha}) = \int_0^{p_\alpha} (\partial_{p_\alpha} \mu_{k\alpha}(x, T, \vec{c}_\alpha) - \bar{Z}_k T/x) dx \\ \lim_{p_\alpha \rightarrow 0} \Phi_{k\alpha} = 1 \end{array} \right. \quad (1.41) \end{aligned}$$

En règle générale, et à la manière de ce qui a été présenté en sous-section 1.2.3, le potentiel chimique d'un constituant ne s'exprime pas en fonction d'une grandeur $\hat{g}_k^0(T)$, mais préférentiellement à partir de celui d'une solution de référence, à la composition préalablement définie \vec{c}_α^{ref} :

$$\mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) = \mu_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) + \bar{Z}_k T \ln\left(\frac{\varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha)}{\varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T)}\right) \quad \text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} \mu_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = \mu_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha^{ref}) \\ \varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = \varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha^{ref}) \end{array} \right. \quad (1.42)$$

Cette équation, initialement établie pour les mélanges gazeux, est aussi valable pour des phases liquides si celles-ci sont décrites par la même équation d'état que la phase gazeuse. L'égalité des potentiels chimiques entre deux phases liquide λ et gazeuse γ se traduit alors par l'égalité des fugacités, d'où la relation :

$$\varphi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = \varphi_{k\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) \quad \Rightarrow \quad x_{k\gamma} \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} \Phi_{k\lambda}(p, T)$$

Cette approche, appelée approche $\Phi - \Phi$ est souvent employée dans la littérature, lorsque les mélanges sont décrits avec des équations de type cubique ou CPA [Zuo and Guo, 1991; Søreide and Whitson, 1992; Ahmadi and Chapoy, 2018; Chabab et al., 2019].

Dans un cas plus général, on peut également accepter la formulation proposée en Équation 1.42 en faisant le rapprochement avec la définition de l'activité et du coefficient d'activité des différents constituants (voir la sous-section 1.2.3) :

$$\varphi_{k\alpha}(p_\alpha, T, \vec{c}_\alpha) / \varphi_{k\alpha}^{ref}(p_\alpha, T) = a_{k\alpha} = x_{k\alpha} \gamma_{k\alpha}^x \quad (1.43)$$

L'égalité des fugacités est donc toujours valable pour traduire celle des potentiels chimiques. Le calcul de la fugacité dans chacune des deux phases doit être traité séparément : en effet, dans la

phase gazeuse γ , la concentration de chacun des constituants peut varier indifféremment entre 0 et 1, tandis que dans la phase liquide, il est nécessaire de distinguer les $(q_\lambda - 1)$ solutés du solvant q_λ . On peut écrire, pour $k \neq q_\lambda$ dans la phase liquide :

$$\begin{cases} \varphi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = px_{k\gamma}\Phi_{k\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) \\ \varphi_{k\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) = x_{k\lambda}\gamma_{k\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda)\varphi_{k\lambda}^{ref}(p, T) \end{cases} \quad \text{avec : } \lim_{p \rightarrow 0} \Phi_{k\gamma} = 1 \text{ et } \lim_{x_{k\lambda} \rightarrow 0} \gamma_{k\lambda} = 1 \quad (1.44)$$

La solution de référence est généralement un mélange binaire de concentration en soluté k fixée, mais très faible. On note généralement sa concentration massique $c_{k\lambda}^\infty$ et sa fugacité $\varphi_{k\lambda}^{ref} = \varphi_{k\lambda}^\infty$, bien que la solution ne soit pas *stricto sensu* infiniment diluée. Or, si l'on souhaite exprimer cette fugacité de référence à partir de sa valeur sous une pression de référence, on a, en appliquant la même décomposition qu'en Équation 1.40 :

$$\begin{aligned} \mu_{k\lambda}^\infty(p, T, c_{k\lambda}^\infty) &= \hat{g}_k^0(T) + \bar{Z}_k T \ln \left(\varphi_{k\lambda}^\infty(p, T) \right) = \mu_{k\lambda}^\infty(p_0, T) + \int_{p_0}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \\ \Rightarrow \varphi_{k\lambda}^\infty(p, T) &= \varphi_{k\lambda}^\infty(p_0, T) \exp \left((1/\bar{Z}_k T) \int_{p_0}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \right) \end{aligned} \quad (1.45)$$

Deux conventions sont généralement admises pour la pression de référence p_0 : la première consiste à poser $p_0 = 1$ bar [Spycher et al., 2003; Pruess and Spycher, 2007], tandis que la seconde lui attribue la valeur de la pression de vapeur saturante du solvant pur $p_{q_\lambda}^{sat}(T)$ à la température considérée [Prausnitz et al., 1998]. Cette dernière convention est justifiée par le fait que, pour une solution binaire dans laquelle la concentration du soluté est très faible, la pression d'équilibre liquide-vapeur tend vers cette fonction $p_{q_\lambda}^{sat}$. Dès lors, l'égalité des fugacités permet d'aboutir à l'équation de Krichevsky-Kasarnovsky :

$$x_{k\gamma} p \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} \gamma_{k\lambda}^x(p, T, x_{k\lambda}) \varphi_{k\lambda}^\infty(p_{q_\lambda}^{sat}, T) \exp \left((1/\bar{Z}_k T) \int_{p_{q_\lambda}^{sat}}^p \partial_p \mu_{k\lambda}^\infty(x, T) dx \right) \quad (1.46)$$

Elle fait notamment apparaître le coefficient de Henry molaire $H_{k\lambda}(p, T) = \varphi_{k\lambda}^\infty(p, T)$ et le coefficient de Henry molaire à la pression de référence $H_{k\lambda}^0(T) = \varphi_{k\lambda}^\infty(p_{q_\lambda}^{sat}, T)$ tels qu'exprimés par Enick and Klara [1990] ou Li and Nghiem [1986], ainsi que la correction de Poynting (terme exponentiel). Si l'on néglige ce terme correctif et que l'on suppose les coefficients d'activité égaux à 1 (hypothèse de Carroll et al. [1991]), on aboutit à l'égalité :

$$x_{k\gamma} p \Phi_{k\gamma}(p, T) = x_{k\lambda} H_{k\lambda}^0(T)$$

Si l'on considère, en outre, que la phase γ est un mélange idéal de gaz parfaits ($\Phi_{k\gamma} = 1$), on obtient la relation linéaire entre pression partielle du constituant k et concentration de saturation du soluté dans la phase λ (i.e. la loi de Henry) :

$$p_{k\gamma} = x_{k\lambda} H_{k\lambda}^0(T) \quad (1.47)$$

Le coefficient de Henry est ici un coefficient molaire. Cette seconde approche, nommée $\gamma - \Phi$ (ou dissymétrique) dans la littérature, traite les deux phases séparément : si la phase γ est décrite au travers d'une loi d'état, la phase λ l'est à travers des modèles d'activité, comme, par exemple, le modèle NRTL (*Non-Random Two Liquids*, appliqué pour la description d'une saumure $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ par Hou et al. [2013]), ou le modèle DH-ASF (*Debye-Hückel ASymmetric Model*, développé dans un cas général sur le même mélange pour des applications géologiques par Evans and Powell [2006] et calibré par Dubacq et al. [2013]).

Concernant l'échange de masse du solvant de la phase liquide q_λ , l'Équation 1.44 n'est plus valable ; celle-ci doit être remplacée par l'équation :

$$\varphi_{q_\lambda\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) = x_{q_\lambda\lambda} \gamma_{q_\lambda\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) \varphi_{q_\lambda\lambda}^{ref}(p, T) \quad \text{avec : } \lim_{x_{q_\lambda\lambda} \rightarrow 1} \gamma_{q_\lambda\lambda} = 1 \quad (1.48)$$

La solution de référence la plus judicieuse pour ce constituant, notée q , est donc le solvant pris pur, d'où $\mu_{q_\lambda\lambda}^q(p, T) = \mu_{q_\lambda\lambda}(p, T, c_{q_\lambda\lambda} = 1) = g_{q_\lambda}^0(p, T)$ (voir l'Équation 1.39). En appliquant

l'Équation 1.40 pour cette même solution de référence, et la définition de la fugacité (Équation 1.40), il vient, avec $\nu_{q\lambda} = \partial_p \mu_{q\lambda}^q$:

$$\begin{aligned} \bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) \right) &= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln(p) + \int_0^p (\nu_{q\lambda} - \bar{Z}_{q\lambda} T/x) dx \\ &= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) p/p_{q\lambda}^{sat} \right) + \int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p (\nu_{q\lambda} - \bar{Z}_{q\lambda} T/x) dx \\ &= \bar{Z}_{q\lambda} T \ln \left(\varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \right) + \int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} dx \\ &\Rightarrow \varphi_{q\lambda}(p, T, \vec{c}_\lambda) = \varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right) \end{aligned} \quad (1.49)$$

On a ainsi, avec l'égalité des fugacités :

$$x_{q\lambda\gamma} p \Phi_{q\lambda\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = x_{q\lambda\gamma} \gamma_{q\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) \varphi_{q\lambda}(p_{q\lambda}^{sat}, T, \vec{c}_\lambda) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right)$$

Or, à la pression $p_{q\lambda}^{sat}(T)$, le constituant pur q_λ liquide est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui peut se traduire par la relation $p_{q\lambda}^{sat} \Phi_{q\lambda\gamma}^0(p_{q\lambda}^{sat}, T) = \varphi_{q\lambda}^q(p_{q\lambda}^{sat}, T)$. On en déduit ainsi l'expression :

$$x_{q\lambda\gamma} p \Phi_{q\lambda\gamma}(p, T, \vec{c}_\gamma) = x_{q\lambda\gamma} \gamma_{q\lambda}^x(p, T, \vec{c}_\lambda) p_{q\lambda}^{sat} \Phi_{q\lambda\gamma}^0(p_{q\lambda}^{sat}, T) \exp \left(\int_{p_{q\lambda}^{sat}}^p \nu_{q\lambda} / (\bar{Z}_{q\lambda} T) dx \right) \quad (1.50)$$

En supposant une phase gazeuse composée de gaz parfaits ($\Phi_{q\lambda\gamma}, \Phi_{q\lambda\gamma}^0 \rightarrow 1$), une phase liquide infiniment diluée ($\gamma_{q\lambda}^x \rightarrow 1$) et en négligeant le terme correctif exponentiel, on retrouve la loi de Raoult :

$$p x_{q\lambda\gamma} = p_{q\lambda}^{sat} x_{q\lambda} \quad (1.51)$$

On dispose ainsi d'autant de relations qu'il n'y a de constituants échangés entre les phases.

Approche directe du calcul de solubilité

Cette approche consiste à établir la relation entre le potentiel chimique du constituant k du mélange dans chacune des phases, en fonction du potentiel thermodynamique de ce dernier. En se référant au Tableau A.1 et à la relation d'homogénéité d'Euler, le potentiel chimique de cette espèce dans une phase α de q_α constituants peut s'exprimer :

$$\begin{aligned} \mu_{k\alpha} &= \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} \mathcal{G}_\alpha = g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} g_\alpha = g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\ &= g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} (\mathcal{M}_{k\alpha} / \mathcal{M}_\alpha) \partial_{c_{k\alpha}} g_\alpha + \mathcal{M}_\alpha \sum_{j=1, j \neq k}^{q_\alpha-1} \partial_{\mathcal{M}_{k\alpha}} (\mathcal{M}_{j\alpha} / \mathcal{M}_\alpha) \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\ &= g_\alpha + (1 - c_{k\alpha}) \partial_{c_{k\alpha}} g_\alpha - \sum_{j=1, j \neq k}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \\ \mu_{q_\alpha\alpha} &= g_\alpha - \sum_{j=1}^{q_\alpha-1} c_{j\alpha} \partial_{c_{j\alpha}} g_\alpha \quad (\text{cas particulier } k = q_\alpha) \end{aligned} \quad (1.52)$$

Il est ainsi possible, connaissant les lois d'état associées aux mélanges $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ gazeux (phase humide du fluide stocké, voir la sous-section 1.2.2) et $\text{H}_2\text{O--NaCl--CO}_2$ liquide (phase saumure, voir la sous-section 1.2.3) de poser l'égalité des potentiels chimiques de CO_2 et de H_2O , afin d'en retirer leurs concentrations respectives dans chacune des phases (sachant que la somme des concentrations des constituants dans chacune d'elle est égale à 1).

Il convient néanmoins de manipuler cette égalité avec précaution, dans le cas où les deux phases ne sont pas basées sur la même équation d'état : en effet, dans un tel cas, les constantes d'intégration (entropie et enthalpie de référence) doivent impérativement avoir été égalisées au préalable.

Synthèse

- Dans les conditions thermodynamiques attendues en cavité saline, le stockage devrait être biphasique, comprenant une phase de saumure liquide et une phase riche en CO_2 pour laquelle les conditions de changement d'état (passage de l'état liquide à gazeux, ou inversement) sont les mêmes que celles du CO_2 pur ;
- Le calcul de la solubilité peut être effectué selon plusieurs approches équivalentes (fugacité, potentiel thermodynamique). Les modèles qui en découlent doivent cependant s'appuyer sur des données expérimentales, assez peu nombreuses pour la solubilité du CO_2 dans une saumure $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, voire presque inexistantes concernant le transfert de masse de H_2O de cette dernière dans la phase riche en CO_2 .

1.3.2 Choix de lois d'état retenues

En raison de leur diversité, le choix des lois d'état pour décrire le comportement d'un fluide va être conditionné par le contexte thermodynamique de modélisation. Au vu de l'ordre de grandeur considéré des conditions thermodynamiques de stockage ($p \in [5, 15]$ MPa, $T \in [0, 80]$ °C), un tableau de comparaison des avantages de chaque grande famille d'équation d'état a pu être établi pour modéliser les différents corps purs stockés (Tableau 1.2). Afin d'avoir accès de façon directe à l'ensemble des grandeurs thermodynamiques (comme présenté dans le Tableau 1.1), on se focalise sur des lois d'état exprimées de façon explicite par rapport au potentiel thermodynamique. On peut constater, à la lecture du Tableau 1.2, que le principal choix doit se faire entre les modèles de type multiparamétriques selon l'équation du GERG [Kunz and Wagner, 2012] et ceux issus de la thermodynamique statistique, en raison de la bonne précision de ceux-ci sur le domaine d'étude et de leur capacité à décrire aussi bien des corps purs que des mélanges. Si le choix s'est porté sur les équations multiparamétriques du GERG pour décrire le comportement des différents fluides stockés (CH_4 , CO_2 , O_2 et H_2), deux raisons l'expliquent :

- la cohérence de la philosophie de leur établissement vis-à-vis de la démarche de modélisation effectuée au cours de ce mémoire : le modèle de stockage est basé sur des équations de conservation, applicable macroscopiquement, mais non valides à l'échelle moléculaire. Dès lors, il paraît plus pertinent d'adopter des lois d'état élaborées par calibration à partir d'un ensemble de données macroscopiques plutôt que de passer par des équations rentrant dans la physique des interactions intermoléculaires ;

| Critères | Loi d'état de corps pur | | | | | |
|--|-------------------------|-------|-----|------|--------|----------------|
| | G.P | Cub. | CPA | SAFT | Viriel | GERG |
| Simplicité de la formulation | ++ | + | - | -- | + | - |
| Adéquation au domaine de validité | -- | - à + | ++ | ++ | - | ++ |
| Précision attendue | -- | + | + | ++ | - | ++ |
| Quantité des phénomènes intégrés | -- | - | + | ++ | -- | 0 ¹ |
| Adaptabilité pour les mélanges | + ² | + | ++ | ++ | - | ++ |
| Adéquation à la philosophie de la démarche | + | - | -- | -- | + | ++ |

¹ Loi d'état calibrée empiriquement pour respecter certaines conditions aux limites, mais sans fondement physique pour chacun de ses termes

² Seule la variation de la masse molaire du fluide va affecter l'équation

TABLE 1.2 – Comparaison des différentes lois d'état de corps purs (G.P. : gaz parfait, Cub. : cubique, CPA : Cubique plus association, SAFT : modèles de type SAFT issus de la thermodynamique statistique) dans le contexte de leur modélisation dans les conditions de stockage en cavité saline (++ correspond au fait que le critère est bien respecté).

- l'exhaustivité des grandeurs compilées pour calibrer et établir l'équation d'état globale : si les équations multiparamétriques ne sont élaborées qu'à partir du calage des termes d'une expression donnée sur un très grand nombre de données expérimentales de différentes natures, il serait faux de penser que les modèles de type SAFT ou CPA ne sont pas aussi basés sur le calage empirique de certains paramètres. Tsivintzelis et al. [2011] et Diamantonis and Economou [2012] ont, par exemple, cherché à déterminer le nombre et la nature des sites d'association de la molécule de CO₂ avec les molécules de H₂O, non en se basant sur la physique de la liaison qui s'établit entre les deux, mais en observant l'impact des différentes possibilités sur les valeurs calculées de quelques grandeurs du mélange H₂O–CO₂ ; la configuration retenue (un site accepteur d'électron sur la molécule de CO₂) correspond ainsi à celle présentant la plus faible déviation vis-à-vis de ces données expérimentales macroscopiques, mais pas nécessairement à celle qui paraîtrait la plus intuitive physiquement. Les grandeurs observées sont dans ces articles les solubilités mutuelles des molécules l'une dans l'autre et éventuellement la masse volumique du mélange. La configuration, définie par empirisme comme la plus représentative des interactions moléculaires du mélange H₂O–CO₂, est reprise dans les lois d'état formulées par la suite (exemple [Chabab et al., 2019]). Même des travaux cherchant à établir des lois d'état de type statistique sans recourir à une corrélation de données expérimentales dans la modélisation, reposent sur des corrélations ou des paramètres ajustés empiriquement (longueur des chaînes, énergie d'interaction), par exemple, à partir des pressions de vapeur saturante et des masses volumiques associées de chaque fluide pur considéré [Chapman et al., 1990; Llovel and Vega, 2006]. Les équations d'état issues de la thermodynamique statistique imposent ainsi un cadre physique global (énergie d'association, de dispersion etc.), reposent toutefois sur un paramétrage empirique qui n'est réalisé que sur quelques grandeurs seulement (solubilité, conditions thermodynamiques de changement de phase, masse volumique). On dispose donc d'un moins grand recul quant à la pertinence de la formulation de ces équations empiriques, en comparaison de celle des lois d'état multiparamétriques.

Le O₂ est un gaz particulier, dans le sens où l'ensemble de ses lois multiparamétriques existantes n'a été calibré qu'à partir de données collectées à des températures inférieures à 300 K, en raison de sa forte inflammabilité lorsqu'il est pur et en présence d'huile ou de graisse (que l'on trouve avec les instruments de mesure thermodynamique notamment) au-delà de ce seuil de température. Néanmoins, les quelques données expérimentales existantes mesurées à des températures supérieures à 300 K tendent à autoriser l'extrapolation des équations d'état multiparamétriques proposées : Wagner et al. [1987] parviennent à les calculer de façon très satisfaisante en extrapoloant la loi d'état qu'ils ont proposée, tandis que la loi de GERG est annoncée comme valide *a minima* pour des températures comprises entre 90 et 450 K et sous des pressions allant jusqu'à 35 MPa [Kunz and Wagner, 2012].

Si l'on s'intéresse également à l'humidité du fluide stocké dans la cavité (cas du CO₂ par exemple), il est nécessaire de prévoir la loi d'état de la phase riche en CO₂ contenant de l'eau pure. Si les équations du GERG offrent la modularité suffisante pour exprimer les lois d'état d'un corps pur et de son mélange binaire avec le H₂O, elles restent encore incomplètes : l'ensemble des mélanges comprenant le H₂O voit le potentiel thermodynamique résiduel de mélange binaire considéré comme nul ($\tilde{\phi}_{i-H_2O}(\delta, \tau) = 0$), comme évoqué en sous-section 1.1.5. Comme indiqué par Jäger et al. [2013], dans le cas du mélange binaire H₂O–CO₂, si cette équation d'état n'est pas la plus précise, on peut constater qu'elle permet de reproduire assez fidèlement, malgré tout, les données expérimentales pour des températures supérieures à 240 K et des pressions inférieures à 100 MPa.

Les équations du GERG ne peuvent cependant pas être employées pour décrire le comportement de la saumure, en raison de la présence de sel dissous. La loi d'état adoptée pour cette phase est, ici, issue de la formulation de Pitzer, telle que définie en Équation 1.33–Équation 1.35–Équation 1.36–Équation 1.37, en raison de sa modularité : on peut y distinguer les termes relatifs au mélange binaire H₂O–sel de ceux liés au mélange ternaire H₂O–sel–CO₂, ce qui permet de décrire les comportements de H₂O et de ses différents mélanges binaires ou ternaires avec le sel et le CO₂ dissous, quelles que soient la composition du sel considéré et les concentrations des solutés. Si l'on suppose que le sel gemme est uniquement constitué de halite

NaCl, négligeant ainsi la présence éventuelle d'autres composés (KCl, Na₂SO₄, CaCl₂,...), on a les paramètres $\tau_a = \tau_c = 1$, d'où on déduit le coefficient stœchiométrique global $\tau = 2$, la quantité de matière $n_s = n_a = n_c$ et la force ionique $I = m_s$. Cette flexibilité peut ainsi permettre de comparer les comportements thermodynamiques de la saumure selon que l'on traite ou non les transferts de masse entre les différentes phases considérées. Il reste alors à avoir accès aux ajustements réalisés sur les différents termes des coefficients d'activité des solutés, du coefficient osmotique ainsi que des potentiels chimiques de référence.

Les expressions utilisées des coefficients d'activité des deux solutés et du coefficient osmotique de H₂O, sont issues de l'ajustement réalisé par Akinfiev and Diamond [2010]. Ceux-ci ajoutent à l'équation d'état du système binaire H₂O–NaCl proposée par Pitzer et al. [1984] les termes calibrés liés au CO₂ dissous ($B_{ns}^\varphi, C_{nns}, C_{nss}\dots$).

Concernant le potentiel chimique de H₂O pure $\underline{\mu}_w^0(p, T)$, le choix de loi d'état le plus judicieux serait de se baser sur la formulation du GERG [Kunz and Wagner, 2012], afin de prévenir le problème posé par les constantes d'intégration entre les deux phases (saumure et riche en fluide stocké). Néanmoins, une autre loi d'état, plus précise, a été retenue : cette dernière est issue de la révision formulée par Friend and Dooley [2009] de l'équation d'état préexistante de Wagner and Pruß [2002], formulation que l'on qualifiera du IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam*). Pour harmoniser les différentes constantes d'intégration, dans le cas où l'on prend en compte le transfert de masse de H₂O dans la phase du fluide stocké, on les calcule selon chacune des lois d'état appliquées pour le H₂O dans des conditions thermodynamiques prédéfinies (ρ_r, T_r) :

$$\begin{cases} u_r = -T_r^2 \partial_T \phi(\rho_r, T_r) \\ s_r = T_r \partial_T \phi(\rho_r, T_r) + \phi(\rho_r, T_r) \end{cases}$$

Les différences de celles-ci $\Delta u_r = u_r^{H_2Oiapws} - u_r^{H_2Ogerg}$ et $\Delta s_r = s_r^{H_2Oiapws} - s_r^{H_2Ogerg}$ sont réinjectées dans l'expression de la loi d'état employée dans la phase riche en fluide stocké : $\phi_{H_2O(vap)}(\rho, T) = \phi_{H_2O}^{gerg}(\rho, T) + \Delta u_r - T \Delta s_r$. Il reste à déterminer, pour les deux solutés, les potentiels chimiques de l'état de référence $\mu_i^r(p, T)$. Pour chacun d'eux, on va s'intéresser au mélange binaire H₂O–soluté.

Dans le cas du sel dissous, le potentiel thermodynamique de cette solution biconstituante peut s'écrire sous la forme :

$$g(p, T, c_s) = \mathcal{G}/\mathcal{M} = (1 - c_s) \underline{\mu}_w^0(p, T)/M_w + c_s \underline{\mu}_s^r(p, T)/M_s + RT\mathcal{W}(p, T, c_s, c_n = 0)$$

avec : $\mathcal{W}(p, T, c_s, c_n) = (1 - c_s)/M_w \ln a_w(p, T, c_s, c_n) + c_s/M_s \ln a_s(p, T, c_s, c_n)$

On peut ainsi déduire le potentiel chimique du sel dissous dans la solution de référence $\underline{\mu}_s^r$ connaissant le potentiel thermodynamique global d'une solution d'une composition donnée, dans les mêmes conditions de pression et de température. Or, si l'on se réfère à la sous-section 1.1.2, le potentiel thermodynamique associé à cette solution peut lui-même s'exprimer :

$$g(p, T, c_s) = h_0(c_s) - s_0(c_s)T - \int_{T_0}^T (1 - T/x) c_p(p_0, x, c_s) dx + \int_{p_0}^p \nu(x, T, c_s) dx$$

Les deux fonctions d'état du volume massique $\nu(p, T, c_s)$ et de la capacité calorifique massique $c_p(p, T, c_s)$ se voient proposer des corrélations pour une molalité de $m_s^1 = 6$ m (soit une fraction massique de NaCl $c_s^1 \approx 26$ %) par Archer and Carter [2000] :

$$\begin{cases} c_p(p_0^1 = 0, 1 \text{ MPa}, T, c_s^1) = c_p^1(p_0^1, T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4/T \\ \nu(p, T, c_s^1) = \nu^1(p, T) = b_1 + b_2 T + b_3 T \sqrt{(p + b_0)^3} + b_4 T^3 + b_5 p + b_6 p T + b_7 p T^2 + b_8 p^2 T \end{cases} \quad (1.53)$$

où l'on a $p_0 = p_0^1 = 0,1$ MPa et $T_0 = T_0^1 = 298,15$ K. Quant aux constantes d'intégration $h_0(c_s^1) = h(p_0^1, T_0^1, c_s^1)$ (enthalpie massique de la solution) et $s_0(c_s^1) = s(p_0^1, T_0^1, c_s^1)$ (entropie massique), elles n'ont leur importance que si l'on traite le transfert de masse du sel dans la saumure, ce qui est uniquement possible si l'on dispose également d'une loi d'état du sel cristallin, afin de pouvoir égaliser son potentiel thermodynamique avec celui du sel dissous.

Si le sel cristal est un solide, dont le tenseur de contraintes $\underline{\sigma}$ est non isotrope, on peut faire l'hypothèse simplificatrice que les particules solides qui le composent sont entourées de liquide rendant ce tenseur de contraintes isotrope. En négligeant tout phénomène irréversible, cette hypothèse permet de se retrouver en présence d'un fluide homogène, dont la connaissance du potentiel thermodynamique suffit à calculer les grandeurs d'équilibre (voir la sous-section 1.1.2 et le Tableau 1.1). Pour un potentiel thermodynamique exprimé en fonction de la pression et la température, il est nécessaire de disposer des deux fonctions $\rho_{cr}(p, T)$ et $c_{p_{cr}}(p_0, T)$, où l'indice cr désigne ici le sel cristallin. Celles-ci ont été calibrées à partir des expressions suivantes :

$$\begin{cases} \rho_{cr}(p, T) = B_1 + B_2(T + B_4) + B_3(T + B_4)^2 \\ c_{p_{cr}}(p_0^1, T) = C_1 + C_2T + C_3/T^2 \end{cases} \quad (1.54)$$

où les termes B_i de la fonction de la masse volumique de la halite sont donnés par Archer [1992], tandis que les termes C_i de sa fonction capacité thermique isobare ont été ajustés à partir des données fournies par Archer [1997]. L'équilibre thermodynamique entre la saumure salée et le sel cristal se traduit par l'égalité $g_s(p, T, c_s) = g_{cr}(p, T)$. Comme présenté en sous-section 1.1.2, cette équation d'état est, elle aussi, définie à deux constantes d'intégration près $h_{cr0} = h_{cr}(p_0^1, T_0^1)$ et $s_{cr0} = s_{cr}(p_0^1, T_0^1)$. La valeur de cette dernière constante est donnée par Archer [1997], mais seules les différences $\Delta h = h_0(c_s^1) - h_{cr0}$ et $\Delta s = s_0(c_s^1) - s_{cr0}$ comptent pour harmoniser les constantes. On a accès à celles-ci à partir de [Archer and Carter, 2000], qui fournit les informations $\Delta g = \mu_s(p_0^1, T_0^1)/M_s - g_{cr}(p_0^1, T_0^1)$ et $s_0(c_s^1)$, sachant que l'on a la relation $\Delta h = \Delta g + T_0^1 \Delta s$. L'hypothèse d'isotropie du tenseur de contraintes est, certes, physiquement assez contestable, mais elle reste indispensable pour faire la transition entre les deux disciplines de la mécanique (servant à décrire le comportement du corps solide) et de la thermodynamique (caractérisant le comportement du même corps lorsque celui-ci est dissous dans un fluide), et ainsi permettre de calculer les équilibres chimiques entre les deux phases.

Concernant le potentiel chimique de référence du CO_2 dissous $\mu_n^r(p, T)$, Akinfiyev and Diamond [2010] se réfèrent à un article précédent se proposant d'exprimer celui-ci à dilution infinie $\mu_n^\infty(p, T)$ [Akinfiyev and Diamond, 2003]. Celui-ci contrevient cependant à la démarche entreprise jusqu'ici d'adopter des conventions différentes selon que l'on traite le solvant ou le soluté (voir la sous-section 1.2.3), puisqu'il ne fait aucune distinction particulière entre un mélange gazeux et liquide : selon lui, l'expression du potentiel chimique du CO_2 dissous peut tout aussi bien avoir pour solution de référence un mélange dans lequel le soluté est infiniment dilué ou ce même soluté pris pur à l'état gazeux. Dans le second cas, l'écart à cette référence est donné par sa fugacité, laquelle est calculée à partir d'une équation du viriel, ce qui laisse supposer que seul le mélange à l'état gazeux peut être modélisé de façon satisfaisante. Cette approche n'a pas été retenue dans ce mémoire, on en a suivi une autre consistant à imposer, toujours dans ce mélange binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, la molalité à saturation en CO_2 $m_n^{\text{sat}0} = m_n^{\text{sat}}(p, T, c_s = 0)$, calculée à travers une autre loi de solubilité, puis à imposer l'égalité des potentiels chimiques entre la phase du CO_2 et cette nouvelle phase :

$$\psi_n^r(p, T) = \psi_f(p, T) - (R/M_{\text{CO}_2}) \ln(\gamma_n(p, T, m_n^{\text{sat}0}) m_n^{\text{sat}0} / m_0)$$

où ψ_f est le potentiel thermodynamique du CO_2 gazeux. À cette fin, on a appliqué la loi de solubilité développée par Duan and Sun [2003]. Ce choix d'initialisation est lié au fait que les valeurs de solubilité obtenues à partir de cette loi d'état modifiée sont reconnues pour être parmi les plus précises : d'après la table 3 de l'article de Wang et al. [2013], seul le modèle qui y est présenté montre une déviation moindre, par rapport à l'ensemble des données expérimentales existantes de solubilité du CO_2 dans un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$.

Synthèse

- On distingue la phase du fluide stocké de celle de la saumure dans le choix des lois d'état : la phase du fluide stocké est régie par l'équation d'état de GERG, que ce fluide soit pur ou en mélange avec de la vapeur d'eau, tandis que le comportement thermodynamique de la saumure est décrit par une formulation de type Pitzer de la loi d'état. Les dernières espèces à caractériser se voient établir une loi d'état à partir des données de masse volumique et de capacité calorifiques existantes dans la littérature ;
- L'établissement des fonctions de références des composantes de la saumure et l'uniformisation de leur constantes d'intégration avec celles de leur seconde phase respective est réalisée selon différentes méthodes : données de la littérature (NaCl), égalisation directe de ces constantes (H₂O), ou calcul à partir d'une donnée imposée par une autre loi (solubilité du CO₂ dans l'eau pure).

1.4 Application : comportement thermodynamique des fluides étudiés dans des conditions représentatives de stockage souterrain

Les lois d'état des différents fluides que l'on rencontre lors d'un stockage en cavité saline ayant été définies et adaptées en sous-section 1.3.2, on se propose de les appliquer dans cette section, pour retirer les éventuelles caractéristiques particulières de ceux-ci, dans les conditions thermodynamiques d'un stockage souterrain. Ces spécificités pourraient influencer sur les conditions du stockage, et conduire, dans la pratique, à des interprétations erronées de son comportement et à des erreurs de gestion, par manque de retour d'expérience préalable. On se concentre, dans un premier temps, sur les comportements des différents fluides amenés à être stockés, sans considérer la présence de saumure (sous-section 1.4.1), avant d'observer l'impact du transfert de masse du CO₂ sur les propriétés thermodynamiques de la saumure (sous-section 1.4.2).

1.4.1 Phase des fluides stockés

Les éventuelles particularités thermodynamiques des nouveaux fluides à stocker (CO₂, O₂ et H₂) peuvent être mises en lumière en comparant leur comportement propre dans des conditions représentatives de celles rencontrées en cavité saline, à celui, bien connu, du CH₄ (servant de produit de référence). Cette comparaison peut être réalisée sur plusieurs points :

- l'état physique des produits lorsque ceux-ci sont observés dans des conditions thermodynamiques représentatives d'un stockage ;
- les valeurs de coefficients thermodynamiques importants sous les mêmes conditions de pression et de température représentatives de celles rencontrées en cavité saline ;
- l'évolution de la température lorsque les fluides sont soumis à des opérations d'injection et de soutirage qualifiées d'idéales (isentropiques ou isenthalpiques).

Les deux derniers points sont assez similaires dans leur approche : on fait varier l'une des deux variables d'état primaires considérées (ici la pression) en maintenant la seconde constante (température, entropie ou enthalpie).

État physique du fluide stocké à l'équilibre thermodynamique avec le massif

Les conditions thermodynamiques du massif sont définies à partir de la pression géostatique p^∞ et de la température géothermique T^∞ . On suppose, à des fins illustratives, que ces deux grandeurs

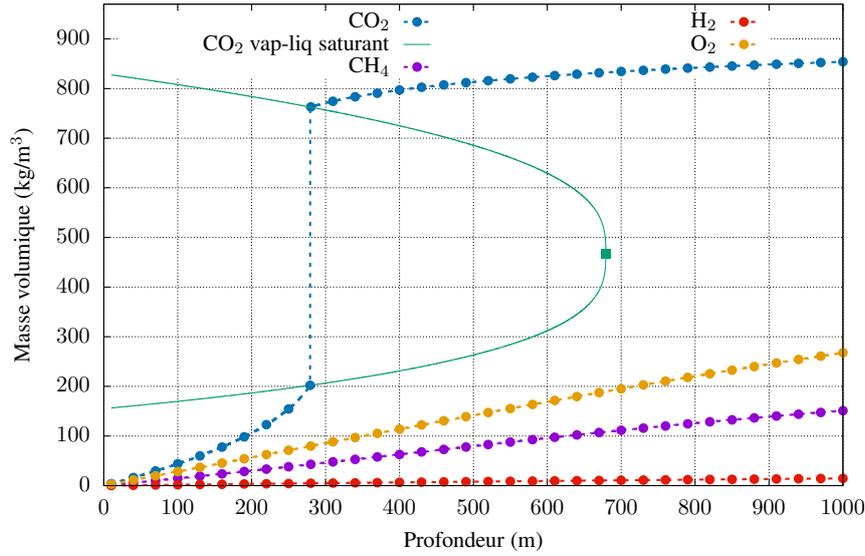


FIGURE 1.6 – Évolution de la masse volumique de différents gaz stockés en fonction de la profondeur z du stockage considéré en se plaçant dans les conditions d'équilibre thermodynamique avec le massif $(p^\infty(z), T^\infty(z))$ définies en Équation 1.55 et comparaison avec les masses volumiques de vapeur saturante, de liquide saturant et du point critique (■) du CO_2 .

suivent un gradient vertical constant, donné par la relation :

$$\begin{cases} p^\infty(z)[\text{MPa}] = 0,021z \\ T^\infty(z)[^\circ\text{C}] = 14 + 0,025z \end{cases} \quad (1.55)$$

où z représente la profondeur supposée du stockage. Par mesure de simplicité, on considère que les conditions thermodynamiques représentatives du stockage à une profondeur donnée correspondent exactement aux conditions de pression et de température régnant à cette profondeur dans le massif (on se place ainsi dans le cas d'un stockage que l'on observe, après l'avoir laissé évoluer sans interférence extérieure pendant une période très longue, selon la profondeur considérée).

L'évolution de la masse volumique ρ des différents fluides à stocker contenus dans une cavité située à une profondeur z est calculée dans ces conditions représentatives du stockage (soit à l'équilibre thermodynamique avec le massif) en fonction de z et représentée en Figure 1.6. Cette grandeur a l'avantage de présenter une discontinuité lors de la transition de phase liquide-gaz et de pouvoir être interprétée facilement : une masse volumique supérieure à la masse volumique critique du fluide signifie que ce dernier est à l'état liquide, et gazeux dans le cas contraire. De ce fait, et puisque tous les fluides considérés sont sous le même état gazeux en surface, si l'évolution des conditions thermodynamiques du massif implique un changement de phase, ce dernier se traduira par une augmentation brutale de cette masse volumique.

La Figure 1.6 confirme le fait que le CH_4 est sous un état gazeux ou supercritique, dont les propriétés restent proches de celles d'un gaz en profondeur. Les températures considérées sont, en effet, très supérieures à celle de son point critique ($p_{\text{CH}_4}^c = 4,5922 \pm 0,002 \text{ MPa}$, $T_{\text{CH}_4}^c = 190,564 \pm 0,012 \text{ K}$ [Setzmann and Wagner, 1991]), annulant tout risque de changement de phase. D'où une augmentation continue et modérée de sa masse volumique avec la profondeur. Le O_2 et le H_2 sont dans un cas de figure analogue à celui du CH_4 : tous deux possèdent également un point critique très éloigné des conditions de pression et, surtout, de température rencontrées ($p_{\text{O}_2}^c = 5,043 \pm 0,002 \text{ MPa}$, $T_{\text{O}_2}^c = 154,581 \pm 0,01 \text{ K}$ [Wagner et al., 1987] d'un côté, $p_{\text{H}_2}^c \approx 1,3 \text{ MPa}$, $T_{\text{H}_2}^c \approx 33,19 \text{ K}$ [Kunz and Wagner, 2012] de l'autre) et restent donc également dans un état gazeux ou assimilé, quelle que soit la profondeur considérée. La seule différence entre ces 3 fluides réside dans la pente de la masse volumique en fonction de la profondeur considérée : la masse volumique du O_2 augmente plus rapidement que celle du CH_4 , dont la pente est elle-même plus forte que celle du H_2 , de sorte que, quelle que soit la profondeur considérée, on aura $\rho_{\text{O}_2} > \rho_{\text{CH}_4} > \rho_{\text{H}_2}$.

Le CO_2 se comporte, quant à lui, de façon très différente, du fait d'une température critique relativement élevée ($p_{\text{CO}_2}^c = 7,3773 \pm 0,0030$ MPa, $T_{\text{CO}_2}^c = 304,1282 \pm 0,015$ K [Span and Wagner, 1996]). En effet, à une profondeur $z \approx 280$ m, les conditions thermodynamiques du massif ($p^\infty \approx 5,8$ MPa et $T^\infty \approx 21$ °C) correspondent à celles de changement de phase du CO_2 . Par ailleurs, à une profondeur $z \approx 680$ m, la pression géostatique atteint la pression critique du CO_2 . Par ailleurs, la pression critique du CO_2 peut être atteinte à une profondeur $z \approx 680$ m. Par conséquent, pour tout stockage situé au-delà de cette profondeur, le CO_2 sera à l'équilibre avec le massif à l'état supercritique, mais, contrairement aux trois autres fluides observés, ses propriétés restent très proches de celles de son état liquide. On peut enfin constater que, même à des profondeurs sous lesquelles le CO_2 est à l'état gazeux, la masse volumique de ce dernier est supérieure à celle des trois autres espèces ($\rho_{\text{CO}_2} > \rho_{\text{O}_2}$). Cette propriété est intéressante, car elle signifie qu'un volume de stockage donné sera à même de contenir une plus importante quantité de CO_2 que des trois autres fluides observés.

Évolution d'autres grandeurs thermodynamiques avec la profondeur

Ce changement d'état peut se remarquer en analysant l'évolution d'autres grandeurs thermodynamiques en fonction de la profondeur, toujours en considérant l'équilibre thermodynamique avec l'environnement extérieur (Figure 1.7a). On remarque ainsi que le facteur de compressibilité Z du CH_4 , tout comme ceux du O_2 et du H_2 , restent relativement proches de la valeur \bar{Z} , correspondant à un comportement de gaz parfait, quelle que soit la profondeur considérée. Concernant le CO_2 , le passage à l'état liquide se traduit, dans l'évolution de Z , par une discontinuité inverse à celle de la masse volumique, afin que le quotient p/T évolue de façon continue avec la profondeur. Le facteur de compressibilité permet ainsi de confirmer que le CO_2 conserve des propriétés plus proches de celles d'un liquide que de celles d'un gaz à grande profondeur, le ratio Z/\bar{Z} , bien que croissant avec la profondeur, restant malgré tout encore faible à 1000 m de profondeur.

On peut, de la même façon, effectuer cette comparaison sur trois autres grandeurs qui auront leur importance par la suite, à savoir les coefficients thermoélastiques A_p et B_T et la capacité calorifique isobare c_p (rappel des expressions en Appendice A). Ces trois données vont elles aussi mettre en évidence le caractère particulier du CO_2 . Dans le cas de l'évolution de la capacité calorifique, celle-ci semble peu affectée par la profondeur pour les trois gaz (CH_4 , H_2 et O_2), étant légèrement croissante avec cette dernière (Figure 1.7c). En revanche, elle présente deux comportements distincts selon l'état du CO_2 : le CO_2 gazeux va ainsi la voir augmenter avec la profondeur, tandis que, à l'état liquide ou supercritique, elle aura tendance à décroître. Son évolution connaît, tout comme pour le facteur de compressibilité, une discontinuité entre les phases liquide et gazeuse, bien que cette dernière soit peu marquée dans les conditions de ce changement d'état.

On retrouve également cette discontinuité en observant les deux coefficients thermoélastiques du CO_2 , ainsi que le changement dans leur évolution suite au passage à l'état liquide. L'évolution de la dilatation thermique isobare A_p , représentée en Figure 1.7b, avec la profondeur, est strictement similaire à celle de la capacité calorifique : croissance tant que le CO_2 est gazeux, puis décroissance, à partir du moment où il devient liquide, tendant à s'atténuer à l'état supercritique. Cette inversion de la pente de A_p , tout comme pour Z , existe également pour les deux fluides O_2 et CH_4 , mais a lieu à grande profondeur, aux alentours de 700 m ; à l'inverse, l'évolution de ces deux coefficients pour le H_2 est monotone avec la profondeur (Z augmente avec z , tandis que A_p diminue). Ces données montrent qu'il peut être dangereux d'extrapoler l'évolution de propriétés thermodynamiques d'un fluide supercritique à partir de celles de l'état qui lui semble le plus proche. D'où l'importance de disposer de lois d'état valables sur l'ensemble de la gamme de pression et de température considérée.

Concernant enfin la compressibilité isotherme B_T (Figure 1.7d), on constate qu'elle diminue de la même manière pour les trois fluides CH_4 , O_2 et H_2 , étant inférieure à celle du CO_2 lorsque celui-ci se trouve sous forme gazeuse et supérieure quand il est liquide/supercritique. Ces constats semblent logiques, un liquide étant en général moins compressible qu'un gaz.

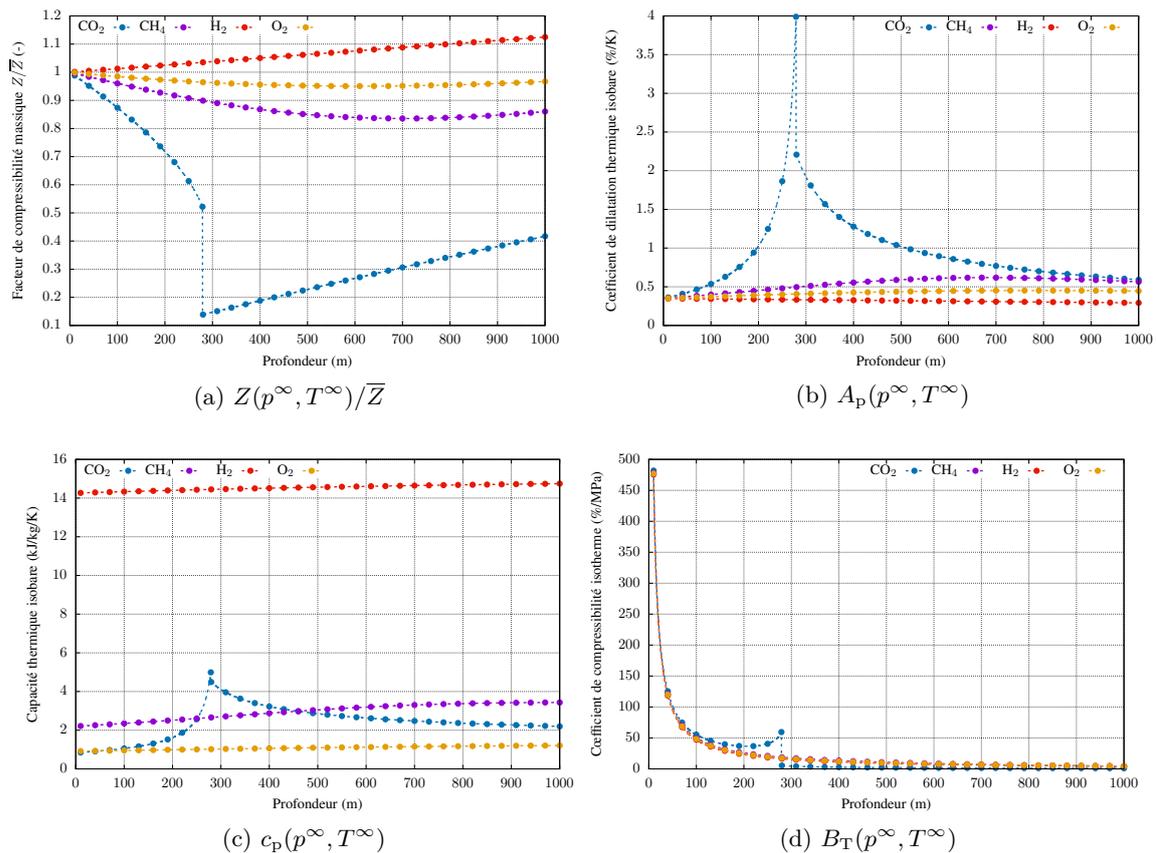


FIGURE 1.7 – Évolution du facteur de compressibilité Z/\bar{Z} (Figure 1.7a), du coefficient de dilatation thermique volumique isobare A_p (Figure 1.7b), de la capacité thermique massique isobare c_p (Figure 1.7c) et du coefficient de compressibilité isotherme B_T (Figure 1.7d), en fonction de la profondeur z dans les conditions thermodynamiques d'équilibre avec le massif ($p^\infty(z), T^\infty(z)$) données par l'Équation 1.55.

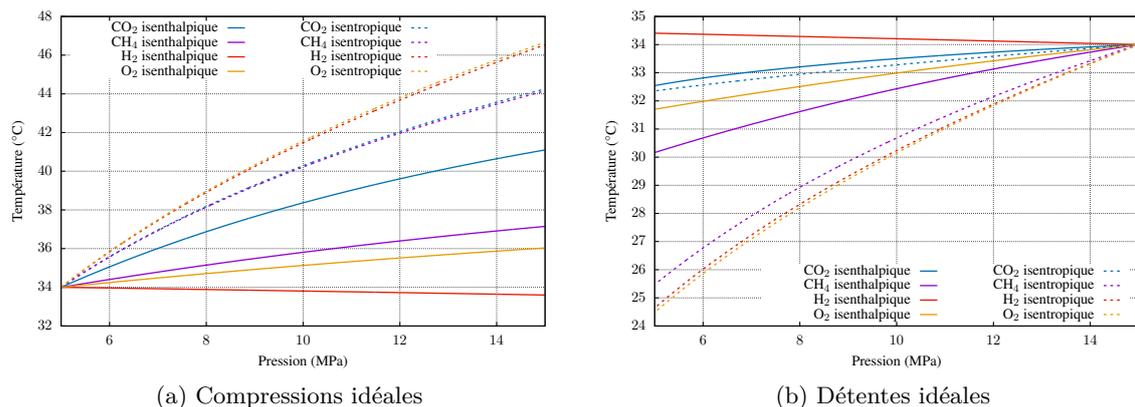


FIGURE 1.8 – Évolution de la température de différents gaz soumis à des compressions (Figure 1.8a) ou détentes (Figure 1.8b) isenthalpique et isentropique.

Évolution des conditions de stockage soumis à une transformation idéale

On ne peut cependant s'arrêter à ces simples diagrammes pour anticiper le comportement des fluides en cavité saline. En effet, du fait des opérations pratiquées, les conditions thermodynamiques régnant dans la cavité ne correspondront pas aux conditions d'équilibre avec le massif. Ainsi, puisque l'une des conditions garantissant la stabilité de la structure stipule que la pression ne peut excéder la

pression géostatique, il faudra donc toujours respecter la condition $p < p^\infty(z)$. La Figure 1.6 indique ainsi une limite supérieure de la masse volumique du fluide stocké, en fonction de la profondeur du stockage, ainsi que les différents états sous lesquels le fluide peut se trouver à cette profondeur. Les trois fluides O_2 , H_2 et CH_4 sont ainsi toujours stockés sous forme gazeuse ou supercritique; concernant le CO_2 , cela signifie qu'il reste tout de même possible de le stocker sous un état gazeux ou assimilé, y compris à des profondeurs de cavité importantes où il se trouverait, à l'équilibre thermodynamique avec le massif, sous forme liquide ou biphasique.

Dans ce cas, on peut considérer que la gestion du stockage du CO_2 sera identique à celle des autres fluides, à savoir obéissant au procédé de compression-détente. Les conditions thermodynamiques vont être amenées à évoluer au gré des diverses opérations d'injection et de soutirage successivement réalisées; il est donc important de connaître l'effet de ces transformations sur le stockage. En l'absence encore de modèle thermodynamique de stockage, ce point peut être étudié en considérant des transformations idéales, c'est-à-dire des opérations de compression ou de détente adiabatiques (sans échange de chaleur avec l'extérieur). Ces transformations peuvent être isentropiques (transformation quasi-statique considérée comme idéale pour une compression comme pour une détente) ou isenthalpique (transformation considérée comme idéale uniquement dans le cas d'une détente, traduisant le comportement du fluide dans un conduit dont le diamètre augmente) [Tietze and Stolten, 2015]. C'est ce qui est représenté en Figure 1.8, pour permettre la comparaison des comportements des quatre fluides considérés. On limite ces transformations à l'intervalle de pression [5; 15] MPa, ce qui correspond peu ou prou à la gamme de pression d'un stockage en cavité saline située à 800 m de profondeur. On suppose, par ailleurs, que la température initiale correspond à la température géothermique à cette profondeur, soit 34 °C.

On constate qu'à l'exception des transformations isenthalpiques appliquées sur le H_2 , la température des fluides évolue dans le même sens que la pression : elle augmente lors d'une compression du fluide et inversement, diminue au cours d'une détente. Le cas particulier du H_2 s'explique par le fait que son coefficient de Joule-Thomson $\partial_p T(p, h)$ est connu pour être négatif dans la gamme de conditions thermodynamiques considérée [Labaune, 2018]. Ainsi, si l'on ne peut pas tirer de conclusions quant au comportement thermodynamique du H_2 soumis à divers cycles d'injection et de soutirage, on peut s'attendre à ce que les autres fluides (CO_2 , O_2) voient leur température évoluer de la même façon dans le cas de transformations réelles que dans le cas de transformations idéales, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la pression, et inversement.

On peut également remarquer que, dans le cas de transformations isentropiques, le H_2 et le O_2 voient leur température évoluer presque exactement de la même façon, gagnant ou perdant suivant l'opération entre 9 et 13 °C sur l'intervalle de pression considéré. Les variations de température occasionnées sont plus importantes que celles d'un stockage de CH_4 , ce qui pourrait avoir une influence sur le comportement thermomécanique du massif. Quelle que soit la transformation observée, les variations de température induites sont plus limitées pour le CO_2 (dépassant 10 °C pour une compression isentropique, mais inférieure à 7 °C pour toutes les autres); on peut donc s'attendre, en cas de gestion par compression-détente du stockage, à ce que le massif ne soit soumis qu'à peu de contraintes liées aux variations thermiques d'un stockage de CO_2 . Ce mode de gestion semble justifié par le fait que la température du CO_2 reste toujours supérieure à sa température critique, quelle que soit la transformation appliquée, lui permettant de toujours se trouver sous forme gazeuse ou supercritique dans le stockage.

Synthèse

- À l'état d'équilibre thermodynamique avec le massif, le CO₂ est susceptible de se trouver à l'état liquide, au contraire des autres fluides considérés (toujours gazeux ou supercritique au comportement proche) ;
- En conséquence, seul le CO₂ est à même de connaître un changement de phase liquide-vapeur à l'intérieur de la cavité, si les conditions thermodynamiques y sont favorables. Le fait d'être à l'état liquide change radicalement la manière de gérer son stockage, d'où l'intérêt de bien anticiper son comportement. La gestion par compression-détente ne paraît envisageable qu'à faible profondeur ou au contraire à très grande profondeur (au-delà de 700 m) ;
- Le CO₂ et le O₂ voient leur température évoluer de la même façon que le CH₄ sous différentes sollicitations adiabatiques. On peut supposer qu'il en sera de même pour des transformations réelles, la seule différence étant l'ampleur de la variation de température. Concernant le H₂, il est difficile d'anticiper son comportement lorsqu'il est soumis à des transformations réelles, sans simulation plus précise du stockage.

1.4.2 Interaction entre les phases de fluide stocké et de saumure

Si on a anticipé le comportement thermodynamique individuel des fluides stockés en sous-section 1.4.1, celui-ci va être plus ou moins impacté par la présence concomitante de saumure, suivant l'importance de l'interaction de ces fluides avec cette dernière. On se propose, dans un premier temps, de comparer l'ampleur de cette interaction, toujours dans des conditions représentatives d'un stockage en cavité saline, puis, dans le cas du CO₂, d'observer l'effet de sa présence dans la saumure sur les propriétés thermodynamiques de cette dernière.

Comparaison des solubilités du CO₂ et du CH₄ en saumure dans des conditions de stockage souterrain

On s'intéresse à l'ampleur de l'interaction entre les fluides stockés et la saumure d'un point de vue global. À cette fin, on se focalise sur leur solubilité (en se limitant ici uniquement au CO₂ et au CH₄, ce dernier en tant que fluide de référence), dont on compare l'évolution en fonction de la profondeur considérée du stockage z , en adoptant, comme précédemment en Figure 1.6, des conditions thermodynamiques représentatives (ici les conditions d'équilibre avec le massif, à savoir la pression géostatique et la température géothermique, variant linéairement avec la profondeur du stockage selon l'Équation 1.55).

On suppose que la phase de lessivage de la cavité vient tout juste d'être achevée et que débute la phase de premier remplissage. La saumure est ainsi initialement fraîche et saturée en sel, à une concentration massique $c_s^{sat0}(z) = c_s^{sat}(p^\infty(z), T^\infty(z))$. On calcule la solubilité du CO₂ et du CH₄ dans cette saumure, en supposant que le sel dissous ne recristallise pas. La masse de sel dissous reste donc constante, à une profondeur z donnée, quelle que soit la concentration en gaz dissous, mais pas sa concentration (voir Figure 1.10c) ; c'est pourquoi on calcule la solubilité en maintenant la molalité en sel constante à $m_s^{sat0} = m_s(c_s = c_s^{sat0}(z), c_n = 0)$. Deux méthodes distinctes sont employées :

- concernant le CO₂ : on développe les potentiels thermodynamiques $\mu_{k\alpha}$ à partir de l'Équation 1.52 et des lois d'état ψ_α des mélanges CO₂-H₂O (phase du fluide stocké) et H₂O-NaCl-CO₂ (phase saumure) ;
- concernant le CH₄ : en l'absence de loi d'état du mélange H₂O-NaCl-CH₄ pour la phase saumure, sa solubilité est calculée à partir de la corrélation proposée par Duan and Mao [2006], fonction de la molalité en sel.

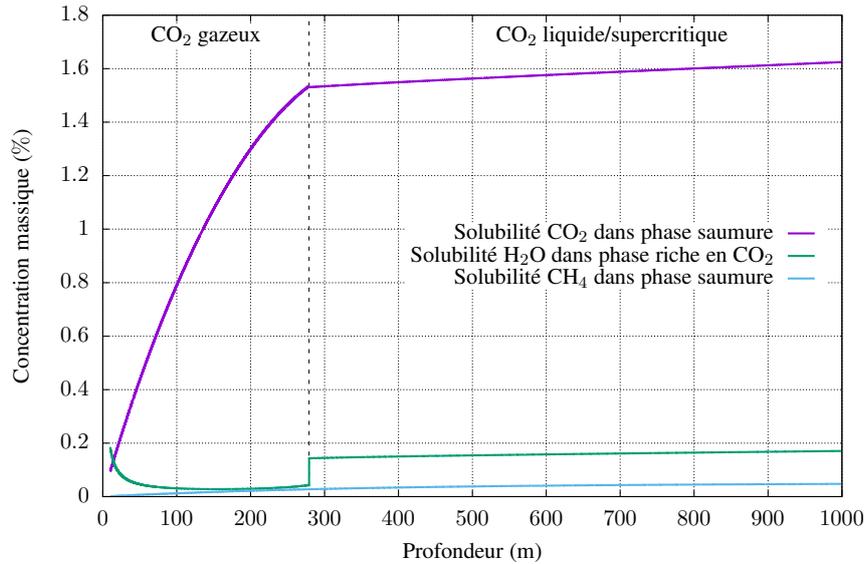
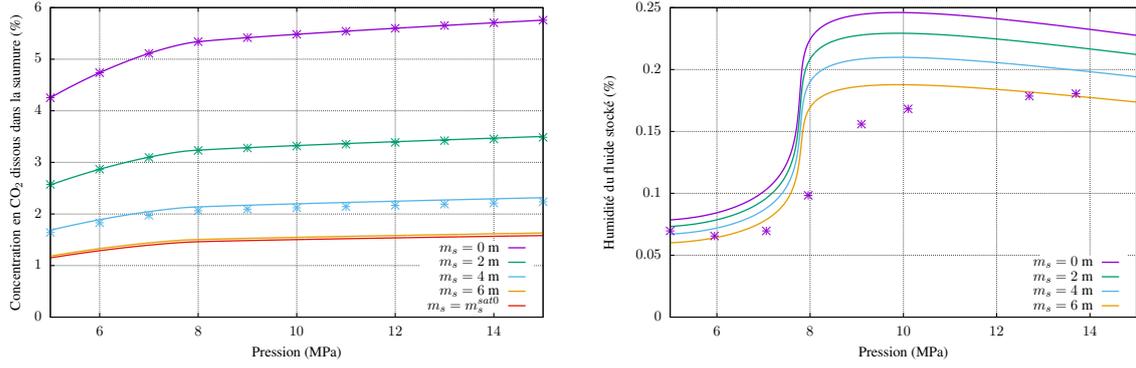
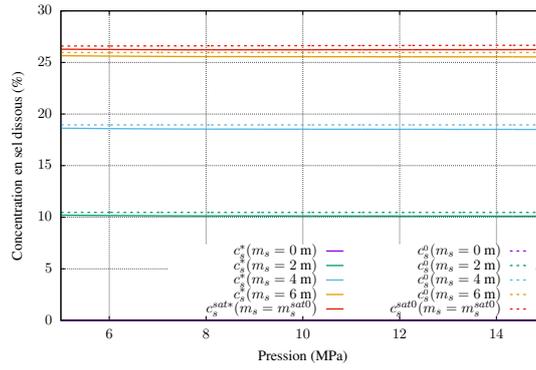


FIGURE 1.9 – Évolution des solubilités du CO₂ et du CH₄ dans une saumure fraîche saturée en sel m_s^{sat0} , ainsi que de H₂O, provenant de la saumure, dans la phase riche en CO₂, en fonction de la profondeur z dans les conditions d'équilibre thermodynamique avec le massif $(p^\infty(z), T^\infty(z))$ données par l'Équation 1.55.

L'évolution, en fonction de la profondeur, de ces solubilités $c_n^{sat}(p^\infty(z), T^\infty(z), m_s^{sat0}(z))$, ainsi que celle de la concentration à saturation de H₂O dans la phase riche en CO₂, est présentée en Figure 1.9. Si l'on se focalise spécifiquement sur le CO₂, on remarque l'impact de son changement d'état sur l'évolution des solubilités mutuelles de celui-ci avec H₂O : à la profondeur marquant le changement de phase (soit à $z \approx 280$ m), la solubilité du CO₂ dans la saumure marque une rupture de pente nette, tandis que la solubilité de H₂O dans la phase riche en CO₂ présente une discontinuité. Dans les deux cas, la concentration à saturation de ces produits semble devenir relativement constante, une fois le CO₂ devenu liquide puis supercritique. Comparées à l'évolution de la solubilité du CH₄, ces deux concentrations sont élevées : celle du CO₂ dans la saumure est à peu près 40 fois plus élevée que celle du CH₄, quelles que soient les conditions thermodynamiques, tandis que la solubilité de H₂O dans la phase riche en CO₂ est, à son plus bas, de l'ordre de cette dernière, et, lorsque cette dernière phase est à l'état liquide, 3 à 4 fois plus importante. Ces différences sont suffisamment importantes pour ne pas autoriser à considérer *a priori* l'interaction entre le CO₂ et la saumure de la même façon que celle entre le CH₄ et cette dernière, pour laquelle on admet généralement l'aspect négligeable de son impact sur les conditions du stockage. Une telle hypothèse pour un stockage de CO₂ ne peut être adoptée qu'après l'avoir modélisée et simulée dans les conditions d'une cavité saline, et avoir constaté que le phénomène de transfert de masse n'exerce pas d'influence significative sur son comportement global.

Évolution des concentrations des différents constituants des phases fluides du stockage hors équilibre avec le massif

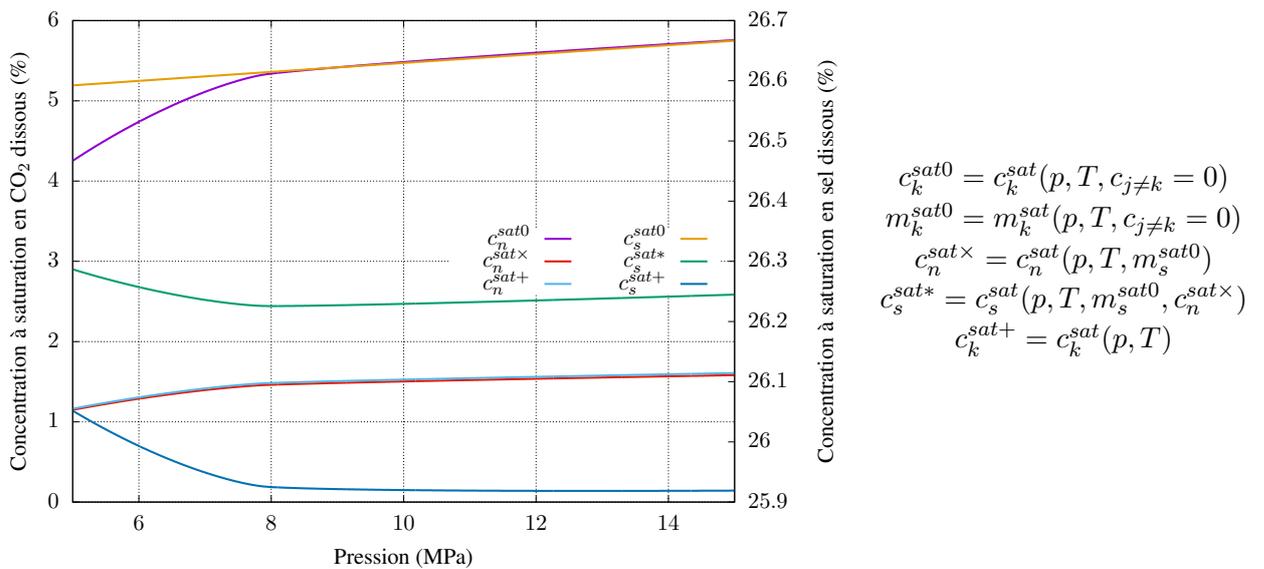
Comme évoqué en sous-section 1.4.1, dans le cas d'un stockage temporaire, les conditions thermodynamiques de stockage ne correspondent pas aux conditions d'équilibre avec le massif, ce qui va affecter les concentrations des constituants des phases fluides. D'un point de vue qualitatif, la pression est inférieure à la pression géostatique, ce qui implique que la solubilité du fluide dans la saumure, à une profondeur donnée, est moindre que celle estimée en Figure 1.9, puisque la solubilité augmente avec la pression, comme on peut le constater en observant la Figure 1.10a. Néanmoins, la température ayant un effet inverse à la pression sur la solubilité du CO₂ dans la saumure, la baisse de solubilité due à la pression peut être réduite, voire compensée ou, au contraire, amplifiée du fait des variations thermiques induites par les différents échanges de chaleur ayant lieu dans la cavité.

(a) $c_n^{sat}(p, T = 34 \text{ }^\circ\text{C}, m_s)$ (b) $c_c^{sat}(p, T = 34 \text{ }^\circ\text{C}, m_s)$ (c) $c_s(p, T = 34 \text{ }^\circ\text{C}, m_s)$

$$c_s^0 = c_s(p, T, m_s, c_n = 0)$$

$$c_s^* = c_s(p, T, m_s, c_n = c_n^{sat}(m_s))$$

FIGURE 1.10 – Évolution de la concentration massique à saturation en CO₂ dissous dans la saumure c_n^{sat} (Figure 1.10a), calculée et comparée aux données fournies par Duan and Sun [2003], de la concentration massique à saturation en H₂O dans la phase riche en CO₂ (Figure 1.10b), calculée et comparée aux données dans l'eau pure de Valtz et al. [2004] et King et al. [1992], et de la concentration en sel (Figure 1.10c) en fonction de la molalité en sel dans la saumure, dans une gamme de pression représentative de celle rencontrée en cavité saline à 800 m de profondeur et sous une température de 34 °C.



$$c_k^{sat0} = c_k^{sat}(p, T, c_{j \neq k} = 0)$$

$$m_k^{sat0} = m_k^{sat}(p, T, c_{j \neq k} = 0)$$

$$c_n^{sat \times} = c_n^{sat}(p, T, m_s^{sat0})$$

$$c_s^{sat*} = c_s^{sat}(p, T, m_s^{sat0}, c_n^{sat \times})$$

$$c_k^{sat+} = c_k^{sat}(p, T)$$

FIGURE 1.11 – Évolution de différentes concentrations à saturation en CO₂ et en sel dissous dans une gamme de pression représentative de celle rencontrée en cavité à 800 m de profondeur et sous une température de 34 °C.

Concernant la teneur en H_2O dans la phase riche en CO_2 , celle-ci sera directement liée à la température : une augmentation de la température entraîne une augmentation de cette teneur. En revanche, si l'on s'intéresse à son évolution avec la pression, il est nécessaire de distinguer le domaine à "faible" pression, dans lequel le CO_2 a un comportement gazeux, de celui à pression "élevée", où le CO_2 s'apparente à un liquide (Figure 1.10b). Dans le premier domaine, la solubilité chute rapidement avec une augmentation de la pression, tandis que, dans le second, à l'inverse, l'humidité augmente avec la pression avant de se stabiliser [Spycher and Pruess, 2005]. Ainsi, à l'équilibre thermique avec le massif, mais sous une pression plus faible que la pression géostatique, la solubilité du CO_2 dans H_2O sera plus faible que celle présentée en Figure 1.9, tandis que l'humidité du CO_2 risque, au contraire, d'être plus importante.

On peut remarquer que, si les données de solubilité du CO_2 dans la saumure peuvent être reproduites de manière très satisfaisante sur l'ensemble de la gamme de pression considérée à partir de la loi d'état de la saumure adoptée (Figure 1.10a), celles de la solubilité inverse, de H_2O dans la phase riche en CO_2 , sont moins précises, une fois comparées aux mesures expérimentales effectuées par Valtz et al. [2004] et King et al. [1992] (Figure 1.10b). La première remarque est cohérente, puisque le choix même de cette loi d'état était notamment motivé par la fiabilité de son calcul de cette donnée. Concernant la seconde, on peut tout de même constater que l'allure générale de l'évolution de la teneur en H_2O dans la phase riche en CO_2 est assez bien reproduite et que les résultats semblent même satisfaisants à faible pression (CO_2 sous forme gazeuse) ; en revanche, les résultats sont moins satisfaisants lorsque cette phase est à l'état supercritique.

Si on a bâti la Figure 1.9 et la Figure 1.10 en calculant la concentration à saturation en gaz dissous dans une saumure de molalité en sel préalablement fixée, cela repose sur l'hypothèse de l'absence de tout phénomène de transfert de masse du sel, notamment de sa recristallisation. Or, la concentration de saturation du sel dans la saumure va elle aussi dépendre de la concentration en gaz dissous. Ainsi, la concentration en sel d'une saumure initialement fraîche et saturée va diminuer à mesure que la concentration en CO_2 augmente, influant par là même sur la concentration à saturation de ce dernier. Cependant, comme on peut le constater en Figure 1.11, les différences entre les deux cas restent très modestes :

- Dans le cas du sel : la concentration c_s^{sat*} , qui correspond à l'actualisation, à quantité de sel dissous constante, de la valeur de c_s^{sat0} (calculée dans l'eau pure) dans une solution qui a été ensuite saturée en CO_2 (à la concentration $c_n^{sat\times}$), évolue entre 26,2 et 26,3 %. La valeur réelle de la concentration à saturation en sel, dans une saumure simultanément saturée en sel et en CO_2 , c_s^{sat+} suit une même évolution entre 25,9 et 26,05 %, ce qui signifie qu'il y a bien recristallisation d'une infime partie du sel dissous lors de la dissolution du CO_2 ;
- Dans le cas du CO_2 dissous : les deux courbes $c_n^{sat\times}$ et c_n^{sat+} sont très similaires, mais une petite différence existe. Cette dernière s'explique par la recristallisation du sel dissous, évoquée juste avant, puisque les rapports $c_n^{sat\times}/c_n^{sat+}$ et c_s^{sat+}/c_s^{sat*} sont quasiment égaux.

Le fait que ces différences de concentration soient minimales permet de valider l'option adoptée en Figure 1.9 pour comparer solubilités du CO_2 et du CH_4 , à savoir prendre une molalité en sel constante à hauteur de m_s^{sat0} .

Impact du CO_2 et du sel dissous sur les propriétés thermodynamiques de la saumure

La présence de ces solutés modifie les caractéristiques thermodynamiques de la phase de la saumure. L'influence des concentrations du sel et du CO_2 dissous sur l'évolution de quelques coefficients thermodynamiques du mélange est ainsi observée en Figure 1.12.

On peut constater, tout d'abord, que la concentration en sel a le plus d'influence sur les grandeurs observées, ce qui peut s'expliquer par le fait que celle-ci est largement supérieure à celle du CO_2 dissous. À la lecture de la Figure 1.12, on remarque aussi que les concentrations en sel et en CO_2 dissous peuvent tout aussi bien exercer une influence identique (la masse volumique ρ en Figure 1.12a et la capacité calorifique massique isobare c_p en Figure 1.12d augmentent avec c_s et c_n) ou en opposition l'une par rapport à l'autre (exemple avec la compressibilité B_T en Figure 1.12c et la dilatation thermique isobare A_p en Figure 1.12b). Enfin, on retrouve la faible différence entre

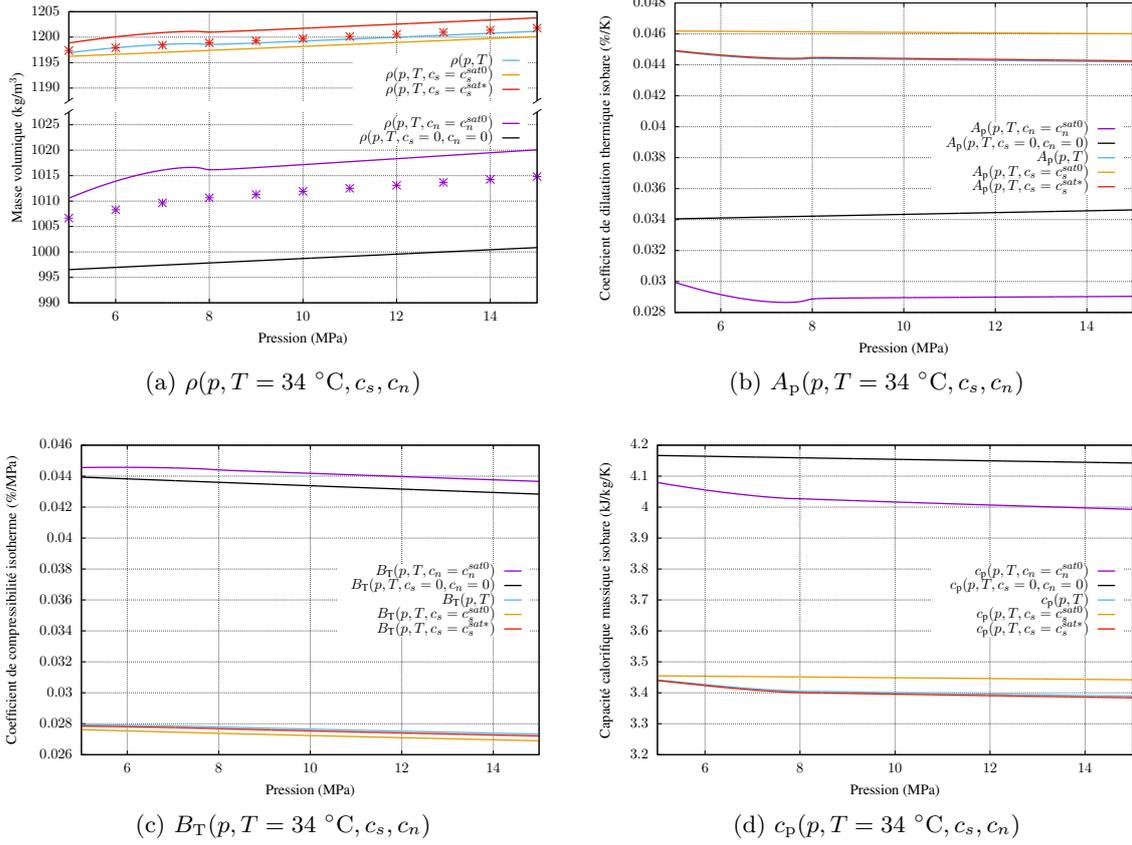


FIGURE 1.12 – Évolution de la masse volumique ρ , calculée et comparée aux données fournies par Duan et al. [2008] (Figure 1.12a), de la dilatation thermique isobare A_p (Figure 1.12b), de la compressibilité isotherme B_T (Figure 1.12c) et de la capacité calorifique massique isobare c_p (Figure 1.12d) de la saumure, sous une température de $34 \text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la pression et des différentes valeurs de concentration en sel et CO_2 dissous considérées.

les propriétés de la saumure saturée en sel et en CO_2 dissous (de concentrations c_s^{sat+} et c_n^{sat+} et uniquement fonction de la pression et de la température) et celles de la saumure fictive, dont les concentrations sont évaluées à partir d'une saumure fraîche (de concentrations c_s^{sat*} et c_n^{sat*}).

La vérification de ces données en se basant sur la littérature est restreinte à la seule masse volumique (Figure 1.12a), les éventuelles mesures des autres coefficients pour un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ n'ayant pas été publiées. On peut constater que les données calculées ont toujours tendance à surestimer les valeurs réelles de la masse volumique, évaluées dans l'article [Duan et al., 2008]. Ces dernières sont confirmées par Pruess and Spycher [2007], selon lesquels l'augmentation de masse volumique d'une saumure saturée en sel et en CO_2 dissous par rapport à une saumure fraîche est de l'ordre de $0,1 \%$, soit environ $1,2 \text{ kg/m}^3$. Cette surestimation de la masse volumique est un peu embarrassante, car elle diminue la confiance que l'on peut avoir dans l'évolution des propriétés thermodynamiques en fonction de c_n . Cependant, puisque l'influence de cette dernière variable est relativement faible, on peut supposer que la déviation qu'elle induit sur les coefficients thermodynamiques de la saumure reste acceptable pour la suite.

Synthèse

- La solubilité du CO_2 dans la saumure, au contraire de celle du CH_4 , est suffisamment élevée pour être à même d'impacter de façon sensible les conditions de stockage, justifiant l'intérêt d'une modélisation comparative d'un stockage, avec et sans prise en compte du phénomène de transfert de masse ;
- La solubilité, tout comme l'humidité de la phase riche en CO_2 , est impactée par l'évolution de la température et la pression du stockage, soumises aux différents cycles d'exploitation appliqués : avec des pressions plus faibles que la pression géostatique, la solubilité du CO_2 et la concentration en H_2O dans la phase du fluide stocké ont tendance à diminuer, mais cette baisse pourrait être compensée et contrebalancée, suivant l'évolution réelle de la température ;
- Si la loi d'état adoptée permet de bien reproduire les données de solubilité du CO_2 dans la saumure (ce qui était l'un des points d'intérêt majeurs), elle semble moins précise dans l'estimation des autres données thermodynamiques, bien que cette déviation par rapport aux données réelles reste acceptable.

La compréhension du comportement thermodynamique des différents produits présents dans la cavité est essentielle pour pouvoir anticiper le comportement du stockage dans les conditions réelles. Elle passe, dans un premier temps, par le choix des lois d'état de chacun d'eux, choix dépendant des hypothèses de travail que l'on s'accorde, de la précision des résultats numériques et des capacités de calcul. Les lois d'état des nouveaux produits à stocker en cavité saline (CO_2 , O_2 , H_2) permettent de tirer de premiers enseignements quant à leur comportement dans les conditions de stockage et de comparer ce dernier à celui du fluide de référence qu'est le CH_4 :

- Le O_2 semble se comporter de façon similaire au CH_4 (mêmes états thermodynamiques possibles, température du point critique très éloignée des températures attendues du stockage, solubilité attendue comme étant plutôt faible, notamment au regard du peu de littérature à ce sujet). La gestion d'un stockage de O_2 ne devrait donc différer de celle d'un stockage de CH_4 qu'en terme de transport et de sécurité, au vu de sa forte inflammabilité, même sous des températures peu élevées ;
- Si l'on s'attend à ce que le H_2 soit stocké sous le même état thermodynamique que le CH_4 , il est possible que sa réponse thermique à des opérations d'injection et de soutirage soit très différente de celle des fluides stockés usuellement. On ne peut ainsi pas anticiper le comportement thermodynamique de son stockage sans étude complémentaire ;
- Le CO_2 présente le comportement le plus particulier, dans la mesure où sa solubilité est suffisamment importante pour engendrer des pertes par dissolution dans la saumure potentiellement significatives. De plus, le fait que les coordonnées de son point critique coïncident avec la gamme de pression et de température d'un stockage en cavité ouvre la possibilité d'un stockage sous forme liquide, et éventuellement biphasique, ce qui contraint à une gestion rigoureuse du stockage en amont.

Ces constatations doivent être étudiées et confirmées dans un modèle thermodynamique adapté au stockage en cavité saline, qui devra faire appel aux lois d'état choisies, afin d'individualiser les calculs à chaque fluide de stockage.