

Limite de diffusion de l'équation de Boltzmann pour un mélange gazeux

Bérénice GREC

24 mai 2011 – SMAI 2011

En collaboration avec L. BOUDIN, F. SALVARANI



Plan de l'exposé

1 Modèles de diffusion pour les mélanges gazeux

2 Modélisation cinétique

3 Limite de diffusion

4 Propriétés du modèle limite

Equations de Maxwell-Stefan

- ▶ Mélange de plusieurs espèces (deux ou plus) dans $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ ouvert borné
- ▶ Espèce i : concentration c_i , fraction molaire ξ_i , flux molaire N_i
- ▶ Système fermé et régime purement diffusif \Rightarrow diffusion équimolaire :

$$\sum_i N_i = 0 \text{ et } c_{\text{tot}} := \sum_i c_i \text{ constante}$$

- ▶ Système fermé $\Rightarrow N_i|_{\partial\Omega} = 0$
- ▶ Conservation de la masse $\partial_t \xi_i + \nabla_x \cdot N_i = 0$

- ▶ Loi de **Maxwell-Stefan**

$$-\nabla_x \xi_i = \frac{1}{c_{\text{tot}}} \sum_{j \neq i} \frac{\xi_j N_j - \xi_i N_j}{D_{ij}},$$

D_{ij} coeff. de diffusion binaires

- ▶ À comparer avec la loi de **Fick**

$$-D_i \nabla_x \xi_i = N_i,$$

D_i coeff. de diffusion effectifs

Dérivation en 1D



R. KRISHNA, J.A. WESSELINGH. *Chem. Eng. Sci.* 52, 1997

- ▶ Hypothèse de gaz parfaits : $p_i = RTc_i$
- ▶ Équilibre entre forces de pression et de friction
 - ▶ Force de pression molaire de l'espèce i : $-\frac{RT}{c_i} \partial_x c_i$
 - ▶ Force de friction molaire de l'espèce j sur i : $\frac{RT}{D_{ij}} \xi_j (u_i - u_j)$
 - ▶ Relation d'équilibre

$$-\frac{1}{c_i} \partial_x c_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{D_{ij}} \xi_j (u_i - u_j)$$

- ▶ Régime purement diffusif
 - ▶ Lien flux / vitesse molaire : $N_i = c_i u_i$

Plan de l'exposé

- 1 Modèles de diffusion pour les mélanges gazeux
- 2 Modélisation cinétique**
- 3 Limite de diffusion
- 4 Propriétés du modèle limite

Modélisation cinétique

- ▶ Mélange gazeux sans réaction chimique
- ▶ Interactions mécaniques uniquement
- ▶ Fonction de densité de nombre normalisée $f_i(t, x, v)$, $t \geq 0$, $x, v \in \mathbb{R}^d$.
- ▶ Concentrations et fractions molaires égales : $c_{tot} = 1$
- ▶ Fraction molaire $\xi_i(t, x) = \int_{v \in \mathbb{R}^d} f_i(t, x, v) dv$
- ▶ **Collisions microscopiques** : $(m_i, v), (m_j, v_*) \mapsto (m_i, v'), (m_j, v'_*)$,
obtenues par **conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie**

$$v' = \frac{1}{m_i + m_j} (m_i v + m_j v_* + m_j |v - v_*| \omega)$$

$$v'_* = \frac{1}{m_i + m_j} (m_i v + m_j v_* - m_i |v - v_*| \omega)$$

avec m_i : masse d'une molécule de l'espèce i et $\omega \in \mathbb{S}^{d-1}$.

Noyaux de collision

► Noyaux mono-espèces

$$Q_i^m(f, f)(v) = \int_{v_* \in \mathbb{R}^d} \int_{\omega \in \mathbb{S}^{d-1}} B_i(v, v_*, \omega) [f(v')f(v'_*) - f(v)f(v_*)] dv_* d\omega$$

Hyp. de microréversibilité sur les sections efficaces :

$$B_i(v, v_*, \omega) = B_i(v_*, v, \omega) = B_i(v', v'_*, \omega)$$

► Noyaux bi-espèces $i \neq j$

$$Q_{ij}^b(f, g)(v) = \int_{v_* \in \mathbb{R}^d} \int_{\omega \in \mathbb{S}^{d-1}} B_{ij}(v, v_*, \omega) [f(v')g(v'_*) - f(v)g(v_*)] dv_* d\omega$$

Hyp. de microréversibilité : $B_{ij}(v, v_*, \omega) = B_{ji}(v_*, v, \omega) = B_{ij}(v', v'_*, \omega)$

Forme faible des noyaux de collision

► Noyaux mono-espèces

$$\int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_i^m(f, f)(v) \psi(v) dv = \frac{1}{2} \iiint_{v, v_*, \omega} f(v) f(v_*) [\psi' + \psi'_* - \psi - \psi_*] B_i d\omega dv dv_*$$

► Noyaux bi-espèces

$$\int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ij}^b(f, g)(v) \psi(v) dv = \iiint_{v, v_*, \omega} f(v) g(v_*) [\psi' - \psi] B_{ij} d\omega dv dv_*$$

et

$$\begin{aligned} & \int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ij}^b(f, g)(v) \psi_i(v) dv + \int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ji}^b(f, g)(v) \psi_j(v) dv \\ &= \iiint_{v, v_*, \omega} f(v) g(v_*) [\psi_i(v') + \psi_j(v'_*) - \psi_i(v) - \psi_j(v_*)] B_{ij} d\omega dv dv_* \end{aligned}$$

Propriétés conservatives des noyaux de collision

► Noyaux mono-espèces

$$\int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_i^m(f, f)(v) \begin{pmatrix} 1 \\ m_i v \\ \frac{1}{2} m_i |v|^2 \end{pmatrix} dv = 0$$

► Noyaux bi-espèces

$$\int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ij}^b(f, g)(v) dv = 0$$

et

$$\int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ij}^b(f, g)(v) \begin{pmatrix} m_i v \\ \frac{1}{2} m_i |v|^2 \end{pmatrix} dv + \int_{v \in \mathbb{R}^d} Q_{ji}^b(g, f)(v) \begin{pmatrix} m_j v \\ \frac{1}{2} m_j |v|^2 \end{pmatrix} dv = 0$$

Théorème H

Hypothèse : $B_i, B_{ij} > 0$

Théorème

❶ Pour tout $f_i \geq 0$ tel que les expressions suivantes ont un sens, on a

$$\sum_i \int_{v \in \mathbb{R}^d} \left(Q_i^m(f_i, f_i)(v) + \sum_{j \neq i} Q_{ij}^b(f_i, f_j)(v) \right) \log \left(\frac{f_i(v)}{m_i^d} \right) dv \leq 0$$

❷ On a équivalence entre

(i) $Q_i^m(f_i, f_i) = 0$ et $Q_{ij}^b(f_i, f_j) = 0$

(ii) $\sum_i \int_{v \in \mathbb{R}^d} \left(Q_i^m(f_i, f_i)(v) + \sum_{j \neq i} Q_{ij}^b(f_i, f_j)(v) \right) \log \left(\frac{f_i(v)}{m_i^d} \right) dv = 0$

(iii) Il existe $\xi_i \geq 0$, $T > 0$ et $u \in \mathbb{R}^d$ tels que, pour tout i ,

$$f_i(t, x, v) = \xi_i(t, x) \left(\frac{m_i}{2\pi kT(t, x)} \right)^{d/2} \exp \left(-\frac{m_i}{2kT(t, x)} |v - u(t, x)|^2 \right).$$

Plan de l'exposé

- 1 Modèles de diffusion pour les mélanges gazeux
- 2 Modélisation cinétique
- 3 Limite de diffusion**
- 4 Propriétés du modèle limite

Limite de diffusion

- ▶ Sections efficaces $B_{ij} \in L^1$
- ▶ Molécules maxwelliennes : $B_{ij}(v, v_*, \omega) = B_{ij}(\omega), \forall \omega \in \mathbb{S}^{d-1}$
- ▶ Paramètre d'adimensionnement : **libre parcours moyen** ε ($\sim \text{Kn}$ ou Ma)
- ▶ **Équation de Boltzmann** posée dans $(0, +\infty)_t \times \Omega_x \times \mathbb{R}_v^d$

$$\varepsilon \partial_t f_i^\varepsilon + v \cdot \nabla_x f_i^\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \left[Q_i^m(f_i^\varepsilon, f_i^\varepsilon) + \left(\sum_{j \neq i} Q_{ij}^b(f_i^\varepsilon, f_j^\varepsilon) \right) \right]$$

- ▶ Réflexions spéculaires sur $\partial\Omega$:

$$f_i^\varepsilon(t, x, v) = f_i^\varepsilon(t, x, v - 2(v \cdot \nu_x)\nu_x)$$

- ▶ Conditions initiales (cadre purement diffusif) :

$$f_i^\varepsilon(0, x, v) = \xi_i^{\text{in}}(x) \left(\frac{m_i}{2\pi kT^{\text{in}}} \right)^{d/2} \exp\left(-\frac{m_i |v|^2}{2kT^{\text{in}}} \right)$$

Passage à la limite

$$\blacktriangleright \xi_i^\varepsilon(t, x) = \int_{v \in \mathbb{R}^d} f_i^\varepsilon(t, x, v) dv \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \xi_i(t, x)$$

$$\blacktriangleright N_i^\varepsilon(t, x) = \frac{1}{\varepsilon} \int_{v \in \mathbb{R}^d} v f_i^\varepsilon(t, x, v) dv \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} N_i(t, x)$$

Hypothèse de travail en limite diffusive : $N_i < +\infty$

\blacktriangleright Convergence vers l'équilibre mécanique $f_i^\varepsilon \rightarrow f_i$:

f_i est solution de $Q_i^m(f_i, f_i) + \sum_{j \neq i} Q_{ij}^b(f_i, f_j) = 0$, donc (théorème H)

$$f_i(t, x, v) = \xi_i(t, x) \left(\frac{m_i}{2\pi kT(t, x)} \right)^{d/2} \exp \left(-\frac{m_i}{2kT(t, x)} |v - u(t, x)|^2 \right)$$

\blacktriangleright Comme $\varepsilon N_i^\varepsilon \rightarrow 0$, $u(t, x) \equiv 0$

\blacktriangleright Hypothèse de gaz parfaits :

pression uniforme et $c_{\text{tot}} = \sum_i \xi_i = 1 \implies T(t, x) \equiv C^{\text{ste}}$

Conservation de la masse

Intégration de l'équation de Boltzmann en $v \in \mathbb{R}^d$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{\mathbb{R}^d} f_i^\varepsilon(v) dv \right) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_x \cdot \left(\int_{\mathbb{R}^d} v f_i^\varepsilon(v) dv \right) = 0,$$

où les opérateurs de collision $Q_i^m(f_i, f_i)$ et $Q_{ij}^m(f_i, f_j)$ disparaissent par invariance.

En prenant la limite $\varepsilon \rightarrow 0$, on obtient l'équation de continuité :

$$\partial_t \xi_i + \nabla_x \cdot N_i = 0.$$

Conservation de la quantité de mouvement

On multiplie l'équation de Boltzmann par v_ℓ , $1 \leq \ell \leq d$, et on intègre en $v \in \mathbb{R}^d$:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^d} v_\ell f_i^\varepsilon(v) dv + \nabla_x \cdot \left(\int_{\mathbb{R}^d} v_\ell f_i^\varepsilon(v) v dv \right) \\ = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j \neq i} \int_{\mathbb{R}^d} v_\ell Q_{ij}^b(f_i^\varepsilon, f_j^\varepsilon)(v) dv := \Theta_\ell^\varepsilon, \end{aligned}$$

où l'opérateur de collision mono-espèce disparaît par invariance.

Règles de collision + formulation faible de $Q_{ij}^b \implies$

$$\begin{aligned} \Theta_\ell^\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j \neq i} \frac{m_j}{m_i + m_j} \left[\iint_{\mathbb{R}^{2d}} \int_{\mathbb{S}^{d-1}} B_{ij}(\omega) f_i^\varepsilon(v) f_j^\varepsilon(v_*) (v_{*\ell} - v_\ell) d\omega dv_* dv \right. \\ \left. + \iint_{\mathbb{R}^{2d}} \int_{\mathbb{S}^{d-1}} B_{ij}(\omega) f_i^\varepsilon(v) f_j^\varepsilon(v_*) |v - v_*| \omega_\ell d\omega dv_* dv \right] \end{aligned}$$

On simplifie : $\Theta_\ell^\varepsilon = \sum_{j \neq i} \frac{m_j}{m_i + m_j} \|B_{ij}\|_{L^1} (\xi_i^\varepsilon N_j^\varepsilon - \xi_j^\varepsilon N_i^\varepsilon)$.

Passage à la limite

► $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\nabla_x \cdot \left(\int_{\mathbb{R}^d} v_\ell f_i(v) v \, dv \right) = \sum_{j \neq i} \frac{m_j}{m_i + m_j} \|B_{ij}\|_{L^1} \left(\xi_i(N_j)_\ell - \xi_j(N_i)_\ell \right)$$

► Terme du membre de gauche $\nabla_x \cdot (\dots)$

$$= \sum_{k=1}^d \frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} \int_{\mathbb{R}^d} v_\ell v_k \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{d/2} e^{-m_i |v|^2 / 2kT} \, dv = \frac{kT}{m_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_\ell}$$

Loi de Maxwell-Stefan ($c_{\text{tot}} = 1$)

$$-\nabla_x \xi_i = \sum_{j \neq i} \frac{\xi_j N_i - \xi_i N_j}{D_{ij}}, \quad \text{avec } D_{ij}^{-1} = \frac{m_i m_j \|B_{ij}\|_{L^1}}{(m_i + m_j) kT}.$$

Plan de l'exposé

- 1 Modèles de diffusion pour les mélanges gazeux
- 2 Modélisation cinétique
- 3 Limite de diffusion
- 4 Propriétés du modèle limite**

Un phénomène de diffusion remontante I

Expérience de Duncan et Toor, 1962

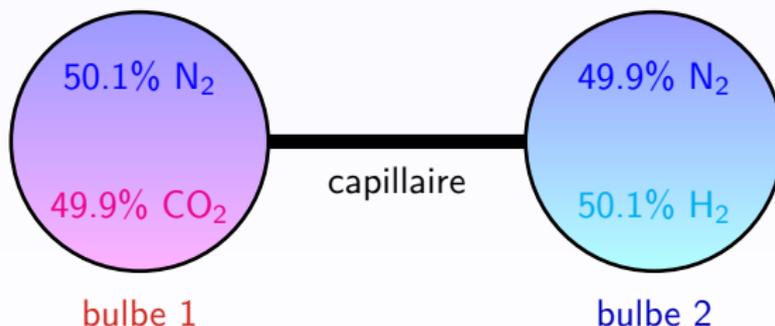
Mélange de trois gaz parfaits

- ▶ Dans le bulbe 1 :

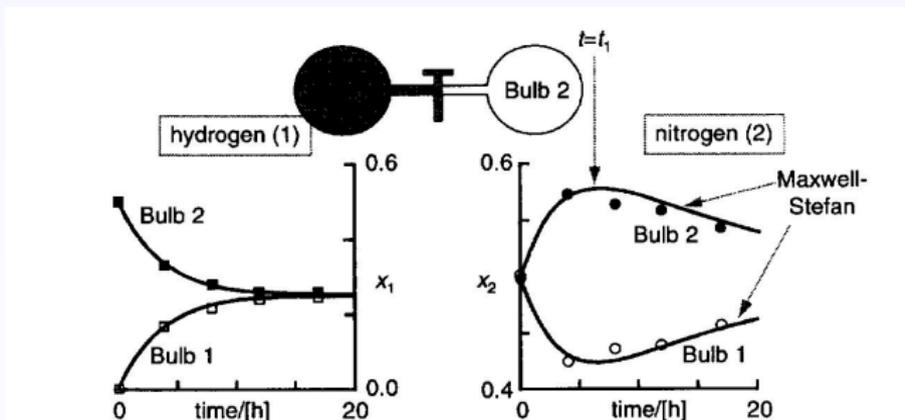
49.9% de CO_2 et 50.1% de N_2

- ▶ Dans le bulbe 2 :

50.1% de H_2 et 49.9% de N_2



Un phénomène de diffusion remontante II



- ▶ Applications aux mélanges gazeux à trois composants ou plus : par exemple l'air dans le cadre de la respiration
- ▶ Importance de la diffusion remontante pour **modéliser la situation respiratoire lors de traitements par l'hélium**