Dégénérescence des équations de Stefan-Maxwell

Vincent PAVAN *

Un des résultats les plus utilisés dans la modélisation du transport d'espèces en mélange gazeux est l'équivalence entre l'approche de Fick et de Stefan-Maxwell. Rappelons qu'énoncées de façon axiomatiques, ces lois s'écrivent respectivement

$$\mathbf{u}_i = \sum_{j=1}^{j=p} D_{ij} \nabla_{\mathbf{x}} n_j \quad \nabla_{\mathbf{x}} n_i = \sum_{j=1}^{j=p} \Lambda_{ij} \mathbf{u}_j \tag{1}$$

où $\mathbf{u}_i$ est la vitesse massique de l'espèce i dans le mélange et n_i sa densité. Les matrices de coefficients Λ_{ij}, D_{ij} sont en outre supposées vérifier un certains nombre de propriétés, de façon à satisfaire des axiomes indispensables liés à la thermodynamique des processus irréversibles. En particulier, sous ces conditions, on peut montrer, si l'on accepte que ces équations décrivent les mêmes régimes de transport, que les matrices D_{ij} et Λ_{ij} sont des pseudos-inverses (au sens de la prescription de l'image et du noyau) l'une de l'autre.

Si la diffusion de Fick est bien décrite par une procédure de Chapman-Enskog classique sur l'opérateur de mélange de Boltzmann, les équations de Stefan-Maxwell sont en général acceptées de façon axiomatiques, en dehors d'une théorie cinétique directe, par simple référence aux équations de Fick.

Or il a été démontré assez récemment que l'on pouvait dériver le formalisme de Stefan-Maxwell, ***indépendamment de celui de Fick***, directement à partir des équations cinétiques, par une méthode des moments appliquée à l'opérateur de mélange.

Ce résultat repose alors ipso-facto le lien qu'il peut exister entre les coefficients précédemment introduits. De ce point de vue, si l'on admet alors que les équations de Fick décrivent un régime continu (faible nombre de Knudsen) proche de l'équilibre, il est possible de penser que les équations de Stefan-Maxwell (méthode des moments) décrivent un régime plus raréfié (Knudsen modéré). La question se pose alors de savoir comment évoluent les équations de Stefan-Maxwell lorsque la raréfaction diminue.

Dans cet exposé, en reprenant les équations de Stefan-Maxwell obtenues par la méthode des moments, nous montrons que ces dernières sont bien posées pour l'obtention d'un développement de Chapman-Enskog. Nous appliquons le formalisme devenu classique de Chen-Levermore-Liu (1994) de façon explicite sur les équations de mélanges. D'une structure hyperbolique non conservative, nous obtenons ainsi que la limite à faible Knudsen des équations de Stefan-Maxwell est bien un ensemble d'équations de type diffusion sur la conservation des espèces, comme attendu. ***L'intérêt de notre exposé est de montrer que nous sommes en outre capables de calculer explicitement les coefficients de la matrice de diffusion sur les espèces par pseudo-inversion de ceux de Stefan-Maxwell***. Finalement, nous reposons de façon méthodique la question du calcul des coefficients de transports dans le régime diffusif, en particulier pour le transport d'espèces dans les mélanges : il apparaît que la méthode de Chapman-Enskog directe et la méthode de Chapman-Enskog menées sur les équations de moment ne rendent pas les mêmes coefficients de transport.

*Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels
5 rue Enrico Fermi
13453 Marseille cedex 13