

ANNALES DE L'I. H. P., SECTION A

ANDRÉ BERROIR

**Contribution à la théorie cinétique des gaz
polyatomiques. Première partie**

Annales de l'I. H. P., section A, tome 12, n° 1 (1970), p. 1-70

http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1970__12_1_1_0

© Gauthier-Villars, 1970, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P., section A » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

Contribution à la théorie cinétique des gaz polyatomiques

PREMIÈRE PARTIE

par

André BERROIR

49, rue de Chatenay, 92-Antony. Tél. BER 76-25

RÉSUMÉ. — Ce travail est publié en deux parties. Dans cet article, qui constitue la première partie, une équation de Boltzmann est établie par intégration de l'équation de Liouville pour un gaz formé de molécules ayant un nombre fini, mais quelconque, de degrés de liberté, dans le cadre de la mécanique classique. Les collisions sont supposées instantanées. L'étude des invariants sommatoires de la collision est faite de façon générale. Pour certaines classes de modèles, un théorème H est démontré.

ABSTRACT. — This work is published in two parts. In this first part, a Boltzmann equation is established by integration of the Liouville equation, for a gas whose molecules have a finite, but arbitrary number of degrees of freedom; the hypothesis are those of classical mechanics. The collisions are assumed to be impulsive. The summational invariants of the collision are studied in detail. For certain classes of molecular models, an H-theorem is obtained.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

	Pages
NOTATIONS.	3
INTRODUCTION.	4

CHAPITRE 1. — SUR LES CHOCs MOLÉCULAIRES		Pages
1.1.	Les différents repères utilisés	16
1.2.	Le potentiel intermoléculaire	17
1.3.	Collision de deux molécules	17
1.4.	Les équations du mouvement	18
1.5.	Intégrales premières et invariants de la collision	18
1.6.	Cas particulier important : les collisions élastiques	18
1.7.	Relation entre les vitesses d'approche avant et après la collision	19
1.8.	Collisions instantanées	21
1.9.	Hypothèses générales	22
1.10.	Collisions inverses.	22
1.11.	Collisions pseudo-inverses	25
1.12.	Invariants sommatoires dans un choc parfait	29
CHAPITRE 2		
2.1.	ÉQUATION DE LIOUVILLE	35
2.1.1.	Définitions et hypothèses	36
2.1.2.	Les équations du mouvement	36
2.1.3.	L'équation de Liouville	37
2.1.4.	Définition des distributions réduites	38
2.1.5.	Distributions tronquées	39
2.1.6.	Deux formules d'intégration	40
2.1.7.	Intégration de l'équation de Liouville	42
2.1.8.	Expression du second membre par une intégrale dans l'espace physique E	45
2.2.	PASSAGE A UNE ÉQUATION DE BOLTZMANN	48
2.2.1.	Remplacement de F'_1 par F_1	48
2.2.2.	Hypothèse des interactions binaires	48
2.2.3.	Hypothèse du chaos moléculaire	49
2.2.4.	Transformation du second membre de l'équation (46)	49
2.2.5.	Hypothèse de faible variation de $F_1(z_1)$	52
2.2.6.	Forme finale de l'équation	53
2.3.	ÉQUATIONS DE VARIATION	54
2.3.1.	Équation de variation pour ψ	54
2.3.2.	Étude de $\mathcal{S}_\psi(f, h)$ dans le cas général.	59
2.4.	LE THÉORÈME H	57
2.5.	LA DISTRIBUTION MAXWELLIENNE	60
2.6.	LES ÉQUATIONS DE CONSERVATION	65
2.6.1.	Cas général	65
2.6.2.	Distribution localement maxwellienne généralisée	67
BIBLIOGRAPHIE.	69

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE 3

3.1.	RECHERCHE DES SOLUTIONS NORMALES DE L'ÉQUATION DE BOLTZMANN
3.2.	TECHNIQUE DE L'INTÉGRATION
3.3.	ÉTUDE DU TENSEUR DES PRESSIONS ET DU VECTEUR FLUX D'ÉNERGIE

CHAPITRE 4

- 4.1. RESTRICTION DU DOMAINE D'INTÉGRATION.
- 4.2. LES MODÈLES DE MOLÉCULES.
- 4.3. LES MODÈLES DE COLLISIONS.
- 4.4. LES FONCTIONS ORTHOGONALES.
- 4.5. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT.

BIBLIOGRAPHIE.

NOTATIONS

Nous employons, pour les notions tensorielles, des notations analogues à celles de Chapman et Cowling [4].

Les vecteurs sont désignés par des lettres en caractères gras : \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{v} ...

La notation α désigne aussi plus généralement un ensemble fini de variables α_i , qui ne se transforme pas obligatoirement comme un vecteur.

Les produits tensoriels de vecteurs sont représentés par la notation dyatique \mathbf{ab} ou plus généralement $\mathbf{ab} \dots \mathbf{l}$, qui désigne le tenseur de composantes $a_\alpha b_\beta \dots l_\lambda$.

Dans cette notation, si f est un scalaire et \mathbf{u} un vecteur, $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}$ est un vecteur de composantes $\frac{\partial f}{\partial x_i}$, $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}}$ est un tenseur du second ordre de composantes $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$.

Les autres tenseurs sont désignés par des lettres minuscules et majuscules en caractères gras romain : exemples : \mathbf{l} , \mathbf{B} , \mathbf{T} , \mathbf{I} , ...

Le produit scalaire de deux vecteurs, et plus généralement le produit contracté p fois de deux tenseurs est indiqué par les notations $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, $\mathbf{t} \cdot \mathbf{a}$, $\mathbf{S} : \mathbf{T}$, $\mathbf{S}^{(p)} \mathbf{T}$. Sauf mention du contraire, la contraction est toujours effectuée sur les indices les plus voisins. Exemples :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} = \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i}; \quad \mathbf{s} : \mathbf{t} = \sum_{ij} s_{ij} t_{ji}$$

Le produit vectoriel de deux vecteurs est noté $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$.

La définition et le calcul de tenseurs par leurs composantes sont utilisés là où cela apparaît plus simple.

D'autres notations sont définies au moment de leur première introduction.

Les renvois à l'intérieur d'un chapitre sont faits en donnant seulement le numéro de la formule. D'un chapitre à un autre ils sont faits en donnant le numéro du chapitre suivi de celui de la formule.

INTRODUCTION

1. Alors que dans l'ouvrage fondamental de Boltzmann [1], se trouvent exposées les idées qui permettent la construction d'une théorie cinétique pour des gaz dont les molécules dépendent d'un nombre arbitraire, fini, de paramètres, l'étude des modèles de gaz polyatomiques n'a pas connu, de loin s'en faut, un développement comparable à celui qu'a pris la théorie cinétique des gaz monoatomiques. Pendant que l'étude théorique des gaz monoatomiques au moyen de l'équation de Boltzmann faisait l'objet d'un grand nombre de travaux, les contributions à la théorie cinétique des gaz polyatomiques étaient très restreintes dans la première moitié du siècle.

Le modèle de molécules sphériques rugueuses, proposé par Bryan [2] en 1894, puis étudié par Pidduck [3] en 1922, Chapman et Cowling [4] en 1939, un modèle voisin (sphères rugueuses à rayon variable) étudié par Chapman et Hainsworth [5] en 1924, le modèle des sphères lisses surchargées, proposé par Jeans [6] en 1904, et un modèle d'ovaloides rigides, étudié par Ishida [7] en 1917, sont les seuls qui aient fait l'objet de publications dans cette période. On peut citer aussi une analyse de Tolman [8] sur les collisions entre molécules non sphériques et sur le théorème H.

On peut donner diverses explications à cette désaffection :

— tout d'abord, la théorie cinétique des gaz monoatomiques permet de rendre compte, avec un succès inespéré, de nombreuses propriétés de gaz relativement complexes. En particulier, la détermination des coefficients de viscosité de cisaillement et de diffusion par la méthode de Chapman-Enskog donne un accord très convenable avec l'expérience pour des gaz tels que CO_2 , N_2 ou CH_4 (voir par exemple, Chapman et Cowling [4], chap. 12).

— d'autre part, les potentiels intermoléculaires, relativement bien connus pour des gaz monoatomiques, le sont beaucoup moins bien pour les gaz polyatomiques, même les plus simples ;

— la complexité des calculs nécessaires à l'obtention d'approximations des coefficients de transport dans le cas des molécules sphériques, où les

variables ne sont que trois, n'incite pas à augmenter le nombre de ces variables sans avoir tiré le maximum du modèle le plus simple ;

— enfin, la situation n'est pas simplifiée par le fait que, dans la réalité, le traitement de certains degrés de liberté des molécules relève de la mécanique quantique (vibration presque toujours, et parfois rotation) alors que d'autres relèvent le plus souvent d'une formulation classique de la mécanique (translation et presque toujours rotation).

2. Cependant, les insuffisances du modèle monoatomique pour traduire les propriétés des gaz polyatomiques sont telles qu'elles justifient un développement de modèles plus élaborés :

2.1. Le coefficient de conductivité thermique d'un gaz polyatomique n'est pas obtenu avec une bonne approximation dans le modèle monoatomique ; dans la théorie classique de Chapman-Enskog pour les gaz peu denses, on montre que λ , coefficient de conductivité thermique, est lié à μ , coefficient de viscosité de cisaillement, par la formule :

$$(1) \quad m\lambda = f\mu c_v$$

où c_v est la chaleur spécifique moléculaire à volume constant, m la masse de la molécule et f un coefficient qui dépend de la loi choisie pour le potentiel intermoléculaire. Si l'on choisit le potentiel maxwellien (répulsion proportionnelle à r^{-5}) on a exactement

$$f = \frac{5}{2},$$

alors que, pour un grand nombre de potentiels, et en particulier pour le modèle des sphères rigides élastiques, la valeur de f est peu différente de cette valeur. Or, si cette valeur coïncide bien avec celle que donne l'expérience pour les gaz monoatomiques (à l'exception de l'Hélium aux basses températures), elle est très éloignée de la réalité pour les gaz polyatomiques. Ce fait est très compréhensible, puisque, dans le calcul de λ qui conduit à la formule (1), seule est prise en considération l'énergie de translation de la molécule, qui dans le cas de la théorie classique, coïncide avec l'énergie totale, alors que ce n'est pas le cas pour une molécule plus compliquée.

Ceci a conduit Eucken [9] en 1913, à proposer, pour les gaz polyatomiques la formule semi-empirique

$$m\lambda = (f_{tr}c_{tr} + f_{int}c_{int})\mu,$$

où

$$c_{tr} = \frac{3}{2}k$$

(k constante de Boltzmann), et

$$c_{\text{int}} = c_v - c_{\text{tr}}.$$

Un raisonnement fondé sur des considérations de libre parcours moyen amena Eucken à proposer les valeurs

$$f_{\text{tr}} = \frac{5}{2} \quad \text{et} \quad f_{\text{int}} = 1.$$

Cependant cette formule, améliorée par Chapman et Cowling sous la forme :

$$m\lambda = \frac{5}{2} c_{\text{tr}} \mu + c_{\text{int}} \rho D,$$

où D désigne le coefficient de self-diffusion et ρ la densité, s'est révélée insuffisante, lorsque les mesures de λ sont devenues plus précises, pour traduire correctement les variations de λ en fonction de la température. La validité de la théorie monoatomique, même avec des corrections semi-empiriques, atteint donc là ses limites.

2.2. L'étude de la dispersion et l'absorption des ondes sonores dans un gaz polyatomique fait apparaître des phénomènes de relaxation dûs au déséquilibre créé par le passage de la perturbation, entre la « température interne » définie à partir de l'énergie interne, et la « température de translation » définie elle, à partir de l'énergie de translation. Ce déséquilibre ne cesse pas immédiatement après la disparition de la perturbation ; un certain nombre de collisions moléculaires est nécessaire avant que l'équilibre macroscopique se rétablisse. La détermination de ces temps de relaxation et l'étude des phénomènes qui leur sont liés sont évidemment impossibles avec le modèle monoatomique où n'existe aucun transfert entre énergie interne et énergie de translation.

2.3. Ce même processus d'échange d'énergie entraîne, pour les gaz polyatomiques, l'existence d'un deuxième coefficient de viscosité (viscosité de volume), qui n'apparaît pas dans la théorie de Chapman-Enskog pour les gaz de faible densité.

2.4. Des phénomènes, classés par Waldmann [10] sous le terme générique de « tensoriels », tels que polarisation, biréfringence, alignement des molécules dans les jets moléculaires, effet Senftleben, différences entre les coefficients de transport de l'orthohydrogène et du parahydrogène

sont, de toute évidence, impossibles à interpréter en prenant pour le gaz le modèle monoatomique.

3. Le développement des mesures des propriétés des gaz, tant sur le plan qualitatif (précision) que sur le plan quantitatif (étude de nombreux gaz, dans une gamme de température très étendue) et la description de phénomènes nouveaux justifie pleinement le regain d'intérêt qui s'est porté sur le développement d'une théorie cinétique des molécules polyatomiques.

Deux voies s'offrent naturellement à l'esprit :

— la première consiste à traiter les degrés de liberté interne dans l'optique de la théorie quantique, en conservant la formulation classique pour les degrés de liberté de translation. C'est la théorie dite « semi-quantique » ;

— la seconde consiste à supposer que la molécule dépendant d'un nombre fini de paramètres, obéit aux lois de la mécanique classique, tant dans son mouvement propre que lors des collisions. C'est la théorie dite « classique ». C'est celle-ci qui fera l'objet de notre travail.

Nous allons cependant donner un bref aperçu des possibilités de la théorie semi-quantique.

4. Théorie semi-quantique : les états internes de la molécule sont discrets, chacun étant caractérisé par un ensemble, I , de nombres quantiques ; les niveaux d'énergie internes sont eux aussi discrets et désignés par E_I . Pour chaque état quantique on peut définir une fonction de distribution $f_I(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$, où \mathbf{r} désigne le vecteur position de la molécule, \mathbf{c} son vecteur vitesse et t le temps. Wang-Chang et Uhlenbeck [11] et de Boer [12] ont établi pour l'ensemble des fonctions $f_I(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ le système d'équations intégrodifférentielles (2), valable pour des gaz de faible densité :

$$(2) \quad \frac{\partial f_{I_1}(\mathbf{c}_1)}{\partial t} + \mathbf{c}_1 \cdot \frac{\partial f_{I_1}(\mathbf{c}_1)}{\partial \mathbf{x}_1} = \sum_{I_2, I_1', I_2'} \int (f_{I_1'}(\mathbf{c}_1') f_{I_2'}(\mathbf{c}_2') - f_{I_1}(\mathbf{c}_1) f_{I_2}(\mathbf{c}_2)) \sigma_{I_1 I_2}^{I_1' I_2'}(\theta, E) g d\mathbf{k} d\mathbf{c}_2$$

\mathbf{k} désigne le vecteur unitaire de la droite joignant les centres des 2 molécules, g la quantité $g = |\mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_1|$ et $\sigma_{I_1 I_2}^{I_1' I_2'}(\theta, E)$ la section efficace de la collision qui fait passer le système des deux molécules de l'état quantique $I_1 I_2$ à l'état quantique $I_1' I_2'$. Cette section efficace dépend de l'énergie totale E des deux molécules dans le système du centre de masse et de l'angle de déflexion θ , et satisfait à l'équation du bilan détaillé :

$$g^2 \sigma_{I_1 I_2}^{I_1' I_2'} = g'^2 \sigma_{I_1' I_2'}^{I_1 I_2}$$

En fait l'équation (2) n'est valable que si les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés et sont suffisamment éloignés (voir la discussion par Waldmann dans [10]). L'impossibilité de traiter par cette méthode les degrés de liberté de rotation, qui sont toujours dégénérés, empêche de décrire les phénomènes « tensoriels ». Néanmoins, cette théorie permet, au moins dans le principe, d'obtenir des renseignements sur la contribution des degrés internes à la conductivité thermique [13], la viscosité de volume, la dispersion du son et les temps de relaxation [11], [12]. Mais, pour pouvoir passer du principe à la pratique, il faut disposer des sections efficaces des collisions inélastiques de deux molécules, et les renseignements dans ce domaine sont rares [14].

Pour étudier le cas des niveaux dégénérés et en particulier des molécules avec spin, Waldmann [15] et [10], a établi une autre équation, compliquée, qui a été étudiée plus spécialement dans le cas d'un gaz de Lorentz, où les seules collisions sont celles qui interviennent entre une molécule avec spin et une molécule sphérique sans spin [16]. La théorie semi-quantique « idéale » qui contiendrait comme cas particuliers à la fois celle de Wang-Chang et Uhlenbeck et celle de Waldmann et qui formulerait une équation générale de transport n'est pas encore faite.

5. Les équations de Wang-Chang et Uhlenbeck et de Waldmann sont du type :

$$(3) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f}{\partial t},$$

où le second membre (terme de collision) est d'une forme plus ou moins analogue au terme correspondant de l'équation de Boltzmann pour les gaz monoatomiques. Pour éviter les difficultés de résolution il est possible d'utiliser, dans le cas des gaz polyatomiques, une méthode analogue à celle que Krook [17] a proposée pour les gaz monoatomiques : cette méthode consiste à remplacer, dans l'équation cinétique (3) le second membre par un terme de collision « statistique » qui « imite » les propriétés du terme de collision intégral de Boltzmann. Cette technique a été utilisée en particulier par Brau [18] [19], qui a défini des modèles du type de Krook et du type de Fokker-Planck et les a utilisés pour l'étude, dans le cadre classique ou semi-quantique, des propriétés de transfert et de la dispersion et l'absorption des ondes sonores dans des gaz formés de molécules diatomiques sans degré de vibration. Cette méthode, féconde pour certaines applications, repose sur le choix, plus ou moins arbitraire, d'un modèle pour l'équation cinétique. Il apparaît intéressant de pouvoir pousser le

plus loin possible l'étude de l'équation (3) avec un second membre « exact », de façon à pouvoir, en particulier, tester la validité des modèles utilisés.

6. L'équation de Boltzmann en théorie classique : en 1956, Curtiss [20] a étudié une modification de l'équation de Boltzmann monoatomique pour l'adapter au cas où les molécules sont des corps convexes non sphériques, dans lesquels le centre d'inertie est centre de symétrie et le potentiel intermoléculaire un potentiel « rigide » (choc élastique parfait des corps rigides convexes); l'utilisation d'une méthode heuristique analogue à celle décrite dans Chapman et Cowling [4], conduit à écrire le terme de collision sous la forme :

$$(4) \quad J = \int (ff_1 - f'f'_1) \mathbf{k} \cdot \mathbf{g} S(\mathbf{k}) d\mathbf{k} dv_1 d\boldsymbol{\alpha}_1 d\omega_1$$

Cette démonstration, comme celle de Chapman et Cowling dont elle dérive, ne permet pas de comprendre clairement comment apparaît l'hypothèse du chaos moléculaire, ni où intervient fondamentalement le fait que chaque molécule a un centre de symétrie. Les équations de variation sont établies en utilisant la notion de collisions pseudo-inverses et les propriétés des invariants sommatoires : ces derniers sont supposés être, dans ce cas : une constante, la quantité de mouvement, le moment cinétique (ce qui n'est pas clair) et l'énergie cinétique totale. La distribution à l'équilibre, supposée obtenue par des considérations de mécanique statistique, est écrite

$$f^0 = \frac{n^* m^{1/2} \sqrt{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3}}{(2\pi kT)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} - \frac{\boldsymbol{\Omega} \mathbf{I} \boldsymbol{\Omega}}{2kT}\right),$$

où

$$n^* = n \frac{\sin \beta}{Q} \exp \frac{\boldsymbol{\omega}_0 \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_0}{2kT}, \quad Q = \int \exp\left(\frac{\boldsymbol{\omega}_0 \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_0}{2kT}\right) \sin \beta d\boldsymbol{\alpha}.$$

Les notations sont :

$\boldsymbol{\alpha} = \alpha, \beta, \gamma$: angles d'Euler qui repèrent la molécule ; \mathbf{I} : tenseur central d'inertie, de moments principaux $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$; $\boldsymbol{\omega}_0(r, t)$: vitesse angulaire moyenne des molécules au point r , à l'instant t ; $\boldsymbol{\omega}$: vitesse angulaire d'une molécule ; $\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_0$; $\mathbf{v}_0(r, t)$: vitesse moyenne de translation des molécules au point r à l'instant t ; $\mathbf{v} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$: vitesse d'agitation ; $n = \frac{\rho}{m}$ est la densité numérique.

La méthode de Chapman-Enskog est utilisée pour résoudre l'équation (3) dans le cas de faibles variations de f autour de f^0 . En décomposant l'espace des variables α , ou espace des orientations, en petits éléments, l'auteur établit, par une méthode analogue à celle utilisée pour les mélanges de gaz monoatomiques, un système d'équations intégrales. Puis il recherche les solutions de ce système parmi les fonctions d'un certain type, en utilisant une méthode variationnelle décrite dans [14]. Il obtient ensuite les expressions des différents coefficients de transport en fonction des coefficients qui apparaissent dans les développements en série de polynômes de Sonine. Le raisonnement n'apparaît cependant pas entièrement satisfaisant : tout d'abord, le partage de l'espace des orientations en petits éléments semble artificiel et son utilité n'apparaît pas clairement. Mais surtout le choix des fonctions parmi lesquelles on recherche les solutions est trop restrictif. Par exemple, pour l'équation

$$\sum_j \tau_j \mathcal{F}_{ij}(\mathbf{A}) = - \left\{ 4 - \frac{mV_i^2}{2kT} - \frac{\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \mathbf{I}_i \cdot \boldsymbol{\Omega}_i}{2kT} \right\} \mathbf{V}_i f_i^{(0)},$$

l'auteur suppose que la fonction $\mathbf{A}_i(\mathbf{V}, \boldsymbol{\Omega})$ est de la forme $\mathbf{A}_i = \mathbf{V}_i A_i$, où le scalaire A_i dépend uniquement des deux scalaires

$$\varepsilon_i^t = \frac{mV_i^2}{2kT} \quad \text{et} \quad \varepsilon_i^r = \frac{\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \mathbf{I}_i \cdot \boldsymbol{\Omega}_i}{2kT}.$$

La forme générale de \mathbf{A}_i est en fait bien plus compliquée (voir notre chapitre 3). L'hypothèse faite revient à supposer que la distribution du moment cinétique est isotrope. Malgré les insuffisances que nous venons de décrire, le travail de Curtiss a servi de base à une série d'applications : dans [21], [22] et [23] sont calculés, à partir des résultats de [20], les coefficients de transport d'un gaz de faible densité formé de molécules en forme de sphérocyndres.

En 1958, Taxman [24], écrit, pour un gaz polyatomique, l'équation de Boltzmann

$$(5) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = \int (f'' f_1'' - f f_1) g b d b d \phi d c_1 d \boldsymbol{\Omega}_1 ;$$

$\boldsymbol{\Omega}$ représente l'ensemble des paramètres internes de la molécule (y compris ceux qui fixent son orientation) ; g, b, ϕ ont la même signification que dans le cas monoatomique ; f'' a la même signification que la notation f' du chapitre premier de ce travail. L'auteur déclare avoir obtenu (5) « par les arguments habituels ». L'absence du terme $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}} \cdot (\dot{\boldsymbol{\Omega}} f)$ au premier membre de (5)

indique implicitement que les variables Ω vérifient $\dot{\Omega} = 0$; autrement dit, on a choisi comme variables dans f les intégrales premières du mouvement de la molécule isolée, et l'on suppose de plus que f ne dépend pas des autres paramètres internes. Cette hypothèse, en faveur de laquelle on peut présenter des arguments physiques (voir Waldmann [10]) n'est cependant pas explicitement formulée par l'auteur, non plus que celle, équivalente à l'isotropie de f , qui lui permet d'obtenir des développements en série par rapport à c^2 et à l'énergie interne E_Ω . Après avoir annoncé une démonstration du théorème H par utilisation des « cycles fermés de collisions correspondantes » de Boltzmann, Taxman étudie les coefficients de transport, et considère la théorie ainsi obtenue comme la limite classique de la théorie semi-quantique de Wang-Chang et Uhlenbeck. Cette dernière conclusion est erronée, comme le montre Waldmann dans [10]. Malgré ses lacunes, ce travail présente l'avantage de montrer clairement comment la situation est compliquée, dans le cas polyatomique, par la non-existence d'une collision inverse d'une collision donnée.

En 1963, Curtiss et Dahler [25], utilisent des méthodes mises au point dans l'étude des gaz denses de molécules monoatomiques, pour obtenir, à partir de l'équation de Liouville, une équation de Boltzmann qui est écrite sous la forme :

$$(6) \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \kappa \right) f(z_1, t) = \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \mathbf{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} (S(f(z_1, t)f(z_2, t))) dz_2;$$

$z_1 = (\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1)$ et z_2 sont les points représentatifs des deux molécules dans l'espace des phases; φ_{12} est le potentiel intermoléculaire; κ est l'opérateur de Liouville pour la molécule isolée, et S est l'opérateur dont l'effet sur un système de deux molécules est le suivant : il transforme les coordonnées du système dans l'espace des phases « en remontant le temps » jusqu'à ce que les molécules n'interagissent plus, puis les transforme « en descendant le temps » pendant une durée égale et en supposant que le potentiel intermoléculaire reste nul pendant cette deuxième phase. A partir de (6) les auteurs retrouvent (4) dans le cas de molécules rigides symétriques à potentiel rigide. Cependant, le passage de (6) à (4) suppose que la fonction de distribution f est une fonction paire de la rotation ω de la molécule. On peut valablement supposer, comme le font Curtiss et Dahler, que ω_0 , vitesse de rotation moyenne des molécules, est nulle en tout point en l'absence de couples extérieurs. Mais il ne semble pas possible d'en déduire sans hypothèse supplémentaire, la parité de f par rapport à ω .

Dans un article parallèle, Dahler et Sather [26], étudient en détail le modèle proposé par Jeans [6] des sphères lisses et élastiques dont le centre

de masse ne coïncide pas avec le centre de symétrie. Ils montrent que ce modèle a la particularité de comporter l'existence, pour tout choc, d'un choc inverse. Dans l'étude de la fonction de distribution au voisinage de l'équilibre par la méthode de Chapman-Enskog, f est supposé indépendant de l'orientation de la molécule, et, par une démonstration fautive, ne sont conservés dans le développement de f que les termes qui ne sont pas fonction de l'orientation du vecteur rotation.

L'influence de cette anisotropie a été mise en évidence par Kagan et Afanas'ev [28] dans l'étude des propriétés d'un gaz de sphérocyndres fondée sur l'équation établie par Taxman, et par Waldmann [29] dans l'étude du coefficient de diffusion d'un gaz de Lorentz de sphères rugueuses. Pour en préciser la portée, Condiff, Lu et Dahler [30], ont repris l'étude détaillée du modèle des sphères rugueuses de Bryan [2]. Ils établissent dans ce cas, l'équation de Boltzmann sous la forme où nous l'obtenons au chapitre 2, en étudiant en détail les chocs pseudo-inverses. Ils montrent que l'équation intégrale obtenue par la méthode de Chapman-Enskog est une équation de Fredholm à noyau non symétrique et établissent une équation symétrisée qui leur fournit des majorants pour le calcul des coefficients de transport. Ces coefficients sont obtenus par des développements en série triple de polynômes des variables v^2 , Ω^2 et $(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\Omega})^2$. En résolvant de façon approchée le système infini d'équations linéaires obtenu, pour différents choix des termes conservés, ils montrent que, pour le modèle utilisé, l'influence de l'anisotropie du vecteur rotation par rapport au vecteur vitesse n'est pas négligeable pour le coefficient de conductivité thermique et beaucoup plus faible pour les coefficients de viscosité. On doit noter une erreur, mineure, dans leur équation (30) où la valeur exacte du dernier terme est $2B_4\mu^2w^6\Omega^4$ et non $4B_4\mu_2w^6\Omega^4$ (voir *infra*, chap. 3). Cette erreur est d'ailleurs reproduite dans [33].

L'étude de l'influence de l'anisotropie du vecteur rotation est aussi le but du travail de Sandler et Dahler [31] pour un gaz de sphérocyndres. Après avoir établi de façon heuristique une équation de Boltzmann analogue à (6) en supposant f indépendant de l'orientation de la molécule, les auteurs déclarent avoir démontré que la fonction f est une fonction paire de $\boldsymbol{\Omega}$, vecteur rotation, et que l'équation de Fredholm obtenue est à noyau symétrique. Limitant leurs développements à un petit nombre de termes, ils montrent sur des résultats numériques que l'influence de l'anisotropie de $\boldsymbol{\Omega}$ est faible, plus encore que dans le cas des sphères rugueuses.

Dans une autre voie, en généralisant la méthode des 13 moments de Grad et celle de Waldmann [29], McLaughlin et Dahler [32], obtiennent

des résultats comparables à ceux de [30], pour les coefficients de transport des gaz de sphères rugueuses.

7. Le rapide examen que nous venons de faire des différents travaux publiés sur la théorie classique montrent à l'évidence que de nombreuses lacunes subsistent dans cette matière. C'est à l'étude de certaines de ces questions que nous avons consacré le présent travail. Le cadre dans lequel nous avons choisi de travailler est assez général pour comprendre comme cas particuliers tous les modèles décrits ci-dessus, sans être pour autant le plus compliqué que l'on puisse imaginer : toute notre théorie est faite dans le cas d'un modèle à collision « instantanée » : au cours de la collision, de durée nulle, les paramètres qui fixent la position et la forme d'une molécule ne varient pas ; seuls varient les paramètres de « vitesse ». Cette restriction apporte de considérables simplifications en de nombreux points de notre étude. Par souci de cohésion, toutes les démonstrations ont été faites sous cette hypothèse. Cependant, un certain nombre d'entre elles peuvent facilement être étendues au cas d'un potentiel intermoléculaire quelconque.

Dans le chapitre premier, après avoir donné quelques définitions et précisé la notion de choc parfait, nous étudions en détail le problème de l'existence de chocs inverses ; ce problème est important car la théorie des modèles qui possèdent une telle propriété est considérablement simplifiée. Nous donnons la forme générale des modèles correspondants, qui généralisent le modèle des sphères surchargées cité ci-dessus. Nous étudions ensuite des modèles où existent des paires de collisions présentant un degré de symétrie moins important. Ces collisions, dites pseudo-inverses, jouent un rôle considérable dans le modèle des sphères rugueuses, comme nous l'avons dit plus haut, mais il existe une classe plus vaste de modèles dans lesquels elles apparaissent. Enfin, nous terminons ce premier chapitre par l'étude des invariants sommatoires dans un choc parfait : ces invariants sont bien connus dans la théorie monoatomique, si bien connus même que leur définition correcte est souvent omise dans les traités classiques. Il en résulte qu'une assez grande confusion apparaît lorsque l'on passe à la théorie des gaz polyatomiques : il n'est qu'à voir la diversité des interprétations, dans les articles cités ci-dessus, sur le point de savoir si le moment cinétique (en un point fixe ou en un point lié à la molécule) est ou non un invariant sommatoire ! Faute de définition précise, toute réponse correcte est impossible. La distinction que nous introduisons entre invariants sommatoires propres et dégénérés est importante au chapitre 2 pour l'étude de la distribution maxwellienne. Nous montrons aussi que le nombre

total des invariants sommatoires est compris entre 4 et $n + 1$, n étant le nombre des paramètres nécessaires à la description de la molécule.

Le chapitre 2, divisé en six parties, est consacré à l'obtention d'une équation de Boltzmann et à l'étude de ses premières propriétés. Dans 2.1, nous partons de l'équation de Liouville et, en utilisant des distributions tronquées analogues à celles que Grad [34] utilise pour la théorie monoatomique, nous obtenons par intégration une équation intégrodifférentielle reliant les distributions tronquées d'ordre 1 et 2. Le second membre de cette équation est tout d'abord obtenu comme une intégrale calculée sur un sous-ensemble de l'espace des phases. Puis nous le transformons pour obtenir une intégrale plus aisément manipulable. Notons que, dans un article récent, She et Dahler [33] utilisent une méthode analogue, au début du moins, mais l'écriture, faisant intervenir un Jacobien, et le choix des variables d'intégration sont différents des nôtres. 2.2 est consacré à la formulation et à la discussion des hypothèses qui permettent le passage de l'équation précédente à une équation du type de Boltzmann. En particulier sont discutés le cas où existent des collisions inverses et celui où existent des collisions pseudo-inverses. Dans le second cas, on montre ce que la structure du modèle des sphères rugueuses a de particulier et qui permet d'obtenir un second membre analogue au second membre de la théorie monoatomique. Pour les autres modèles à collisions pseudo-inverses, une hypothèse supplémentaire est formulée concernant la fonction de distribution. Nous distinguons ainsi deux classes de modèles particuliers, notées \mathfrak{M} et \mathfrak{M}^* , pour lesquelles l'équation de Boltzmann a une structure plus simple que dans le cas général. 2.3 est consacré aux équations de variation pour des fonctions quelconques des paramètres d'une molécule, et à l'obtention de résultats techniques, utiles pour la suite. Dans 2.4, un théorème H est démontré, pour les modèles \mathfrak{M} et \mathfrak{M}^* , qui permet, dans le sous-chapitre 2.5, l'étude des distributions maxwelliennes, correspondant à un équilibre macroscopique. L'existence d'invariants sommatoires dégénérés conduit à une distribution d'équilibre qui dépend d'une fonction arbitraire de ces invariants dégénérés. Dans le cas où l'hamiltonien a une forme particulière, obtenue pour tous les modèles usuels, et tous ceux qu'il est naturel d'envisager, on peut se débarrasser de cette fonction arbitraire et obtenir une forme proche de la forme classique de Maxwell. Le sous-chapitre 2.6 traite des équations de conservation dans le cas général et lorsque la fonction de distribution est maxwellienne.

Le chapitre 3 est consacré à la recherche des solutions normales (au sens de Grad) de l'équation de Boltzmann, par un développement du type Chapman-Enskog. Contrairement au cas monoatomique, les solutions de

l'équation du bilan détaillé ne sont pas en général solutions de l'équation de Boltzmann. Le développement doit se faire à partir d'une fonction $f^{(0)}$ plus compliquée que la distribution maxwellienne f^0 . Nous montrons que les équations intégro-différentielles à résoudre pour obtenir les termes successifs du développement d'Enskog sont des équations de Fredholm, et nous explicitons le second membre de celle qui correspond au premier terme du développement. L'équation homogène adjointe de l'équation de Fredholm admet comme seules solutions, pour les modèles \mathfrak{M} et \mathfrak{M}^* , les invariants sommatoires de la collision. Le calcul de la première approximation est poursuivi en détail dans le cas restrictif, mais usuel, où le seul invariant non dégénéré, linéaire par rapport aux paramètres p_i , est la quantité de mouvement. Puis le problème est restreint à la recherche des variations de f autour de la distribution maxwellienne f^0 , ce qui est justifié puisque f^0 correspond à l'équilibre macroscopique du système. Nous montrons aussi pourquoi il n'était pas possible de développer directement autour de f^0 , sans passer par $f^{(0)}$. Dans la deuxième partie du chapitre 3, est développée une technique qui permet de procéder à l'intégration par rapport à des paramètres d'orientation globale. Le sous-chapitre 3.3 est consacré à l'étude du tenseur des pressions et du flux d'énergie thermique et conduit à la définition du coefficient de conductivité thermique et des coefficients de viscosité et à leur expression en fonction de scalaires, vecteurs ou tenseurs solutions d'équations intégrales qui sont écrites.

Le chapitre 4 est consacré à la formulation concrète des résultats précédents pour un certain nombre de modèles particuliers, et à l'étude des méthodes utilisables pour la résolution des équations intégrales. En particulier, y sont étudiés les développements en séries de polynômes et la construction d'une famille de polynômes orthogonaux à trois variables est élaborée.

8. Dans cette étude, qui a essentiellement pour objet la mise au point d'une théorie cohérente, nous n'avons pas poussé la résolution jusqu'au calcul numérique. Ce calcul nécessite l'évaluation d'intégrales sur des domaines assez compliqués : les difficultés que l'on y rencontre ne sont pas théoriques, mais seulement de mise en œuvre ; elles ne sont pas, de nature, différentes de celles rencontrées dans la théorie monoatomique : seul, l'ordre de grandeur du volume des calculs change. Il est obligatoire d'envisager le traitement de ces calculs sur ordinateur ; ceci fera, de notre part, l'objet de travaux ultérieurs. Quelques-uns des résultats des chapitres 1, 2, 3 ont été annoncés dans [35], [36] et [37]. Les chapitres 3 et 4 constituent la deuxième partie, qui sera publiée ultérieurement.

Ce travail a été réalisé sous la direction de M. le Professeur H. Cabannes. Il a été accepté par la Faculté des Sciences de Paris comme thèse de Doctorat ès Sciences Mathématiques. Cette thèse a été soutenue le 29 avril 1969.

CHAPITRE PREMIER

SUR LES CHOCS MOLÉCULAIRES

Ce chapitre contient des généralités sur la schématisation employée dans ce travail pour la description d'une molécule et l'étude de l'interaction de deux molécules. Le modèle des collisions instantanées est traité plus spécialement ; on prouve en particulier que tous les modèles de cette famille qui possèdent des collisions inverses sont d'un type déterminé, qui est décrit. On démontre enfin un résultat annoncé antérieurement, sur les invariants sommatoires dans un choc parfait.

1.1. LES DIFFÉRENTS REPÈRES UTILISÉS. — Suivant les cas, il sera commode d'utiliser l'un ou l'autre des trois procédés suivants de description du système :

a) l'espace physique E , muni d'une structure d'espace affine à 3 dimensions : une molécule sera considérée ici comme un système matériel occupant à un instant donné un volume fini V de E , limité par une surface fermée simplement connexe. La distribution de masse pourra n'être non nulle que dans une partie de V . L'évolution de la molécule V au cours du temps sera supposée définie par la connaissance d'un nombre fini, s , de paramètres ; ces paramètres, notés q_i ($i = 1, \dots, s$) seront : les trois coordonnées x_i ($i = 1, 2, 3$) d'un point caractéristique de la molécule (par exemple le centre d'inertie), dans une base de E (on écrira globalement \mathbf{x}) ; les paramètres internes a_j ($j = 4, \dots, s$) (notés globalement \mathbf{a}) qui fixent la forme de la molécule et son orientation dans E . Soit \mathcal{Q} l'espace de configuration, isomorphe à \mathbf{R}^s , dont un point représentatif a pour coordonnées q_i ($i = 1, \dots, s$). On se servira aussi de l'espace \mathcal{A} (coordonnées a_j). On a $\mathcal{Q} = E \times \mathcal{A}$. A cet espace \mathcal{Q} on associera l'espace des moments \mathcal{P} dont le point représentatif a pour coordonnées l'ensemble des valeurs des moments conjugués p_i des variables x_i et a_j . On notera \mathbf{p}_x l'ensemble p_1, p_2, p_3 et \mathbf{p}_a l'ensemble des moments conjugués des variables \mathbf{a} .

b) L'espace des phases γ : dans cet espace à $2s$ dimensions l'état de chaque molécule est représenté par un point z , dont les s premières coordonnées sont les q_i , les s suivantes étant les p_i . On écrira aussi $z = (q, p)$. L'espace γ est isomorphe à $\mathcal{Q} \times \mathcal{P}$.

c) L'espace des phases $\gamma^{(2)}$: c'est l'espace produit $\gamma \times \gamma$. Dans cet espace, un couple de molécules est représenté par un point ζ noté aussi (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) où \mathbf{Q} est un point de $\mathcal{Q}^{(2)} = \mathcal{Q} \times \mathcal{Q}$ de coordonnées $q_1^1, \dots, q_s^1, q_1^2, \dots, q_s^2$ et \mathbf{P} un point de $\mathcal{P}^{(2)} = \mathcal{P} \times \mathcal{P}$ de coordonnées $p_1^1, \dots, p_s^1, p_1^2, \dots, p_s^2$.

1.2. LE POTENTIEL INTERMOLECULAIRE. — Le mouvement d'un système isolé de deux molécules est supposé régi par l'Hamiltonien

$$H^{(2)}(\zeta) = H(z^1) + H(z^2) + \Phi(q^1, q^2),$$

où $H(z)$ est l'Hamiltonien d'une molécule isolée dans l'espace. L'Hamiltonien H sera supposé indépendant du temps. Le potentiel intermoléculaire $\Phi(q^1, q^2)$ est une fonction symétrique de ses deux arguments. Nous la supposerons de classe \mathcal{C}^1 dans un domaine de $\mathcal{Q}^{(2)}$ qui sera précisé plus loin, et nulle à l'infini. Le principe d'homogénéité de l'espace physique nous montre que le potentiel Φ doit être invariant si l'on fait subir au système des deux molécules une translation quelconque dans l'espace physique.

Ceci entraîne que Φ doit être une fonction de $\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1$, de \mathbf{a}^1 et de \mathbf{a}^2 exclusivement. De même, l'application du principe d'isotropie entraîne que Φ doit être invariant par toute rotation globale du système des deux molécules dans l'espace physique.

On désignera par $\psi(q^1, q^2)$ le vecteur gradient de Φ par rapport au premier groupe de coordonnées : ses composantes sont

$$\psi_i(q^1, q^2) = \frac{\partial}{\partial q_i^1} \Phi(q^1, q^2), \quad (i = 1, \dots, s).$$

1.3. COLLISION DE DEUX MOLÉCULES. — On désignera par ce terme l'évolution du système des deux molécules lorsque son point représentatif \mathbf{Q} dans $\mathcal{Q}^{(2)}$ appartient au domaine F où Φ est défini et non nul. Le début de la collision sera défini par l'instant t^- où \mathbf{Q} pénètre dans F , la fin de la collision correspond à l'instant t^+ où \mathbf{Q} quitte F . Les points représentatifs dans $\gamma^{(2)}$ seront notés respectivement : $\zeta^- = (z^{1-}, z^{2-})$ et $\zeta^+ = (z^{1+}, z^{2+})$. L'expression « choc de deux molécules » sera réservée aux collisions dites instantanées, étudiées plus loin.

1.4. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT. — Elles s'écrivent :

$$\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial \mathbf{H}^{(2)}}{\partial \mathbf{P}}; \quad \dot{\mathbf{P}} = - \frac{\partial \mathbf{H}^{(2)}}{\partial \mathbf{Q}},$$

ou encore :

$$(1) \quad \begin{cases} \dot{q}^1 = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p^1}(q^1, p^1); & \dot{p}^1 = - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q^1}(q^1, p^1) - \psi(q^1, q^2) \\ \dot{q}^2 = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p^2}(q^2, p^2); & \dot{p}^2 = - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q^2}(q^2, p^2) - \psi(q^2, q^1) \end{cases}$$

1.5. INTÉGRALES PREMIÈRES ET INVARIANTS DE LA COLLISION. — Nous pouvons écrire immédiatement un certain nombre d'intégrales premières du système (1), linéaires par rapport aux moments p_i :

a) Supposons que q_i soit un paramètre cyclique de $\mathbf{H}(z)$ et que $\Phi(q^1, q^2)$ ne dépende pas de q_i^1, q_i^2 . Alors le système (1) admet les deux intégrales premières : $p_i^1 = \text{cte}$; $p_i^2 = \text{cte}$.

b) Supposons que q_i soit un paramètre cyclique de $\mathbf{H}(z)$ et que $\psi_i(q^1, q^2) = -\psi_i(q^2, q^1)$ ce qui sera le cas en particulier si q_i^1 et q_i^2 n'apparaissent dans Φ que par la différence $q_i^1 - q_i^2$. Dans ce cas, le système (1) admettra l'intégrale première $p_i^1 + p_i^2 = \text{cte}$.

Ces diverses intégrales peuvent être obtenues soit à partir de la forme actuelle de $\mathbf{H}^{(2)}(\zeta)$, soit après que cet Hamiltonien ait subi une transformation canonique. Le premier type, (a), d'intégrales premières correspond aux constantes du mouvement de chaque molécule, qui se conservent au cours de la collision. Nous les désignerons dans la suite sous le nom d'*invariants dégénérés*. Au second, (b), appartiennent les invariants classiques : quantité de mouvement totale du système et moment cinétique total du système en un point fixe. L'existence d'autres invariants dépendra de la nature du modèle moléculaire et de la forme du potentiel d'interaction.

À côté des invariants *linéaires* décrits ci-dessus, figure aussi un invariant *quadratique* : puisque $\mathbf{H}^{(2)}(\zeta)$ ne dépend pas du temps, il se conserve sur la trajectoire de ζ dans $\gamma^{(2)}$. D'autre part, au début et à la fin du choc, Φ est nul. Cette équation de conservation (de l'énergie) prend donc la forme :

$$\mathbf{H}(z^{1-}) + \mathbf{H}(z^{2-}) = \mathbf{H}(z^{1+}) + \mathbf{H}(z^{2+}).$$

Notons aussi que, dans les phases antérieure et postérieure à la collision, $\mathbf{H}(z^1)$ et $\mathbf{H}(z^2)$ sont invariants séparément.

1.6. CAS PARTICULIER IMPORTANT : LES COLLISIONS ÉLASTIQUES. — Supposons que x_i ($i = 1, 2, 3$) soient les coordonnées du centre d'inertie de la molécule et que le potentiel intermoléculaire ne dépende que de

$|\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1|$ (ce qui est cohérent avec les principes d'homogénéité et d'isotropie de l'espace). Alors l'Hamiltonien $H^{(2)}$ se décompose en trois parties :

$$H^{(2)}(\zeta) = K(\mathbf{x}^1, \mathbf{p}_x^1, \mathbf{x}^2, \mathbf{p}_x^2) + H(\mathbf{a}^1, \mathbf{p}_a^1) + H(\mathbf{a}^2, \mathbf{p}_a^2),$$

et le mouvement du système lui-même est décomposé en trois : le mouvement de chacune des molécules autour de son centre d'inertie est le même que s'il n'y avait pas d'interaction ; le mouvement du centre d'inertie est décrit par l'Hamiltonien $K(\mathbf{x}^1, \mathbf{p}_x^1, \mathbf{x}^2, \mathbf{p}_x^2)$. C'est le mouvement classique de deux points matériels soumis à une interaction centrale.

Cette hypothèse conduit à la théorie cinétique des gaz monoatomiques : les degrés de liberté autres que les coordonnées du centre d'inertie ne sont pas pris en considération.

1.7. RELATION ENTRE LES VITESSES D'APPROCHE AVANT ET APRÈS LA COLLISION. — Un des résultats les plus intéressants de la théorie des collisions élastiques est que la valeur absolue de la vitesse relative des deux molécules est la même au début et à la fin de la collision. Nous allons maintenant étudier la propriété correspondante dans le cas général. Dans l'espace des phases $\gamma^{(2)}$ la transformation de contact (canonique) qui définit $\zeta(t)$ en fonction de $\zeta(t_0)$ conserve le volume (théorème de Liouville). On peut donc concevoir le mouvement de ζ dans $\gamma^{(2)}$ comme l'écoulement d'un fluide incompressible.

Si on considère un tube de courant limité par deux portions de surfaces fixes \mathcal{S}^+ et \mathcal{S}^- orientées respectivement vers l'extérieur par les normales unitaires \mathfrak{N}^+ et \mathfrak{N}^- , les flux algébriques à travers \mathcal{S}^+ et \mathcal{S}^- sont opposés.

On a donc :

$$\int_{\mathcal{S}^+} \dot{\zeta}^+ \cdot \mathfrak{N}^+ d\mathcal{S}^+ = - \int_{\mathcal{S}^-} \dot{\zeta}^- \cdot \mathfrak{N}^- d\mathcal{S}^-.$$

En particulier, choisissons pour \mathcal{S}^+ et \mathcal{S}^- les sections par le tube de courant des surfaces définies par les équations :

$$\theta^+(\mathbf{Q}) = 0 \quad \text{et} \quad \theta^-(\mathbf{Q}) = 0.$$

\mathfrak{N}^+ et \mathfrak{N}^- n'ont alors de composantes non nulles que dans $\mathcal{Q}^{(2)}$ et l'on a :

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{S}^+} \dot{\zeta}^+ \cdot \mathfrak{N}^+ d\mathcal{S}^+ &= \int_{\mathcal{S}^+ \times \mathcal{Q}} \dot{\mathbf{Q}}^+ \cdot \mathcal{N}^+ d\mathcal{S}^+ d\mathcal{P}, \\ \int_{\mathcal{S}^-} \dot{\zeta}^- \cdot \mathfrak{N}^- d\mathcal{S}^- &= \int_{\mathcal{S}^- \times \mathcal{Q}} \dot{\mathbf{Q}}^- \cdot \mathcal{N}^- d\mathcal{S}^- d\mathcal{P}, \end{aligned}$$

où \mathcal{N} et $d\mathcal{S}$ sont la normale unitaire et l'élément d'aire de la surface $\theta(\mathbf{Q}) = 0$ dans $\mathcal{Q}^{(2)}$,

La relation $\theta(\mathbf{Q}) = 0$ peut aussi être interprétée comme représentant dans \mathcal{Q} une surface S , lieu du point $\mathbf{q} \in \mathcal{Q}$ tel que $\theta(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}) = 0$ (\mathbf{q}^1 étant alors fixe). Définissant alors G_{21} comme la vitesse d'approche normale du point \mathbf{q}^2 par rapport à la surface $\theta(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}) = 0$ et dS comme l'élément de surface correspondant, on a :

$$\int_{\mathcal{P}} \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathcal{N} d\mathcal{P} = \int_S G_{21} dS dq^1 dp^1 dp^2.$$

Passons maintenant à l'espace physique E . La même relation $\theta(\mathbf{Q}) = 0$ peut encore être considérée comme l'équation d'une surface Σ de E , dépendant paramétriquement de \mathbf{x}^1 , \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 : c'est le lieu de $\mathbf{x}^2 \in E$ tel que :

$$\theta(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2) = 0.$$

La vitesse normale d'approche de \mathbf{x}^2 par rapport à la surface Σ est notée g_{21} et l'élément d'aire de Σ est noté $d\sigma$. On a alors : $G_{21} dS = g_{21} da^2 d\sigma$ ⁽¹⁾.

On en déduit alors les trois formules suivantes :

$$(2) \quad \int_{\mathcal{P}^+} \dot{\mathbf{Q}}^+ \cdot \mathcal{N}^+ d\mathcal{P}^+ = - \int_{\mathcal{P}^-} \dot{\mathbf{Q}}^- \cdot \mathcal{N}^- d\mathcal{P}^-$$

$$(3) \quad \int_{S^+} G_{21}^+ dS^+ dq^{1+} dp^{1+} dp^{2+} = - \int_{S^-} G_{21}^- dS^- dq^{1-} dp^{1-} dp^{2-}$$

$$(4) \quad \int_{\Sigma^+} g_{21}^+ d\sigma^+ da^{2+} dq^{1+} dp^{1+} dp^{2+} = - \int_{\Sigma^-} g_{21}^- d\sigma^- da^{2-} dq^{1-} dp^{1-} dp^{2-}$$

Seul le domaine d'intégration relatif à $d\mathcal{P}$ (respectivement dS , $d\sigma$) a été indiqué ; les autres variables décrivent la partie de leur domaine définie de manière immédiate à partir de \mathcal{P} .

Nous appliquerons ces formules au cas où les surfaces \mathcal{P}^\pm (ou S^\pm ou Σ^\pm) sont des parties de celle qui limite le domaine d'action de la molécule 1. Donc, lorsque le point représentatif \mathbf{Q} (ou \mathbf{q}^2 ou \mathbf{x}^2) pénètre à travers \mathcal{P}^- (ou S^- ou Σ^-) avec $\dot{\mathbf{Q}}^- \cdot \mathcal{N}^- < 0$ (ou $G_{21}^- < 0$, ou $g_{21}^- < 0$), la collision commence. Elle se termine lorsque le point représentatif ressort à travers \mathcal{P}^+ (ou S^+ ou Σ^+) avec $\dot{\mathbf{Q}}^+ \cdot \mathcal{N}^+ > 0$ (ou $G_{21}^+ > 0$ ou $g_{21}^+ > 0$).

Dans le cas des collisions élastiques, la formule (4) jointe à l'équation

$$\mathbf{H}(z_1^+) + \mathbf{H}(z_2^+) = \mathbf{H}(z_1^-) + \mathbf{H}(z_2^-),$$

qui est équivalente à $(p_x^{1+})^2 + (p_x^{2+})^2 = (p_x^{1-})^2 + (p_x^{2-})^2$, conduit immédiatement à $g_{21}^+ = -g_{21}^-$.

(1) La démonstration de cette formule sera faite au chapitre 2, où elle se trouvera plus à sa place.

1.8. COLLISIONS INSTANTANÉES. — Dans γ , la surface S séparant la région où le potentiel Φ créé par la molécule 1 est nul, de la région D où il est non nul, a pour équation $\theta(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}) = 0$. Supposons que dans D , Φ soit positif. D'après les hypothèses faites en 1.2 les dérivées partielles de Φ par rapport aux variables q_i sont continues dans D . Le vecteur $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}$ est donc une fonction continue de \mathbf{q} dans D ; nous supposons de plus que lorsque $\mathbf{q} \in D$ tend vers un point \mathbf{q}^2 de S , le vecteur $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}$ a une limite, dont la direction est celle de la normale en \mathbf{q}^2 à S . Définissons alors le potentiel Φ_λ par $\Phi_\lambda(\mathbf{q}, \mathbf{q}^1) = \lambda \Phi(\mathbf{q}, \mathbf{q}^1)$ pour $\lambda > 0$; la limite, lorsque \mathbf{q} tend vers $\mathbf{q}^2 \in S$, de $-\frac{\partial \Phi_\lambda}{\partial \mathbf{q}} \Big/ \left| \frac{\partial \Phi_\lambda}{\partial \mathbf{q}} \right|$ est le vecteur unitaire \mathbf{n} à S , dirigé vers l'extérieur de S , ceci quel que soit $\lambda \geq 0$. Ceci nous amène, en passant à la limite $\lambda \rightarrow +\infty$, à définir le potentiel rigide élastique (schématiquement : $\Phi = 0$ à l'extérieur de S , $\Phi = +\infty$ dans D) de la façon suivante : lorsque le point \mathbf{q}^2 atteint la barrière de potentiel $\theta(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}) = 0$ il est soumis à une percussion généralisée π^{12} dont la direction est normale à la surface S au point \mathbf{q}^2 . La collision a alors une durée nulle : au cours de la collision, les paramètres de configuration \mathbf{q} ne varient pas, et les paramètres \mathbf{p} subissent des variations $\Delta \mathbf{p}$. Les valeurs de ces variations sont données alors par le système

$$(5) \quad \Delta \mathbf{p}^1 = \pi^{21}; \quad \Delta \mathbf{p}^2 = \pi^{12}, \quad (\Delta p_i = p_i^+ - p_i^-)$$

obtenu par passage à la limite à partir de (4), et l'équation

$$(6) \quad \Delta H(z_1) + \Delta H(z_2) = 0.$$

Il est clair que le système (5) admet les mêmes invariants, dégénérés ou non, que le système (1). Autrement dit, pour un paramètre cyclique q_i les valeurs de π_i^{21} et π_i^{12} sont opposées (On suppose ici, comme plus haut, que l'on a effectué la transformation canonique nécessaire pour que l'invariant linéaire considéré corresponde à un paramètre cyclique). Compte tenu du fait que \mathbf{q}^1 et \mathbf{q}^2 restent constants pendant la collision, le théorème de Liouville, exprimant la conservation du volume dans l'espace des phases $\gamma^{(2)}$ s'exprime par :

$$(7) \quad \frac{D(\mathbf{p}^{1+}, \mathbf{p}^{2+})}{D(\mathbf{p}^{1-}, \mathbf{p}^{2-})} = 1$$

De (3) et (4) on tire alors :

$$(8) \quad G_{21}^+ = -G_{21}^-; \quad g_{21}^+ = -g_{21}^-.$$

Nous réserverons aux collisions décrites ci-dessus le nom de *chocs parfaits*.

Mais on doit noter qu'il peut exister d'autres collisions instantanées conservatives, qui ne sont pas définies par passage à la limite de collisions définies à partir d'un Hamiltonien. Dans ce cas, les variations des moments au cours du choc vérifient encore les équations (5) et (6) mais comme π^{12} est plus normal à la surface $S(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}) = 0$, le système (5)-(6) ne suffit pas. Il faut ajouter des relations supplémentaires, traduisant la nature du choc. On peut classer dans cette dernière catégorie le modèle du choc de deux sphères parfaitement rugueuses, de Bryan et Pidduck (voir par exemple [30]) pour lequel les paramètres q_i sont uniquement les x_i et la condition supplémentaire $\mathbf{g}_{21}^+ = -\mathbf{g}_{21}^-$. Ce modèle a été modifié par l'introduction d'une « rugosité partielle ». Voir Sather et Dahler [38]. Ces deux derniers modèles vérifient eux aussi les égalités (7) et (8).

1.9. HYPOTHÈSES GÉNÉRALES. — Les modèles de collisions de deux molécules que nous utiliserons par la suite seront : soit le modèle des collisions élastiques ; soit le modèle du choc parfait ; soit les modèles de chocs élastiques de sphères rugueuses, décrits ci-dessus.

Tous ces modèles ont en commun les propriétés (7) et (8), que nous supposerons désormais toujours vérifiées.

1.10. COLLISIONS INVERSES. — Les collisions élastiques définies en 1.6 jouissent de la propriété suivante : si une collision fait passer de l'état $(\mathbf{p}_x^{1-}, \mathbf{p}_x^{2-})$ à l'état $(\mathbf{p}_x^{1+}, \mathbf{p}_x^{2+})$ il existe une collision qui fait passer de l'état $(\mathbf{p}_x^{1+}, \mathbf{p}_x^{2+})$ à l'état $(\mathbf{p}_x^{1-}, \mathbf{p}_x^{2-})$.

Le vecteur unitaire apsidal de la deuxième collision est alors l'opposé du vecteur unitaire apsidal de la première. Ces deux collisions sont dites inverses l'une de l'autre.

Dans le cas général de la collision de deux molécules quelconques, une telle situation n'existe pas toujours [8].

Sather et Dahler [26] ont montré l'existence de chocs inverses dans le modèle des sphères surchargées (molécules sphériques solides dont le centre d'inertie ne coïncide pas avec le centre de symétrie, et réalisant entre elles des chocs parfaits).

Nous allons établir maintenant les conditions pour qu'un modèle moléculaire *avec choc parfait* soit tel qu'à toute configuration de choc corresponde une configuration inverse : plus précisément, nous dirons que le choc C admet un inverse \tilde{C} si : la configuration précollisionnelle $(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{p}^{1-}, \mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^{2-})$ se transformant par les équations du choc en la configuration post-collisionnelle $(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{p}^{1+}; \mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^{2+})$, il existe $\tilde{\mathbf{x}}^1$

et \tilde{x}^2 tels que la configuration $(\tilde{x}^1, a^1, p^{1+}; \tilde{x}^2, a^2, p^2)$ soit pré-collisionnelle et se transforme par les équations du choc en la configuration post-collisionnelle $(\tilde{x}^1, a^1, p^{1-}; \tilde{x}^2, a^2, p^{2-})$. Puisque les équations du choc sont invariantes par translation dans l'espace physique, on peut prendre $\tilde{x}_1 = x_1$ sans nuire à la généralité de la définition précédente. La condition pour qu'une configuration $(x^1, a^1, p^{1-}; x^2, a^2, p^{2-})$ soit pré-collisionnelle a été écrite: $\theta(q^1, q^2) = 0$ et $g_{21}^- < 0$, ou encore $\Theta(x^2 - x^1, a^1, a^2) = 0$ et $g_{21}^- < 0$ (ce qui est équivalent à $g_{21}^+ > 0$ d'après (8)).

On peut alors schématiser la situation de chocs inverses par le diagramme:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} (x^1, a^1, p^{1-}; x^2, a^2, p^{2-}) \xrightarrow{g_{21}^- < 0} (x^1, a^1, p^{1+}; x^2, a^2, p^{2+}) \\ (x^1, a^1, p^1; \tilde{x}^2, a^2, p^{2-}) \xrightarrow{\tilde{g}_{21}^+ < 0} (x^1, a^1, p^{1+}; \tilde{x}^2, a^2, p^{2+}) \end{array} \right.$$

La condition pour que, dans le modèle considéré, tout choc admette un choc inverse, est que, quels que soient $x^1, a^1, p^{1-}, x^2, a^2, p^{2-}$ vérifiant

$$\Theta(x^2 - x^1, a^1, a^2) = 0 \quad \text{et} \quad g_{21}^- < 0,$$

il existe \tilde{x}^2 satisfaisant à: $\Theta(\tilde{x}^2 - x^1, a^1, a^2) = 0$, et tel que (9) soit vérifié.

Soient M le point de $\mathcal{Q}^{(2)}$ de coordonnées x^1, a^1, x^2, a^2 et \tilde{M} le point de coordonnées $x^1, a^1, \tilde{x}^2, a^2$. En ces deux points, les normales extérieures à la surface séparatrice \mathcal{S} sont respectivement parallèles aux vecteurs de composantes

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \Theta}{\partial u}(x^2 - x^1, a^1, a^2), \quad \frac{\partial \Theta}{\partial a^1}(x^2 - x^1, a^1, a^2), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial u}(x^2 - x^1, a^1, a^2), \quad \frac{\partial \Theta}{\partial a^2}(x^2 - x^1, a^1, a^2) \end{array} \right\}$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \Theta}{\partial u}(\tilde{x}^2 - x^1, a^1, a^2), \quad \frac{\partial \Theta}{\partial a^1}(\tilde{x}^2 - x^1, a^1, a^2), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial u}(\tilde{x}^2 - x^1, a^1, a^2), \quad \frac{\partial \Theta}{\partial a^2}(\tilde{x}^2 - x^1, a^1, a^2) \end{array} \right\}$$

$\frac{\partial \Theta}{\partial u}$ désignant l'ensemble des dérivées partielles de Θ par rapport au premier groupe de variables. Nous noterons symboliquement \mathcal{N} et $\tilde{\mathcal{N}}$ les vecteurs unitaires normaux à \mathcal{S} en M et \tilde{M} . Les équations du choc direct sont alors données par le système:

$$(10) \quad \Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}^+ - \mathbf{P}^- = \mu \mathcal{N}; \quad \Delta H(q^1, p^1) + \Delta H(q^2, p^2) = 0,$$

qui détermine aussi le scalaire μ .

S'il existe un choc inverse, ses équations seront :

$$(11) \quad \Delta \tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{P}}^+ - \tilde{\mathbf{P}}^- = \tilde{\mu} \tilde{\mathcal{N}}; \quad \Delta \mathbf{H}(\tilde{\mathbf{q}}^1, \tilde{\mathbf{p}}^1) + \Delta \mathbf{H}(\tilde{\mathbf{q}}^2, \tilde{\mathbf{p}}^2) = 0,$$

système qui détermine aussi la valeur du scalaire $\tilde{\mu}$.

Mais on a $\tilde{\mathbf{P}}^+ = \mathbf{P}^-$ et $\tilde{\mathbf{P}}^- = \mathbf{P}^+$. (10) et (11) entraînent donc : $\mu \mathcal{N} = -\tilde{\mu} \tilde{\mathcal{N}}$. Aux points \mathbf{M} et $\tilde{\mathbf{M}}$ les plans tangents à la surface \mathcal{S} sont donc parallèles.

Nous sommes ramenés au problème suivant : soit \mathcal{A} l'espace $\mathbf{E} \times \mathcal{A} \times \mathcal{A}$ isomorphe à \mathbf{R}^{2s-3} . On cherche dans \mathcal{A} une variété \mathbf{V} de dimension $2s-4$, définie par une équation $\Theta(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = 0$, et telle que, pour toute section $\mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ de \mathbf{V} par $\mathbf{u} = \mathbf{a}^1$, $\mathbf{v} = \mathbf{a}^2$, et tout point $\mathbf{M} \in \mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$, il existe $\tilde{\mathbf{M}} \in \mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ tel que les plans tangents en \mathbf{M} et $\tilde{\mathbf{M}}$ à \mathbf{V} soient parallèles, avec normales extérieures de sens opposé. Sous réserve que la fonction $\Theta(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ admette des dérivées partielles continues par rapport à toutes les variables, les seules surfaces qui satisfassent à la question sont celles pour lesquelles toute section $\mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ se déduit d'une section particulière $\mathcal{E}(\mathbf{a}_0^1, \mathbf{a}_0^2)$ par une translation dont le vecteur est fonction de \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 . De plus, le principe d'isotropie impose que la variété \mathbf{V} soit invariante par toute transformation induite par une rotation dans l'espace physique \mathbf{E} . Or, une telle rotation transforme les coordonnées « internes » \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 en \mathbf{A}^1 et \mathbf{A}^2 . Elle fait donc correspondre à $\mathbf{M} \in \mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ un point $\mathbf{M}' \in \mathcal{E}(\mathbf{A}^1, \mathbf{A}^2)$. Comme la projection de \mathbf{M}' sur l'espace physique \mathbf{E} se déduit de celle de \mathbf{M} par rotation et que d'autre part les sections $\mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ et $\mathcal{E}(\mathbf{A}^1, \mathbf{A}^2)$ se déduisent l'une de l'autre par translation, il en résulte que $\mathcal{E}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ est une sphère dont le rayon est indépendant de \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 .

Les seuls modèles avec chocs parfaits qui donnent lieu à des chocs inverses sont donc ceux pour lesquels le domaine d'action d'une molécule est une sphère de rayon invariable. Il est alors naturel de changer le mode de représentation d'une telle molécule : nous choisissons comme repère privilégié lié à la molécule un repère centré au centre de la sphère d'action et lié à cette sphère. Nous désignons *désormais* par \mathbf{x} les coordonnées de ce centre (par rapport aux axes fixes), centre qui n'est plus obligatoirement le centre d'inertie et par \mathbf{a} les coordonnées « internes » qui fixent la position du repère et des différents constituants de la molécule par rapport à ce repère.

Les équations du choc de deux telles molécules s'écrivent alors en désignant par c^i , p_a^i les moments conjugués de x^i et \mathbf{a}^i et en appliquant les formules (20) :

$$(12) \quad \Delta c^1 = \mu k; \quad \Delta c^2 = -\mu k; \quad \Delta p_a^1 = 0; \quad \Delta p_a^2 = 0;$$

où \mathbf{k} est le vecteur unitaire de la direction du vecteur $\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1$ et où μ est défini par la relation :

$$(13) \quad \Delta H(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{c}^1, \mathbf{p}_a^1) + \Delta H(\mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2, \mathbf{c}^2, \mathbf{p}_a^2) = 0$$

Or, H est de la forme : $H(\mathbf{x}, \mathbf{a}, \mathbf{c}, \mathbf{p}_a) = K(\mathbf{c}, \mathbf{a}) + \mathbf{c} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{a}, \mathbf{p}_a) + M(\mathbf{a}, \mathbf{p}_a)$, où K est une fonction quadratique homogène des c_i , où L est une fonction vectorielle (à 3 dimensions) de \mathbf{a} et \mathbf{p}_a , linéaire par rapport aux p_{a_i} . Donc

$$\Delta H = K(\Delta \mathbf{c}, \mathbf{a}) + \Delta \mathbf{c} \frac{\partial K}{\partial \mathbf{c}}(\mathbf{c}^-, \mathbf{a}) + \Delta \mathbf{c} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{a}, \mathbf{p}_a) = K(\Delta \mathbf{c}, \mathbf{a}) + \Delta \mathbf{c} \cdot \dot{\mathbf{x}}^-,$$

puisque $\dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{c}}$. L'égalité (13) s'écrit alors

$$\mu^2 [K(\mathbf{k}, \mathbf{a}^1) + K(\mathbf{k}, \mathbf{a}^2)] + \mu \mathbf{k} \cdot (\dot{\mathbf{x}}^{1-} - \dot{\mathbf{x}}^{2-}) = 0;$$

or, le calcul de g_{21} nous donne ici : $g_{21} = (\dot{\mathbf{x}}^2 - \dot{\mathbf{x}}^1) \cdot \mathbf{k}$, d'où

$$\mu = \frac{g_{21}}{K(\mathbf{k}, \mathbf{a}^1) + K(\mathbf{k}, \mathbf{a}^2)}.$$

Dans (12) nous remarquons que tous les moments conjugués des variables internes restent inchangés au cours du choc. Ce sont des invariants dégénérés de la collision.

Le modèle avec chocs inverses obtenu ici et qui généralise celui des sphères surchargées [26], est la limite, au sens de 1.7, d'un modèle où les deux molécules interagiraient par l'intermédiaire d'une force unique, mais non appliquée au centre d'inertie de la molécule. Il est facile de voir, sur les équations de la collision (4), qu'un tel modèle *ne donne pas* lieu à des chocs inverses. Le fait que le modèle limite possède la propriété tient essentiellement à ce que les variables \mathbf{q} ne changent pas au cours du choc.

Notons encore la grande similitude entre le modèle défini ici et celui des chocs élastiques (1.6) : la seule différence fondamentale est que, pour les chocs élastiques, les variables \mathbf{a} et \mathbf{x} sont des variables indépendantes dans le mouvement libre, alors qu'elles ne le sont pas dans le cas étudié ici.

Remarque. — Si nous échangeons les indices 1 et 2 (et par suite remplaçons \mathbf{k} par $-\mathbf{k}$), g_{21} est inchangé, ainsi que μ . Il en résulte donc que les formules (12) sont invariantes par cet échange.

1.11. COLLISIONS PSEUDO-INVERSES. — Considérons maintenant le cas particulier important où le potentiel intermoléculaire Φ est une fonction paire de $\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1 = \mathbf{x}$ (ce sera le cas, en particulier, toutes les fois où chaque

molécule présentera une symétrie par rapport à un centre, mais cette condition n'est pas nécessaire, voir par exemple le modèle des sphères surchargées déjà cité). On a alors :

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}}(-\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2); \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}^1}(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}^1}(-\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2); \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}^2}(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}^2}(-\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2). \end{cases}$$

Si nous nous plaçons dans le cas où \mathbf{x}^1 repère le centre d'inertie de la molécule 1, l'Hamiltonien $H^{(2)}$ s'écrit :

$$H^{(2)}(\zeta) = \frac{\mathbf{p}_x^1 \cdot \mathbf{p}_x^1}{2m} + \bar{H}(\mathbf{a}^1, \mathbf{p}_a^1) + \frac{\mathbf{p}_x^2 \cdot \mathbf{p}_x^2}{2m} + \bar{H}(\mathbf{a}^2, \mathbf{p}_a^2) + \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2).$$

On peut supposer, sans restreindre beaucoup la généralité, que \bar{H} est une fonction paire de l'ensemble des variables p_{a_i} . Ceci exclut le cas des molécules déformables dont le potentiel intramoléculaire dépendrait des vitesses. Sous cette hypothèse, on a les résultats suivants :

$$\frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{x}^1} = \frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{x}^2} = 0;$$

$\frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_x^1}$ et $\frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_x^2}$ sont des fonctions impaires de l'ensemble des variables p_{x_i} ;

$\frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_a^1}$ et $\frac{\partial H^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_a^2}$ sont des fonctions impaires de l'ensemble des variables p_{a_i} .

Le système des équations du mouvement peut s'écrire, si l'on ne s'intéresse qu'à la position relative des deux molécules, et si on désigne par c la variable conjuguée de \mathbf{x} :

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{dc}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2); \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{c}{m}; \\ \frac{d\mathbf{p}_a^\alpha}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \mathbf{a}}(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{p}_a^\alpha) - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}^\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2); \quad \frac{d\mathbf{a}^\alpha}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial \mathbf{p}_a^\alpha}(\mathbf{a}^\alpha, \mathbf{p}_a^\alpha); \quad (\alpha=1,2). \end{cases}$$

Compte tenu des propriétés de symétrie décrites ci-dessus, si nous effectuons le changement de variables

$$\bar{\mathbf{x}} = -\mathbf{x}; \quad \bar{c} = c; \quad \bar{\mathbf{a}}^\alpha = \mathbf{a}^\alpha; \quad \bar{\mathbf{p}}_a^\alpha = -\mathbf{p}_a^\alpha; \quad \tau = -t,$$

le système différentiel se transforme en :

$$(16) \quad \begin{cases} \frac{d\tilde{c}}{d\tau} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{x}}(\tilde{x}, \tilde{a}^1, \tilde{a}^2); & \frac{d\tilde{x}}{d\tau} = \frac{\tilde{c}}{m}; \\ \frac{d\tilde{p}_a^\alpha}{d\tau} = -\frac{\partial\bar{H}}{\partial\tilde{a}^\alpha}(\tilde{a}^\alpha, \tilde{p}_a^\alpha) - \frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{a}^\alpha}(\tilde{x}, \tilde{a}^1, \tilde{a}^2); & \frac{d\tilde{a}^\alpha}{d\tau} = \frac{\partial\bar{H}}{\partial p_a^\alpha}(\tilde{a}^\alpha, \tilde{p}_a^\alpha); \quad (\alpha=1, 2). \end{cases}$$

Les variables \tilde{x} et \tilde{c} d'une part, \tilde{a}^α et \tilde{p}_a^α d'autre part, sont canoniquement conjuguées lorsque le temps τ est utilisé. Donc, si la confirmation

$$(\mathbf{x}(0), \mathbf{a}^1(0), \mathbf{a}^2(0), c(0), \mathbf{p}_a^1(0), \mathbf{p}_a^2(0), t_0)$$

est transformée au temps $t_1 = t_0 + \bar{t}$, en la configuration

$$(\mathbf{x}(1), \mathbf{a}^1(1), \mathbf{a}^2(1), c(1), \mathbf{p}_a^1(1), \mathbf{p}_a^2(1), t_1),$$

la configuration $(\tilde{x}(0), \tilde{a}^1(0), \tilde{a}^2(0), \tilde{c}(0), \tilde{p}_a^1(0), \tilde{p}_a^2(0), t_0)$ sera transformée, au temps $\tau_1 = t_0 + \bar{\tau} = t_0 - \bar{t}$, en la configuration :

$$(\tilde{x}(1), \tilde{a}^1(1), \tilde{a}^2(1), \tilde{c}(1), \tilde{p}_a^1(1), \tilde{p}_a^2(1), \tau_1)$$

Appliquons au cas où t_0 est le début d'une collision, t_1 la fin : une collision \mathcal{C} est alors décrite par le diagramme :

$$(\mathbf{x}^-, \mathbf{a}^{1-}, \mathbf{a}^{2-}, c^-, \mathbf{p}_a^{1-}, \mathbf{p}_a^{2-}) \xrightarrow{\text{durée } \bar{t}} (\mathbf{x}^+, \mathbf{a}^{1+}, \mathbf{a}^{2+}, c^+, \mathbf{p}_a^{1+}, \mathbf{p}_a^{2+})$$

Le résultat précédent montre qu'il existe aussi une collision $\tilde{\mathcal{C}}$ définie par le diagramme :

$$(-\mathbf{x}^+, \mathbf{a}^{1+}, \mathbf{a}^{2+}, c^+, -\mathbf{p}_a^{1+}, -\mathbf{p}_a^{2+}) \xrightarrow{\text{durée } \bar{t}} (-\mathbf{x}^-, \mathbf{a}^{1-}, \mathbf{a}^{2-}, c^-, -\mathbf{p}_a^{1-}, -\mathbf{p}_a^{2-})$$

Les flèches indiquent le sens d'évolution de la variable temporelle t . Les collisions \mathcal{C} et $\tilde{\mathcal{C}}$ sont dites *pseudo-inverses* l'une de l'autre.

Les conclusions précédentes sont encore vraies lorsque l'on effectue le passage à la limite de 1.8 ; les chocs parfaits entre molécules dont le centre d'inertie est aussi centre de symétrie (pour la zone d'action) ont des chocs pseudo-inverses. Mais ce n'est pas la seule façon d'obtenir des modèles présentant une telle propriété : considérons un modèle avec collision instantanée conservative, sans précision sur la direction de la percussion généralisée.

Les équations du choc sont de la forme :

$$p_i^{1+} = \alpha_{ij}^1 p_i^{1-} + \beta_{ij}^1 p_i^{2-}; \quad p_i^{2+} = \beta_{ij}^2 p_i^{1-} + \alpha_{ij}^2 p_i^{2-}; \quad (i, j = 1 \dots s).$$

La matrice $A = \begin{vmatrix} \alpha_{ij}^1 & \beta_{ij}^1 \\ \beta_{ij}^2 & \alpha_{ij}^2 \end{vmatrix}$ est une matrice carrée $2s \times 2s$ telle que $A^2 = I$ (à cause de la conservativité), dont les éléments sont des fonctions

des valeurs des paramètres \mathbf{x} , \mathbf{a}^1 , \mathbf{a}^2 à l'instant du choc. Supposons que les coefficients de la matrice A soient des fonctions paires de \mathbf{x} pour

$$(i, j) \in [1, 2, 3] \times [1, 2, 3] \quad \text{et} \quad (i, j) \in [4, \dots, s] \times [4, \dots, s]$$

et des fonctions impaires de \mathbf{x} pour les autres valeurs du couple d'indices. Ceci veut dire que les quantités c^+ (resp. p_a^+) sont reliées aux quantités c^- (resp. p_a^-) par des coefficients pairs en \mathbf{x} , et aux quantités p_a (resp. c^-) par des coefficients impairs en \mathbf{x} .

Dans ces conditions, au choc représenté par le diagramme

$$(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, c^-, p_a^{1-}, p_a^{2-}) \rightarrow (\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, c^+, p_a^{1+}, p_a^{2+})$$

correspond le choc pseudo-inverse :

$$(-\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, c^+, -p_a^{1+}, -p_a^{2+}) \rightarrow (-\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, c^-, -p_a^{1-}, -p_a^{2-})$$

Cette situation n'est pas purement artificielle : en effet, la vitesse d'approche g_{21} définie précédemment est une fonction linéaire des paramètres c_i , $p_{a_i}^1$ et $p_{a_i}^2$. Si les molécules ont un centre de symétrie, les coefficients des c_i sont des fonctions paires de \mathbf{x} , ceux des $p_{a_i}^1$ et des $p_{a_i}^2$ des fonctions impaires de \mathbf{x} . Il suffit donc que les relations supplémentaires qui définissent la nature du choc présentent les symétries adéquates pour que les chocs pseudo-inverses existent. C'est le cas, en particulier, pour le modèle des sphères rugueuses ou partiellement rugueuses cité en 1.8.

Dans tous les cas où nous venons de définir les chocs pseudo-inverses, les vitesses d'approche normales avant et après le choc (direct ou pseudo-inverse) sont opposées. De plus, les valeurs absolues de ces quantités sont les mêmes pour le choc direct et le choc pseudo-inverse : cette valeur absolue est une fonction paire des c_i , une fonction impaire des $p_{a_i}^\alpha$ ($\alpha = 1, 2$). Un cas particulier important pour la suite est celui où cette vitesse normale d'approche ne dépend pas des $p_{a_i}^\alpha$ ($\alpha = 1, 2$). Mais alors la surface Σ de E définie en 1.7 ne peut être qu'une sphère, dont le rayon ne dépend pas des paramètres \mathbf{a}^α ($\alpha = 1, 2$). Parmi les modèles que nous considérons, les seuls qui satisfassent aux conditions actuelles sont les collisions élastiques (1.6) et les sphères rugueuses ou partiellement rugueuses.

En résumé, nous aurons deux types de modèles avec collisions pseudo-inverses :

- a) les chocs parfaits de molécules dont le centre d'inertie est centre de symétrie pour la zone d'action ;
- b) les modèles de sphères rugueuses ou partiellement rugueuses. Les modèles b présentent la particularité d'avoir une vitesse normale d'approche g_{21} indépendante des variables $p_{a_i}^\alpha$ ($\alpha = 1, 2$).

Nous pouvons encore, comme dans le cas de collisions inverses, obtenir un résultat intéressant pour la suite : la collision pseudo-inverse de :

$$\mathcal{C} : (\mathbf{x}^-, \mathbf{a}^{1-}, \mathbf{a}^{2-}, \mathbf{c}^-, \mathbf{p}_a^{1-}, \mathbf{p}_a^{2-}) \rightarrow (\mathbf{x}^+, \mathbf{a}^{1+}, \mathbf{a}^{2+}, \mathbf{c}^+, \mathbf{p}_a^{1+}, \mathbf{p}_a^{2+})$$

est

$$\tilde{\mathcal{C}} : (-\mathbf{x}^+, \mathbf{a}^{1+}, \mathbf{a}^{2+}, \mathbf{c}^+, -\mathbf{p}_a^{1+}, -\mathbf{p}_a^{2+}) \rightarrow (-\mathbf{x}^-, \mathbf{a}^{1-}, \mathbf{a}^{2-}, \mathbf{c}^-, -\mathbf{p}_a^{1-}, -\mathbf{p}_a^{2-})$$

Dans cette dernière formule, échangeons la numérotation des deux molécules : nous obtenons la collision :

$$\tilde{\tilde{\mathcal{C}}} : (\mathbf{x}^+, \mathbf{a}^{2+}, \mathbf{a}^{1+}, -\mathbf{c}^+, -\mathbf{p}_a^{2+}, -\mathbf{p}_a^{1+}) \rightarrow (\mathbf{x}^-, \mathbf{a}^{2-}, \mathbf{a}^{1-}, -\mathbf{c}^-, -\mathbf{p}_a^{2-}, -\mathbf{p}_a^{1-})$$

$\tilde{\mathcal{C}}$ et $\tilde{\tilde{\mathcal{C}}}$ possèdent évidemment la même vitesse normale d'approche (puisque $\mathbf{g}_{21} \rightarrow \mathbf{g}_{12} = -\mathbf{g}_{21}$ et $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$, \mathbf{v} : normale à Σ). Donc

$$\tilde{\tilde{\mathbf{g}}}_{21} = \tilde{\mathbf{g}}_{21} = +\mathbf{g}_{21}.$$

Les équations de la collision \mathcal{C} permettent le calcul de \mathbf{x}^+ , \mathbf{a}^{1+} , \mathbf{a}^{2+} , \mathbf{c}^{1+} , \mathbf{c}^{2+} , \mathbf{p}_a^{1+} , \mathbf{p}_a^{2+} en fonction des mêmes quantités affectées de l'indice $-$:

$$(17) \quad (\mathbf{x}^+, \dots) = \mathcal{A}(\mathbf{x}^-, \dots)$$

Le même opérateur \mathcal{A} , qui est son propre inverse, permet dans $\tilde{\tilde{\mathcal{C}}}$ le calcul de \mathbf{x}^+ , \mathbf{a}^{2+} , \mathbf{a}^{1+} , \mathbf{c}^{2+} , \mathbf{c}^{1+} , $-\mathbf{p}_a^{2+}$, $-\mathbf{p}_a^{1+}$ en fonction des mêmes quantités affectées de l'indice $-$.

Si donc, on échange, dans le membre de droite de (17) \mathbf{a}^{1-} et \mathbf{a}^{2-} ; \mathbf{c}^{1-} et \mathbf{c}^{2-} ; \mathbf{p}_a^{1-} et \mathbf{p}_a^{2-} le résultat sera, dans le membre de gauche, un échange de \mathbf{a}^{1+} et \mathbf{a}^{2+} ; \mathbf{c}^{1+} et \mathbf{c}^{2+} , \mathbf{p}_a^{1+} et \mathbf{p}_a^{2+} .

1.12. INVARIANTS SOMMATOIRES DANS UN CHOC PARFAIT. — Lorsque l'on a affaire à une collision élastique on montre (voir [34] ou [39]) que toute fonction $g(\mathbf{p}_x)$ satisfaisant à $g(\mathbf{p}_x^{1+}) + g(\mathbf{p}_x^{2+}) = g(\mathbf{p}_x^{1-}) + g(\mathbf{p}_x^{2-})$ est de la forme $g(\mathbf{p}) = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{p}_x + \mathbf{A}_2 \mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x$, où \mathbf{A}_0 , \mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 sont des constantes.

Dans le cas plus général étudié ici, le résultat correspondant est plus compliqué.

Nous avons vu en 1.8 que les équations du choc que nous utilisons dans cette étude sont toujours $\Delta \mathbf{p}^1 = \boldsymbol{\pi}^{21}$; $\Delta \mathbf{p}^2 = \boldsymbol{\pi}^{12}$ et $\Delta H(z_1) + \Delta H(z_2) = 0$, et sont complétées par des hypothèses diverses sur les percussions généralisées $\boldsymbol{\pi}^{21}$ et $\boldsymbol{\pi}^{12}$.

Dans le cas des chocs parfaits, si l'on se fixe \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 , la position relative des deux molécules à l'instant du choc est complètement déterminée par la position du point \mathbf{x}^2 sur la surface $\Sigma(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$. On peut alors paramétrer cette surface grâce à deux paramètres scalaires β_1 et β_2 . D'autre part, la définition des chocs parfaits impose que, dans γ , la percussion géné-

ralisée π^{12} soit normale à la surface S au point q^2 . Le vecteur normal à S étant défini par la donnée de $\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \beta^1$ et β^2 , on peut écrire

$$\pi^{12} = \pi \cdot \mathbf{N}^{12}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \beta_1, \beta_2),$$

et de même

$$\pi^{21} = \pi \cdot \mathbf{N}^{21}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \beta_1, \beta_2).$$

On dispose alors, pour déterminer les variations des paramètres p_i^α ($\alpha = 1, 2$; $i = 1, \dots, n$) au cours du choc et la valeur de π , des $2n + 1$ équations

$$(18) \quad \begin{cases} \Delta p_i^1 = \pi \mathbf{N}_i^{21}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \beta_1, \beta_2); \\ \Delta p_i^2 = \pi \mathbf{N}_i^{12}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \beta_1, \beta_2); & (i = 1, \dots, n) \\ \mathbf{H}(\mathbf{p}^{1+}, \mathbf{a}^1) + \mathbf{H}(\mathbf{p}^2, \mathbf{a}^1) = \mathbf{H}(\mathbf{p}^{1-}, \mathbf{a}^1) + \mathbf{H}(\mathbf{p}^{2-}, \mathbf{a}^2) \end{cases}$$

Soit \mathcal{F} l'ensemble des chocs où $\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^{1-}, \mathbf{p}^{2-}$ ont des valeurs fixes (arbitraires), β_1 et β_2 variant seuls. Pour tous les chocs de \mathcal{F} , on peut, de (18) déduire :

$$(19) \quad \begin{cases} dp_i^{1+} = d\pi \cdot \mathbf{N}_i^{21} + \pi \frac{\partial \mathbf{N}_i^{21}}{\partial \beta_1} d\beta_1 + \pi \frac{\partial \mathbf{N}_i^{21}}{\partial \beta_2} d\beta_2 \\ dp_i^{2+} = d\pi \cdot \mathbf{N}_i^{12} + \pi \frac{\partial \mathbf{N}_i^{12}}{\partial \beta_1} d\beta_1 + \pi \frac{\partial \mathbf{N}_i^{12}}{\partial \beta_2} d\beta_2 & (i, k = 1, \dots, n) \\ \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_k^{1+}}(\mathbf{p}^{1+}, \mathbf{a}^1) dp_k^{1+} + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_k^{2+}}(\mathbf{p}^{2+}, \mathbf{a}^2) dp_k^{2+} = 0 \end{cases}$$

Nous savons que $\Delta p_i^1 + \Delta p_i^2 = 0$ pour $i = 1, 2, 3$; donc

$$\pi_i^{12} = -\pi_i^{21} \quad \text{et} \quad \mathbf{N}_i^{12} = -\mathbf{N}_i^{21} \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, 3.$$

Le système des 3 premières équations de (19) peut être résolu par rapport à $d\pi, \pi d\beta_1, \pi d\beta_2$, en tout point régulier de Σ . Il en est de même du système des 3 équations de (19) dont les premiers membres sont $dp_1^{2+}, dp_2^{2+}, dp_3^{2+}$. En reportant dans (19) les valeurs de $d\pi, \pi d\beta_1, \pi d\beta_2$ tirées de chacun de ces systèmes, nous pouvons écrire (19) sous la forme (20) :

$$(20) \quad \begin{cases} dp_k^{1+} + dp_k^{2+} = 0 & \left\{ \begin{array}{l} k = 1, 2, 3 \\ i = 1, \dots, n-3 \\ j = 1, \dots, n \end{array} \right. \\ A_{ij}^1(\beta_1, \beta_2, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) dp_j^{1+} = 0 \\ A_{ij}^2(\beta_1, \beta_2, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) dp_j^{2+} = 0 \\ \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_j^{1+}}(\mathbf{p}^{1+}, \mathbf{a}^1) dp_j^{1+} + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_j^{2+}}(\mathbf{p}^{2+}, \mathbf{a}^2) dp_j^{2+} = 0 \end{cases}$$

Notons $V(\beta_1, \beta_2)$ l'espace vectoriel sur \mathbf{R} , de dimension $2n - 2$, engendré par les formes linéaires (indépendantes) en dp_i^{1+} et dp_i^{2+} qui constituent les premiers membres de (20). Lorsque β_1 et β_2 varient, l'intersection des

espaces vectoriels $V(\beta_1, \beta_2)$ est un espace vectoriel W non réduit à $\{0\}$ puisque W contient le sous-espace engendré par les trois premiers et le dernier membres de gauche de (20). La dimension de W est donc comprise entre 4 et $2n - 2$. De cette définition résulte de toute forme linéaire par rapport à dp_i^{1+} et dp_i^{2+} qui s'annule pour tous les chocs de \mathcal{F} est un élément de W . L'espace vectoriel W peut être écrit de façon naturelle comme somme directe de 4 sous-espaces vectoriels: $W = W_1 \oplus W_2 \oplus W_3 \oplus W_4$: W_1 (respectivement W_2) est le sous-espace vectoriel engendré par les éléments de W de la forme $B_{ij}^1 dp_j^{1+}$ (respectivement $B_{ij}^2 dp_j^{2+}$). Puisque les deux molécules jouent des rôles symétriques, on peut définir un isomorphisme naturel entre W_1 et W_2 , et les formes linéaires $dH(p^{1+}, a^1) + dH(p^{2+}, a^2)$ et $dp_i^{1+} + dp_i^{2+}$ ($i = 1, 2, 3$) n'appartiennent pas à $W_1 \oplus W_2$, puisque les premiers membres de (20) sont des formes linéaires indépendantes, quels que soient β_1 et β_2 . Elles sont de plus indépendantes entre elles. Désignons par W_4 le sous-espace vectoriel, de dimension 1, engendré par la forme $dH(p^{1+}, q^1) + dH(p^{2+}, q^2)$, et par W_3 le supplémentaire dans W de la somme directe $W_1 \oplus W_2 \oplus W_4$. D'après ce qui vient d'être dit, W_3 est de dimension au moins égale à 3. Nous pouvons affirmer de plus que les sous-espaces vectoriels $W_1 \oplus W_3$ et $W_2 \oplus W_3$ sont de dimension au plus égale à n . En effet, choisissons une base de W_3 :

$$C_{kj}^1 dp_j^{1+} + C_{kj}^2 dp_j^{2+}, \quad (j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, \dim W_3);$$

les formes $C_{kj}^1 dp_j^{1+}$ et $B_{ij}^1 dp_j^{1+}$ sont indépendantes, car sinon il existerait une combinaison linéaire d'éléments de W_1 et W_3 qui appartiendrait à W_2 . Le nombre total de ces formes est donc égal au rang du système, qui est inférieur ou égal à n , nombre des variables dp_j^{1+} . Les coefficients C_{kj}^α ($\alpha = 1, 2$) sont en général fonctions de a^1 et a^2 . Définissons encore le sous-espace vectoriel \bar{W} de W_3 dont les éléments sont les formes linéaires qui peuvent s'écrire, à un facteur multiplicatif près: $C_j(a^1) dp_j^{1+} + C_j(a^2) dp_j^{2+}$. On a évidemment: $3 \leq \dim \bar{W} \leq n$.

Introduisons alors les définitions suivantes:

On appelle *invariant sommatoire* toute fonction $g(p, a)$ deux fois différentiable par rapport aux variables p_i et qui vérifie:

$$g(p^{1+}, a^1) + g(p^{2+}, a^2) = g(p^{1-}, a^1) + g(p^{2-}, a^2).$$

Pour tous les chocs de \mathcal{F} , la forme linéaire $dg(p^{1+}, a^1) + dg(p^{2+}, a^2)$ est un élément de W . On appelle alors:

invariant (sommatoire) propre (respectivement: *élémentaire propre*) toute fonction $\gamma(p, a)$ telle que la forme linéaire $d\gamma(p^{1+}, a^1) + d\gamma(p^{2+}, a^2)$ appartienne à $\bar{W} \oplus W_4$ (respectivement: à une base donnée de $\bar{W} \oplus W_4$);

invariant (sommatoire) *dégénéré* (respectivement : *élémentaire dégénéré*) toute fonction $\gamma(\mathbf{p}, \mathbf{a})$ telle que la forme linéaire $d\gamma(\mathbf{p}^{1+}, \mathbf{a}^1)$ appartienne à W_1 (respectivement : à une base donnée de W_1).

Le nombre des invariants élémentaires, propres ou dégénérés, est, d'après les résultats précédents, compris entre 4 et $n + 1$. D'autre part, le nombre des invariants élémentaires propres est au moins égal à 4, puisque $\dim \bar{W} \geq 3$ et que $H(\mathbf{p}, \mathbf{a})$ est un invariant sommatoire propre dont la différentielle appartient à W_4 .

Les bases $B_{ij}^1 dp_j^{1+}$ et $C_{kj}^1 dp_j^{1+} + C_{kj}^2 dp_j^{2+}$ de W_1 et \bar{W} étant choisies, posons :

$$\begin{aligned} B_{ij}^1 p_j^{1+} &= u_i^1 & (i = 1, \dots, \dim W_1); \\ C_{kj}^1 p_j^{1+} &= v_k^1 & (k = 1, \dots, \dim \bar{W}; \dim W_1 + \dim \bar{W} = r). \end{aligned}$$

Ce système de r équations est linéaire par rapport aux variables p_j^{1+} . On peut le résoudre par rapport à r de ces variables et écrire en désignant par \tilde{p}_l^{1+} ($l = r + 1, \dots, n$) les variables p_j^{1+} restantes (il en existe si $r < n$) :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{p}^1, \mathbf{a}^1) &= \bar{g}(u_i^1, v_k^1, \tilde{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) & H(\mathbf{p}^1, \mathbf{a}^1) &= \bar{H}(u_i^1, v_k^1, \tilde{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^2) \\ (i = 1, \dots, \dim W_1; & k = 1, \dots, \dim \bar{W}; & l = r + 1, \dots, n). \end{aligned}$$

Décomposant dg sur les sous-espaces W_1, W_2, \bar{W}, W_4 on peut alors écrire :

$$(21) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{g}}{\partial u_i^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) = \lambda_i^\alpha + v \frac{\partial \bar{H}}{\partial u_i^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) \\ \frac{\partial \bar{g}}{\partial v_k^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) = \mu_k^\alpha + v \frac{\partial \bar{H}}{\partial v_k^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) \\ \frac{\partial \bar{g}}{\partial \tilde{p}_l^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) = v \frac{\partial \bar{H}}{\partial \tilde{p}_l^\alpha}(u_i^\alpha, v_k^\alpha, \tilde{p}_l^{\alpha+}, \mathbf{a}^\alpha) \end{cases}$$

($\alpha = 1, 2; i = 1, \dots, \dim W_1; k = 1, \dots, \dim \bar{W}; l = r + 1, \dots, n$).

Les quantités $\lambda_i^\alpha, \mu_k^\alpha, v$ sont, *a priori*, des fonctions des variables $u_i^\beta, v_k^\beta, \tilde{p}_l^{\beta+}, \mathbf{a}^\beta$ ($\alpha, \beta = 1, 2$). Montrons tout d'abord que v est une constante. Si $r < n$ et s'il existe un indice m compris entre $r + 1$ et n , tel que $\frac{\partial H}{\partial \tilde{p}_m^{1+}}$ ne soit pas identiquement nul, le système des deux équations :

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{g}}{\partial \tilde{p}_m^{1+}}(u_i^1, v_k^1, \tilde{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) = v \frac{\partial \bar{H}}{\partial \tilde{p}_m^{1+}}(u_i^1, v_k^1, \tilde{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) \\ \frac{\partial \bar{g}}{\partial \tilde{p}_m^{2+}}(u_i^2, v_k^2, \tilde{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) = v \frac{\partial \bar{H}}{\partial \tilde{p}_m^{2+}}(u_i^2, v_k^2, \tilde{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) \end{cases}$$

($i = 1, \dots, \dim W_1; k = 1, \dots, \dim \bar{W}; l = r + 1, \dots, n$) montre que v ne dépend pas des variables $u_i^\beta, v_k^\beta, \tilde{p}_l^{\beta+}, \mathbf{a}^\beta$ ($\beta = 1, 2$).

Si les deux conditions ci-dessus ne sont pas satisfaites, soit que $r = n$, soit que \bar{H} ne dépende d'aucune des variables \bar{p}_i^+ , on peut arriver au même résultat de la façon suivante : il existe certainement au moins deux indices p

et q compris entre 1 et $\dim \bar{W}$ tel que $\frac{\partial \bar{H}}{\partial v_p^1}$ et $\frac{\partial \bar{H}}{\partial v_q^1}$ ne soient pas identiquement nuls.

Éliminons alors μ_p et μ_q entre les deux équations de (21) qui les contiennent.

Il vient :

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{g}}{\partial v_p^1}(u_i^1, v_k^1, \bar{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) - \frac{\partial \bar{g}}{\partial v_p^2}(u_i^2, v_k^2, \bar{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) \\ \quad = v \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial v_p^1}(u_i^1, v_k^1, \bar{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) - \frac{\partial \bar{H}}{\partial v_p^2}(u_i^2, v_k^2, \bar{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) \right) \\ \frac{\partial \bar{g}}{\partial v_q^1}(u_i^1, v_k^1, \bar{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) - \frac{\partial \bar{g}}{\partial v_q^2}(u_i^2, v_k^2, \bar{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) \\ \quad = v \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial v_q^1}(u_i^1, v_k^1, \bar{p}_l^{1+}, \mathbf{a}^1) - \frac{\partial \bar{H}}{\partial v_q^2}(u_i^2, v_k^2, \bar{p}_l^{2+}, \mathbf{a}^2) \right) \end{array} \right.$$

Le second facteur de chacun des seconds membres est la somme d'une forme linéaire par rapport aux variables $u_i^1, v_k^1, \bar{p}_l^{1+}$ et d'une forme linéaire par rapport aux variables $u_i^2, v_k^2, \bar{p}_l^{2+}$. De plus, ces quatre formes linéaires sont linéairement indépendantes. Le fait que v soit indépendant de $u_i^\alpha, v_k^\alpha, \bar{p}_l^{\alpha+}$ ($\alpha = 1, 2$) résulte alors du lemme suivant :

LEMME. — \mathbf{x} et \mathbf{y} étant deux éléments de l'espace vectoriel \mathbf{R}' sur \mathbf{R} , si les formes linéaires $\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{x}$ et $\mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{x}$ sont indépendantes, ainsi que les formes linéaires $\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{y}$ et $\mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{y}$ les seules fonctions $C_1(\mathbf{x}), C_2(\mathbf{x}), D_1(\mathbf{y}), D_2(\mathbf{y})$, différentiables, et $v(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, deux fois différentiable, vérifiant le système :

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_1(\mathbf{x}) + D_1(\mathbf{y}) = v(\mathbf{x}, \mathbf{y})(\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{y}); \\ C_2(\mathbf{x}) + D_2(\mathbf{y}) = v(\mathbf{x}, \mathbf{y})(\mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{y}), \end{array} \right.$$

identiquement en \mathbf{x} et \mathbf{y} , sont :

$$C_\alpha(\mathbf{x}) = v \mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{x} + \rho_\alpha; \quad D_\alpha(\mathbf{y}) = v \mathbf{B}_\alpha \cdot \mathbf{y} - \rho_\alpha \quad (\alpha = 1, 2),$$

où v et ρ_α ($\alpha = 1, 2$) sont trois constantes.

Pour démontrer ce lemme, on effectue le changement de variables :

$$u_1 = \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{x}; \quad u_2 = \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{x}; \quad v_1 = \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{y}; \quad v_2 = \mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{y}; \quad u_i = x_i; \quad v_i = y_i,$$

pour $i = 3, \dots, n$.

Le système (24) s'écrit alors :

$$(26) \quad \begin{cases} \bar{C}_1(\mathbf{u}) + \bar{D}_1(\mathbf{v}) = v(\mathbf{u}, \mathbf{v})(u_1 + v_1); \\ \bar{C}_2(\mathbf{u}) + \bar{D}_2(\mathbf{v}) = v(\mathbf{u}, \mathbf{v})(u_2 + v_2) \end{cases}$$

En dérivant chacune des équations de (26) par rapport à u_1 puis v_1 il vient :

$$0 = \frac{\partial^2 v}{\partial u_1 \partial v_1} (u_1 + v_1) + \frac{\partial v}{\partial u_1} + \frac{\partial v}{\partial v_1}; \quad 0 = \frac{\partial^2 v}{\partial u_1 \partial v_1} (u_1 + v_1),$$

d'où

$$\frac{\partial^2 v}{\partial u_1 \partial v_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial v}{\partial u_1} + \frac{\partial v}{\partial v_1} = 0,$$

ce qui démontre que

$$v = \bar{H}(u_2, \dots, u_n; v_2, \dots, v_n)(u_1 - v_1) + \bar{K}(u_2, \dots, u_n; v_2, \dots, v_n).$$

De même

$$\frac{\partial^2 v}{\partial u_2 \partial v_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial v}{\partial u_2} + \frac{\partial v}{\partial v_2} = 0,$$

d'où

$$v = H(u_i, v_j)(u_1 - v_1)(u_2 - v_2) + K(u_i, v_j)(u_1 - v_1) + L(u_i, v_j)(u_2 - v_2) + M(u_i, v_j) \quad (i, j = 3, \dots, n).$$

Par dérivation par rapport à u_1 et v_2 il vient

$$(u_1 + v_1) \frac{\partial^2 v}{\partial u_1 \partial v_2} + \frac{\partial v}{\partial v_2} = 0 \quad \text{et} \quad (u_2 + v_2) \frac{\partial^2 v}{\partial u_1 \partial v_2} + \frac{\partial v}{\partial u_1} = 0,$$

d'où il résulte que, en remplaçant v par sa valeur, $H = K = L = 0$.

Enfin, en dérivant successivement les deux équations de (26) par rapport à u_1 et v_j ($j > 2$), puis par rapport à v_1 et u_i ($i > 2$) on a

$$\frac{\partial M}{\partial u_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial M}{\partial v_j} = 0 \quad \text{pour} \quad i, j > 2,$$

ce qui termine la démonstration du lemme.

Revenons alors à (23). Par identification des termes linéaires en u_i^α , v_k^α , $\bar{p}_i^{\alpha+}$ dans les deux membres de l'une des équations il apparaît que v n'est pas fonction de \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 , ce qui montre que v est une constante.

La deuxième équation de (21) et le lemme précédent montrent que les coefficients μ_k sont eux aussi indépendants de u_i^α , v_k^α , $\bar{p}_i^{\alpha+}$ puis de \mathbf{a}^1 et \mathbf{a}^2 ; ce sont donc des constantes. Enfin, si l'on compare les deux valeurs de

$\frac{\partial^2 g}{\partial u_i^1 \partial v_k^1}$ obtenues par dérivation des deux premières équations de (21),

on voit que

$$\frac{\partial \lambda_i^1}{\partial v_k^1} = 0 \quad \text{et que} \quad \frac{\partial \lambda_i^1}{\partial \tilde{p}_i^{1+}} = 0$$

pour $i = 1, \dots, \dim W_1$; $k = 1, \dots, \dim \bar{W}$; $l = r + 1, \dots, n$.

Donc les coefficients λ_i^1 (respectivement λ_i^2) ne sont fonction que des variables u_m^1 et \mathbf{a}^1 (respectivement u_m^2 et \mathbf{a}^2) ($m = 1, \dots, \dim W_1$). On a ainsi $d(g^1 - \nu H^1 - \mu_k v_k^1) = \lambda_i^1(\mathbf{u}^1) du_i^1$, soit

$$g(\mathbf{u}_i^1, v_k^1, \tilde{p}_i^{1+}, \mathbf{a}^1) = \nu H(\mathbf{u}_i^1, v_k^1, \tilde{p}_i^{1+}, \mathbf{a}^1) + \mu_k v_k^1 + \psi^1(\mathbf{u}^1, \mathbf{a}).$$

On peut alors énoncer le résultat final :

Tout invariant sommatoire est somme d'une combinaison linéaire (à coefficients constants) des invariants élémentaires propres et d'une fonction arbitraire des invariants élémentaires dégénérés.

On a aussi montré que le nombre des invariants élémentaires était compris entre 4 et $n + 1$, et qu'il y avait au moins quatre invariants élémentaires propres. Dans le cas classique des molécules monoatomiques, on a $n = 3$. Il n'y a donc pas d'invariants dégénérés et on retrouve le résultat énoncé au début du paragraphe.

Dans le cas étudié en 1.10 où il existe des collisions inverses, on a montré que les paramètres p_{a_i} sont des invariants dégénérés : ils sont au nombre de $n - 3$, et donc, là encore les invariants élémentaires propres sont au nombre de 4. On choisira encore comme base p_{x_i} ($i = 1, 2, 3$) et H.

CHAPITRE 2

Ce chapitre est consacré à l'établissement de l'équation de Boltzmann par intégration de l'équation de Liouville et à l'étude de ses principales propriétés, en particulier la recherche des distributions d'équilibre.

2.1. Équation de Liouville.

Nous nous intéresserons à un système matériel formé de N molécules « jouant des rôles identiques » évoluant en système isolé : les seules forces qui agissent sur les molécules sont des interactions avec les autres molécules du système. Nous écrivons une équation de Liouville pour le système, puis nous l'intégrons en introduisant des fonctions de distributions « tronquées ».

2.1.1. DÉFINITIONS ET HYPOTHÈSES. — Le schéma d'une molécule est celui étudié au chapitre premier : l'état d'une molécule à un instant donné est fixé par la connaissance d'un point $z = (q, p)$ de l'espace des phases $\gamma = \mathcal{Q} \times \mathcal{P}$ (la dimension de γ est $2s$). L'état du système de N molécules est alors fixé par la donnée d'un point $Z = (z_1, \dots, z_N)$ de l'espace des phases

$$\Gamma = \gamma_1 \times \dots \times \gamma_N$$

(la dimension de Γ est $2Ns$).

Le système est supposé conservatif et défini par l'Hamiltonien H_N , qui, sous l'hypothèse très large que les forces intermoléculaires ne dépendent pas des moments p , peut s'écrire :

$$(1) \quad H_N(Z) = \sum_{r=1, \dots, N} H^r(q^r, p^r) + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1, \dots, N \\ \alpha < \beta}} \Phi_{\alpha, \beta}^-(q^\alpha, q^\beta)$$

Précisons ici une notation que nous emploierons constamment par la suite : lorsqu'une variable peut comporter deux indices (ou plus) dont l'un concerne la numérotation de la molécule parmi les N , cet indice est placé en position supérieure : exemple : q_i^r désigne la $i^{\text{ème}}$ coordonnée dans \mathcal{Q} de la molécule de numéro d'ordre r . Si seul l'indice de numérotation apparaît, il sera le plus souvent, par commodité, placé en position inférieure : exemple z_r : ensemble des coordonnées dans γ de la molécule de numéro d'ordre r .

Les molécules du système « jouent des rôles identiques », c'est-à-dire qu'elles sont définies par les mêmes relations fonctionnelles à partir de leurs paramètres respectifs. Nous pouvons donc écrire

$$H^r(q^r, p^r) = H(q^r, p^r) \quad \text{et} \quad \Phi_{\alpha, \beta}^-(q^\alpha, q^\beta) = \Phi(q^\alpha, q^\beta).$$

Les fonctions H et Φ seront supposées pourvues de caractères de régularité suffisants pour que les opérations que nous effectuerons sur elles soient licites.

2.1.2. LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT. — Sous l'hypothèse, déjà faite, que les forces intermoléculaires ne dépendent pas des variables p , les équations qui définissent l'évolution du système au cours du temps sont :

$$(2) \quad \frac{\partial H_N}{\partial p_i^r} = \frac{dq_i^r}{dt} = \dot{q}_i^r; \quad \frac{\partial H_N}{\partial q_i^r} = -\frac{dp_i^r}{dt} = -\dot{p}_i^r; \quad (r = 1, \dots, N; i = 1, \dots, s)$$

ou encore

$$(3) \quad \dot{q}_i^r = \frac{\partial}{\partial p_i^r} H(\mathbf{q}^r, \mathbf{p}^r); \quad \dot{p}_i^r = -\frac{\partial}{\partial q_i^r} H(\mathbf{q}^r, \mathbf{p}^r) - \sum_{\substack{\alpha \neq r \\ \alpha = 1, \dots, N}} \frac{\partial}{\partial q_i^r} \Phi(\mathbf{q}^r, \mathbf{q}^\alpha)$$

(Le potentiel intermoléculaire $\Phi(\mathbf{q}^\alpha, \mathbf{q}^\beta)$ dont dérivent les forces d'interaction entre les molécules α et β est ici supposé différentiable par rapport à toutes les variables q_i . On verra plus loin comment ces équations se modifient lorsque les molécules ont entre elles des interactions instantanées).

Les équations (2) ou (3) définissent un écoulement dans l'espace des phases Γ . Si le système est à l'instant 0 dans l'état représenté par le point $Z(0)$, il sera, à l'instant t dans l'état $Z(t)$ obtenu par l'intégration, entre les instants 0 et t , du système (2). Si D_0 est un domaine de Γ , on désignera par D_t l'image de D_0 par l'écoulement, c'est-à-dire le sous-ensemble de Γ formé à l'instant t par les points qui appartenaient à D_0 à l'instant $t = 0$.

2.1.3. L'ÉQUATION DE LIOUVILLE. — Soit $F_N(\mathbf{Z})$ une densité de probabilité définie sur Γ , telle que $F_N(\mathbf{Z}) \geq 0$ pour tout \mathbf{Z} et que

$$\int_{\Gamma} F_N(\mathbf{Z}) d\mathbf{Z} = 1.$$

Nous supposons, implicitement, avec Grad [34], l'existence d'un procédé expérimental, qui, lorsqu'il est répété, donne pour la fréquence d'apparition d'un état \mathbf{Z} , une valeur qui correspond à la distribution $F_N(\mathbf{Z})$. Nous ne reviendrons pas sur l'introduction du concept de probabilité dans la théorie (voir [34], p. 218). Nous ferons seulement sur $F_N(\mathbf{Z})$ les hypothèses suivantes :

- a) $F_N(\mathbf{Z})$ est symétrique par rapport aux groupes de variables z_1, \dots, z_N ;
- b) Pour tout domaine D , transporté par l'écoulement, la probabilité se conserve : i. e. La probabilité de trouver à l'instant t le système dans un état appartenant à D_t , image de D_0 , est égale à la probabilité de trouver à l'instant 0 le système dans un état appartenant à D_0 . Cette hypothèse se traduit par l'égalité

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} F_N(\mathbf{Z}, t) d\mathbf{Z} = 0 \quad \text{vraie pour tout } D.$$

La forme différentielle de cette loi de conservation est l'équation de Liouville :

$$(4) \quad \frac{\partial F_N}{\partial t} + [F_N, H_N] = 0$$

où $[F_N, H_N]$ désigne le crochet de Poisson :

$$[F_N, H_N] = \sum_{\substack{i=1, \dots, N \\ r=1, \dots, N}} \left\{ \frac{\partial F_N}{\partial q_i^r} \frac{\partial H_N}{\partial p_i^r} - \frac{\partial F_N}{\partial p_i^r} \frac{\partial H_N}{\partial q_i^r} \right\}.$$

Connaissant la fonction de distribution $F_N(\mathbf{Z})$, on peut connaître la fonction de distribution de toute quantité observable ψ . En particulier, l'espérance mathématique de ψ est :

$$\bar{\psi} = \int_{\Gamma} \psi(\mathbf{Z}) F_N(\mathbf{Z}) d\mathbf{Z}.$$

2.1.4. DÉFINITION DES DISTRIBUTIONS RÉDUITES. — A partir de $F_N(\mathbf{Z})$ nous pouvons définir de manière usuelle les distributions marginales :

$$(5) \quad F_1(z_1) = \int_{\gamma_2 \times \dots \times \gamma_N} F_N(z_1, z_2, \dots, z_N) dz_2 \dots dz_N;$$

$$F_r(z_1, z_2, \dots, z_r) = \int_{\gamma_{r+1} \times \dots \times \gamma_N} F_N(z_1, \dots, z_N) dz_{r+1} \dots dz_N;$$

(r = 1, \dots, N - 1)

La fonction F_r est symétrique par rapport à ses r arguments, et sa forme fonctionnelle ne dépend pas du choix des r molécules. Nous avons, bien sûr,

$$\int_{\gamma_1 \times \gamma_2 \times \dots \times \gamma_r} F_r(z_1, \dots, z_r) d\mathbf{Z}_1, \dots, d\mathbf{Z}_r = 1 \quad \text{pour } r = 1, \dots, N$$

Toutes les molécules du système ayant la même masse m , la quantité $NmF_1(z_1)dz_1$ est l'espérance mathématique de la masse de matière correspondant aux molécules dont le point représentatif dans γ appartient au voisinage dz_1 de z_1 . En effet, désignons par $\varphi_D(\mathbf{Z})$ le nombre des molécules dont les points représentatifs z_1, \dots, z_N appartiennent à un domaine D de γ . L'espérance mathématique de la masse contenue dans un domaine D de Γ est $m\bar{\varphi}_D$. Désignant par $\varphi_D(\hat{z}_1)$ la quantité $\varphi_D(z_2, \dots, z_N)$ on a :

$$\varphi_D(z_1, \dots, z_N) = \begin{cases} \varphi_D(\hat{z}_1) + 1 & \text{si } z_1 \in D \\ \varphi_D(\hat{z}_1) & \text{si } z_1 \notin D \end{cases}$$

Donc :

$$\bar{\varphi}_D = \int_{\Gamma} F(\mathbf{Z}) \varphi_D(\mathbf{Z}) d\mathbf{Z} = \int_{\substack{z_1 \in D \\ z_2 \in \gamma_2, \dots, z_N \in \gamma_N}} F(\mathbf{Z}) dz_1, \dots, dz_N + \int_{\Gamma} \varphi_D(\hat{z}_1) F(\mathbf{Z}) d\mathbf{Z}$$

$$= \int_D F_1(z) dz_1 + \bar{\varphi}_D(\hat{z}_1).$$

Reprenant le même raisonnement pour calculer $\bar{\varphi}_D(z_1)$ il vient immédiatement

$$\bar{\varphi}_D = N \int_D F_1(z) dz,$$

ce qui démontre le résultat.

On désignera par $f(z) = NmF_1(z)$ la distribution de *densité de masse* dans γ (la notation densité de *masse* est utilisée ici par opposition à la densité *numérique*, fréquemment utilisée et dont la définition serait ici $NF_1(z)$).

2.1.5. DISTRIBUTIONS TRONQUÉES. — Nous utiliserons dans la suite des modèles où les interactions entre molécules sont de « portée » finie, c'est-à-dire où les potentiels intermoléculaires $\Phi(q^\alpha, q^\beta)$ sont nuls pour des molécules dont les points représentatifs q^α, q^β sont assez éloignés. Il nous sera commode d'utiliser une généralisation des distributions tronquées définies par Grad [34] (voir aussi [40]). Définissons dans l'espace de configuration \mathcal{Q}_r de la molécule r , le domaine D_r par la relation :

$$(6) \quad q^r \in D_r \Leftrightarrow \Phi(q^1, q^r) = 0$$

Ce domaine dépend donc de q^1 . \bar{D}_r désignera le complémentaire dans \mathcal{Q}_r de D_r . On supposera que D_r est une variété différentiable, de dimension s , orientable et on désignera par S_r , son bord, orienté par la normale n^r dirigée vers l'intérieur de D_r . On supposera aussi \bar{D}_r simplement connexe et borné. Ces hypothèses sont très peu restrictives et seront toujours vérifiées pour les modèles moléculaires utilisés. Soit $\mathcal{Q}_r = D_r \times \mathcal{P}_r$ (\mathcal{P}_r est l'espace des moments de la molécule r), et soit enfin \mathcal{D} le sous-espace de Γ défini par

$$\mathcal{D}(z_1) = \mathcal{D}_2 \times \mathcal{D}_3 \times \dots \times \mathcal{D}_N.$$

$\mathcal{D}(z_1)$ est l'ensemble des points représentatifs des systèmes de $(N - 1)$ molécules dont aucune n'interagit avec z_1 . Les *distributions tronquées* F'_1 et F'_2 sont définies par

$$(7) \quad \begin{cases} F'_1(z_1) = \int_{\mathcal{D}(z_1)} F_N(z_1, \dots, z_N) dz_2, \dots, dz_N; \\ F'_2(z_1, z_2) = \int_{\mathcal{D}_3 \times \dots \times \mathcal{D}_N} F_N(z_1, \dots, z_N) dz_3, \dots, dz_N. \end{cases}$$

On doit noter que, puisque dans (7) le domaine d'intégration dépend de z_1 mais non de z_2 , $F'_2(z_1, z_2)$ n'est pas symétrique par rapport aux deux variables z_1 et z_2 .

En rapprochant les définitions (5) et (7), il apparaît que

$$F'_1(z_1) = F_1(z_1) - (N-1) \int_{\overline{\mathcal{D}}_2} F_2(z_1, z_2) dz_2 \\ + \frac{(N-1)(N-2)}{2} \int_{\overline{\mathcal{D}}_2 \times \overline{\mathcal{D}}_3} F_3(z_1, z_2, z_3) dz_2 dz_3 + \dots$$

La différence entre $F_1(z_1)$ et $F'_1(z_1)$ sera d'autant plus faible que le nombre total des molécules « proches » de z_1 sera plus faible devant N . Donc, cette différence sera d'autant plus faible que le gaz sera moins dense.

On définira comme plus haut, une densité de masse tronquée

$$f'(z) = mNF'_1(z).$$

2.1.6. DEUX FORMULES D'INTÉGRATION. — Nous allons avoir besoin, dans les calculs ultérieurs, de procéder à des dérivations d'intégrales prises sur un domaine variable de Γ . Nous allons, dans ce but, démontrer deux identités :

\mathbf{A} désignant un vecteur à $2s$ dimensions, dépendant de z_1, \dots, z_N , nous désignerons par $\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \mathbf{A}$ le scalaire $\sum_{i=1, \dots, s} \frac{\partial A_i}{\partial q_i^1}$. Le tenseur du second ordre de composantes $\frac{\partial A_i}{\partial q_j^1}$ sera noté $\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}^1}$. Le symbole $\mathbf{a} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{b}$ désignera le scalaire $\sum_{i=1, \dots, s} \sum_{j=1, \dots, s} a_i \frac{\partial A_j}{\partial q_i} b_j$.

Nous supposons que le fluide étudié occupe une partie finie, fixe, de l'espace physique (il est par exemple limité par les parois d'un récipient). Il en résulte que les paramètres internes de chaque molécule peuvent être choisis de façon telle que chacun reste fini. Certains paramètres (par exemple des angles fixant l'orientation de certaines directions) sont définis sur des intervalles $\alpha_i \leq q_i < \alpha_i + T_i$. Toutes les fonctions utilisées (et en particulier \mathbf{A}) seront supposées périodiques, de période T_i par rapport à ces derniers paramètres, et nulles en dehors du domaine de définition des autres paramètres q_i . \mathcal{Q} est alors un domaine borné de \mathbf{R}^s , de frontière $\partial \mathcal{Q}$. Si on suppose que \mathcal{Q} et φ sont fonction d'une variable scalaire τ , on a

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_{\mathcal{Q}} \varphi(\tau) d\mathbf{q} = \int_{\mathcal{Q}} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} d\mathbf{q} + \int_{\partial \mathcal{Q}} \varphi(\tau) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \tau} \cdot \mathbf{n} \right) d\sigma,$$

où \mathbf{M} désigne le vecteur \mathbf{OM} , \mathbf{M} étant un point de $\partial \mathcal{Q}$, et \mathbf{n} la normale exté-

rieure à $\partial\mathcal{Q}$ en M . Mais si $\varphi(\tau)$ est une fonction du type précédemment défini, l'équation précédente se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \int_{\mathcal{Q}} \varphi(\tau) d\mathbf{q} = \int_{\mathcal{Q}} \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} d\mathbf{q}.$$

Rappelant que \bar{D}_2 désigne le complémentaire dans \mathcal{Q}_2 de D_2 , on peut écrire

$$\frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \int_{\bar{D}_2} \mathbf{A} d\mathbf{q}^2 = \int_{\bar{D}_2} \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \mathbf{A} d\mathbf{q}^2 + \int_{S_2} \mathbf{A} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^2}{\partial q^1} \cdot \mathbf{n}^2 dS^2,$$

puis

$$\frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \int_{D_2} \mathbf{A} d\mathbf{q}^2 = \int_{D_2} \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \mathbf{A} d\mathbf{q}^2 - \int_{S_2(q^1)} \mathbf{A} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^2}{\partial q^1} \cdot \mathbf{n}^2 dS^2$$

où S_2 désigne le bord de D_2 , \mathbf{n}^2 la normale en M^2 à S_2 , orientée vers l'intérieur de D_2 , et dS^2 l'élément d'aire sur S_2 .

En remarquant que la frontière S du domaine $D = D_2 \times D_3 \times \dots \times D_N$ est obtenue par

$$S = (S_2 \times D_3 \dots \times D_N) \cup (D_2 \times S_3 \dots \times D_N) \dots \cup (D_2 \times \dots \times D_{N-1} \times S_N)$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \int_{D_2 \times \dots \times D_N} \mathbf{A}(q^1, \dots, q^N) dq^2, \dots, dq^N \\ = \int_{D_2 \times \dots \times D_N} \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \mathbf{A}(q^1, \dots, q^N) dq^2, \dots, dq^N \\ - \sum_{i=2, \dots, N} \int_{S_i \times D_2 \times \dots \times \hat{D}_i \times \dots \times D_N} \mathbf{A} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^i}{\partial q^1} \cdot \mathbf{n}^i dS^i dq^2, \dots, \hat{dq}^i, \dots, dq^N \end{aligned}$$

Et enfin,

$$\begin{aligned} (8) \quad \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \int_{\mathcal{Q}_2 \times \dots \times \mathcal{Q}_N} \mathbf{A}(z_1, \dots, z_N) dz_1, \dots, dz_N \\ = \int_{\mathcal{Q}_2 \times \dots \times \mathcal{Q}_N} \frac{\partial}{\partial q^1} \cdot \mathbf{A}(z_1, \dots, z_N) dz_1, \dots, dz_N \\ - \sum_{i=2, \dots, N} \int_{S_i \times \mathcal{Q}_i \times \mathcal{Q}_2 \times \dots \times \hat{\mathcal{Q}}_i \times \dots \times \mathcal{Q}_N} \mathbf{A} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^i}{\partial q^1} \cdot \mathbf{n}^i dS^i dp^i dz_1, \dots, \hat{dz}_i, \dots, dz_N \end{aligned}$$

Avec les mêmes notations et les mêmes propriétés pour la fonction Λ aux bornes de \mathcal{D} , nous avons aussi

$$\int_{D_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^2} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2) d\mathbf{q}^2 = - \int_{S_2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}^2 dS^2$$

ce qui conduit à :

$$(9) \quad \int_{\mathcal{D}_2 \times \dots \times \mathcal{D}_N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^2} \cdot \mathbf{A}(z_1, \dots, z_N) dz_2, \dots, dz_N \\ = - \int_{S_2 \times \mathcal{D}_2 \times \mathcal{D}_3 \times \dots \times \mathcal{D}_N} \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}^2 dS^2 dp^2 dz_3, \dots, dz_N$$

2.1.7. INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DE LIOUVILLE. — Nous multiplions (4) par dz_2, \dots, dz_N et nous intégrons sur le domaine \mathcal{D} :

$$(10) \quad \int_{\mathcal{D}} \frac{\partial F_N}{\partial t} dz_2, \dots, dz_N = \frac{\partial}{\partial t} F'_1(z_1)$$

D'autre part :

$$[F_N, H_N] = [F_N, H^1] + \sum_{\substack{r \neq 1 \\ r=2, \dots, N}} [F_N, H^r] + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha < \beta}} [F_N, \Phi(\mathbf{q}^\alpha, \mathbf{q}^\beta)]$$

Notons que, par suite de la symétrie de F_N par rapport à z_1, \dots, z_N , nous avons

$$\int_{\mathcal{D}_2 \times \dots \times \mathcal{D}_r \times \dots \times \mathcal{D}_N} F_N(z_1, \dots, z_N) dz_1, \dots, \widehat{dz}_r, \dots, dz_N = F'_2(z_1, z_r).$$

L'intégration de $\int_{\mathcal{D}} [F_N, H^r] dz_2, \dots, dz_N$ pour $r \neq 1$, par rapport à toutes les variables sauf z_r est alors immédiate et donne :

$$(11) \quad \int_{\mathcal{D}} [F_N, H^r] dz_r, \dots, dz_N = \int_{\mathcal{D}_r} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^r} \cdot \left(F'_2(z_1, z_r) \frac{\partial H^r}{\partial \mathbf{p}^r} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^r} \cdot \left(F'_2(z_1, z_r) \frac{\partial H^r}{\partial \mathbf{q}^r} \right) \right\} d\mathbf{p}^r d\mathbf{q}^r$$

N. B. — La notation

$$\int_{D_1 \times \dots \times \widehat{D}_i \times \dots \times D_N} f dx_1, \dots, \widehat{dx}_i, \dots, dx_N$$

représente de façon générale l'intégrale de f par rapport aux variables x_j ($j = 1, \dots, N$; $j \neq i$) sur le domaine D , produit cartésien des domaines D_j , avec $j \neq i$.

Nous supposons, comme il est usuel, que les fonctions de distribution tendent rapidement vers zéro, ainsi que leurs dérivées, lorsque $\sup_{i=1,\dots,s} |p_i^r|$ tend vers l'infini. Sous cette hypothèse, l'intégration par rapport à \mathbf{p}^r du second terme du membre de droite de (11) donne un résultat nul.

En appliquant (9) au premier terme, il vient

$$\int_{\mathcal{D}} [F_N, H^r] dz_2, \dots, dz_N = - \int_{S_r \times \mathcal{D}_r} F_2'(z_1, z_r) \frac{\partial H^r}{\partial \mathbf{p}^r} \cdot \mathbf{n}^r dS^r d\mathbf{p}^r \quad \text{pour } r \neq 1.$$

Mais $H^r(\mathbf{q}^r, \mathbf{p}^r) = H(\mathbf{q}^r, \mathbf{p}^r)$. Donc les intégrales correspondant aux différentes valeurs de r sont égales, et apportent la contribution totale :

$$(12) \quad - (N - 1) \int_{S_2 \times \mathcal{D}_2} F_2'(z_1, z_2) \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{q}^2, \mathbf{p}^2) \cdot \mathbf{n}^2 dS^2 d\mathbf{p}^2.$$

Examinons maintenant le terme correspondant à $r = 1$:

$$\int_{\mathcal{D}} [F_N, H^1] dz_2, \dots, dz_N = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot F_N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot F_N \frac{\partial H^1}{\partial \mathbf{q}^1} \right\} dz_2, \dots, dz_N.$$

Le second terme du membre de droite s'intègre immédiatement (car le domaine \mathcal{D} ne dépend pas des variables p_i^1). Il donne

$$- \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \left(F_1'(z_1) \frac{\partial H^1}{\partial \mathbf{q}^1} \right);$$

au premier terme, appliquons la formule (8). Ce terme s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \left\{ F_1 \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^1} \right\} + \sum_{i=2,\dots,N} \int_{S_i \times \mathcal{D}_i \times \mathcal{D}_2 \times \dots \times \mathcal{D}_i \times \dots \times \mathcal{D}_N} F_N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^i}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \mathbf{n}^i dS^i d\mathbf{p}^i dz_2, \dots, \widehat{dz}_i, \dots, dz_N,$$

puis, en intégrant le dernier terme par rapport à $z_2, \dots, \widehat{z}_i, \dots, z_N$,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^1} \left\{ F_1 \frac{\partial H^1}{\partial \mathbf{p}^1} \right\} + \sum_{i=2,\dots,N} \int_{S_i \times \mathcal{D}_i} F_2'(z_1, z_i) \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^i}{\partial \mathbf{q}^1} \cdot \mathbf{n}^i dS d\mathbf{p}^i.$$

Les $(N - 1)$ termes de la dernière somme sont égaux entre eux. La contribution du terme provenant de $r = 1$ est donc :

$$(13) \quad [F_1'(z_1), H(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1)] + (N - 1) \int_{S_2 \times \mathcal{D}_2} F_2'(z_1, z_2) \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^1} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^2}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}^2 dS^2 d\mathbf{p}^2.$$

Il reste à examiner les termes provenant de $\sum_{\substack{\alpha, \beta = 1, \dots, N \\ \alpha < \beta}} [F_N, \Phi(q^\alpha, q^\beta)]$. Si

$\psi(q^\alpha, q^\beta)$ est le vecteur gradient de Φ par rapport au premier ensemble de variables,

$$\psi(q^\alpha, q^\beta) = \frac{\partial \Phi}{\partial q^\alpha}(q^\alpha, q^\beta).$$

On a aussi

$$\frac{\partial \Phi}{\partial q^\beta}(q^\alpha, q^\beta) = \psi(q^\beta, q^\alpha).$$

On peut écrire

$$[F_N, \Phi(q^\alpha, q^\beta)] = -\frac{\partial F_N}{\partial p^\alpha} \cdot \psi(q^\alpha, q^\beta) - \frac{\partial F_N}{\partial p^\beta} \cdot \psi(q^\beta, q^\alpha).$$

En faisant la somme sur α et β ($\alpha, \beta = 1, \dots, N; \alpha < \beta$) il vient

$$\sum_{\alpha, \beta} [F_N, \Phi(q^\alpha, q^\beta)] = -\sum_k \frac{\partial F_N}{\partial p^k} \cdot \sum_{l \neq k} \psi(q^k, q^l);$$

pour $k \neq 1$, l'intégration par rapport à p^k donne un résultat nul. Il reste donc

$$-\int_{\mathcal{D}} \frac{\partial F_N}{\partial p^1} \cdot \sum_{l \neq 1} \psi(q^1, q^l) dz_2, \dots, dz_N,$$

ce qui peut s'écrire

$$-\sum_{l \neq 1} \left\{ \frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \int_{\mathcal{D}_l} F'_2(z_1, z_l) \psi(q^1, q^l) dz_l \right\},$$

puis, comme toutes les intégrales de la somme sont égales :

$$(14) \quad - (N-1) \frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \int_{\mathcal{D}_2} F'_2(z_1, z_2) \psi(q^1, q^2) dz_2 \\ = - (N-1) \frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \int_{\mathcal{D}_2} F'_2(z_1, z_2) \frac{\partial \Phi}{\partial q^1}(q^1, q^2) dz_2$$

En regroupant (10), (12), (13) et (14), il vient l'expression finale :

$$(15) \quad \frac{\partial F'_1}{\partial t} + [F'_1, H^1] + (N-1) \int_{S_2 \times \mathcal{D}_2} F'_2(z_1, z_2) \left\{ \frac{\partial H}{\partial p}(q^1, p^1) \cdot \frac{\partial M^2}{\partial q^1} \cdot n^2 \right. \\ \left. - \frac{\partial H}{\partial p}(p^2, q^2) \cdot n^2 \right\} dS^2 dp^2 - (N-1) \frac{\partial}{\partial p^1} \cdot \int_{\mathcal{D}_2} F'_2(z_1, z_2) \frac{\partial \Phi}{\partial q^1}(q^1, q^2) dz_2 = 0.$$

Dans l'hypothèse où le potentiel intermoléculaire est identiquement nul dans \mathcal{D}_2 , le dernier terme de (15) est nul.

Interprétons le troisième terme de (15) : on a

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{q}^1, \mathbf{p}^1) = \dot{\mathbf{q}}^1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{q}^2, \mathbf{p}^2) = \dot{\mathbf{q}}^2.$$

Donc, la quantité entre $\{ \}$ s'écrit :

$$\left\{ \dot{\mathbf{q}}^1 \cdot \frac{\partial M^2}{\partial \mathbf{q}^1} - \dot{\mathbf{q}}^2 \right\} \cdot \mathbf{n}^2$$

ce qui est l'opposé de la vitesse relative normale du point \mathbf{q}^2 par rapport à la surface S_2 (vitesse définie dans \mathcal{D}_2). Désignons par G_{21} cette vitesse relative normale. L'équation à laquelle satisfait F'_1 est alors :

$$(16) \quad \frac{\partial F'_1}{\partial t} + [F'_1, H^1] = (N-1) \int_{S_2 \times \mathcal{D}_2} F'_2(z_1, z_2) G_{21} dS^2 dp^2$$

2.1.8. EXPRESSION DU SECOND MEMBRE PAR UNE INTÉGRALE DANS L'ESPACE PHYSIQUE E. — Nous allons évaluer

$$\int_{S_2} F'_2(z_1, z_2) G_{21} dS^2.$$

Pour cela, nous allons séparer les variables q_i^α en deux classes : $q_1^\alpha, q_2^\alpha, q_3^\alpha$ notées désormais $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha$ (et globalement \mathbf{x}^α) désigneront les coordonnées dans E d'un point particulier O^α de la molécule α (en général, mais pas obligatoirement, le centre d'inertie). $q_4^\alpha, \dots, q_N^\alpha$, notées désormais $a_4^\alpha, \dots, a_N^\alpha$ (et globalement \mathbf{a}^α) désigneront les coordonnées « internes » de la molécule. Compte tenu du fait que les interactions entre deux molécules sont invariantes dans une translation des axes de coordonnées, la surface S est définie dans \mathcal{D} par une équation $h(\xi, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2) = 0$, où $\xi = \mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1$. Changeant de point de vue, on peut aussi dire que cette équation définit dans E une surface Σ dépendant paramétriquement des $2N - 6$ paramètres a_i^1 et a_j^2 ($i, j = 4, \dots, N$). Compte tenu des hypothèses faites sur S, Σ est une surface bornée, simplement connexe, orientable. Désignons par ν sa normale extérieure, et par $d\sigma$ son élément d'aire. Nous pouvons paramétrer Σ en introduisant deux indéterminées λ et μ , et écrire l'équation de Σ sous la forme : $\xi = \mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1 = \boldsymbol{\theta}(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \lambda, \mu)$. De même, la surface S peut être paramétrée dans \mathcal{D} par $s - 1$ paramètres η_i ($i = 2, \dots, s$), choisis de façon telle que $\eta_2 = \lambda$; $\eta_3 = \mu$; $\eta_j = a_j^2$ pour $j = 4, \dots, s$.

On a alors : $q_i^2 = T_i(\eta_j)$ ($i = 1, \dots, s$) avec :

$$\begin{cases} T_l(\eta_j) = x_l^1 + \theta_l(\mathbf{a}^1, \eta_j) & l = 1, 2, 3 \\ T_l(\eta_j) = \eta_l & l = 4, \dots, s \end{cases}$$

Les composantes du vecteur normal au point M de S (coordonnées \mathbf{q}^2) et au point P de Σ (coordonnées \mathbf{x}^2) sont respectivement

$$n_j = \frac{\bar{n}_j}{\sum_{k=1, \dots, s} (\bar{n}_k)^2} \quad \text{et} \quad v_l = \frac{\bar{v}_l}{\sum_{m=1, 2, 3} (\bar{v}_m)^2} \quad (j = 1, \dots, N; l = 1, 2, 3)$$

avec :

$$\begin{cases} \bar{n}_j = (-1)^{j-1} \frac{D(T_1, \dots, \hat{T}_j, \dots, T_s)}{D(\eta_2, \eta_3, \dots, \eta_s)} & (j = 1, \dots, N); \\ \bar{v}_l = (-1)^{l-1} \frac{D(\theta_1, \hat{\theta}_l, \theta_3)}{D(\lambda, \mu)} & (l = 1, 2, 3) \end{cases}$$

La matrice $\frac{\partial T_j}{\partial \eta_h}$ est de la forme :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \theta_1}{\partial \lambda} & \frac{\partial \theta_2}{\partial \lambda} & \frac{\partial \theta_3}{\partial \lambda} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial \mu} & \frac{\partial \theta_2}{\partial \mu} & \frac{\partial \theta_3}{\partial \mu} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta_4} & \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta_4} & \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta_4} & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta_s} & \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta_s} & \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta_s} & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

pour $j = 1, 2, 3$ on a

$$\bar{n}_j = (-1)^{j-1} \frac{D(\theta_1, \hat{\theta}_j, \theta_3)}{D(\lambda, \mu)} = \bar{v}_j$$

pour $j = 4, \dots, s$ on a

$$\bar{n}_j = (-1)^{j-1} \left\{ (-1)^j \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta_j} \frac{D(\theta_2, \theta_3)}{D(\lambda, \mu)} + (-1)^{j-1} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta_j} \frac{D(\theta_1, \theta_3)}{D(\lambda, \mu)} + (-1)^{j-2} \frac{D(\theta_1, \theta_2)}{D(\lambda, \mu)} \right\},$$

soit

$$\bar{n}_j = - \sum_{l=1,2,3} \frac{\partial \theta_l}{\partial \eta_j} \bar{v}_l.$$

De plus,

$$dS = \sum_{j=1,\dots,s} (\bar{n}_j)^2 d\eta_2, \dots, d\eta_s \quad \text{et} \quad d\sigma = \sum_{l=1,2,3} (v_l)^2 d\lambda d\mu.$$

Donc, si \mathbf{X} est un vecteur de \mathcal{Q} de composantes X_j , ($j = 1, \dots, s$), l'intégrale

$$\int_S \mathbf{X} \cdot n dS = \int_S \sum_{j=1,\dots,s} X_j \bar{n}_j d\eta_2, \dots, d\eta_s$$

est égale à

$$\int_{\Sigma} \sum_{l=1,2,3} y_l \bar{v}_l d\lambda d\mu d\eta_4, \dots, d\eta_s,$$

avec

$$Y_l = X_l - \sum_{j=4,\dots,s} \frac{\partial \theta_l}{\partial \eta_j} X_j \quad (l = 1, 2, 3).$$

Appliquons ce résultat au cas où

$$X_j = \dot{q}_j^2 - \sum_{k=1,\dots,s} \dot{q}_k^1 \frac{\partial T_j}{\partial q_k^1}.$$

on a alors

$$Y_l = \dot{q}_l^2 - \sum_{k=1,\dots,s} \dot{q}_k^1 \frac{\partial T_l}{\partial q_k^1} - \sum_{j=4,\dots,s} \left(\dot{q}_j^2 \frac{\partial \theta_l}{\partial \eta_j} - \frac{\partial \theta_l}{\partial \eta_j} \sum_{k=1,\dots,s} \dot{q}_k^1 \frac{\partial T_j}{\partial q_k^1} \right).$$

pour $j \geq 4$ T_j ne dépend pas de q_k^1 , donc

$$Y_l = \dot{q}_l^2 - \dot{q}_l^1 - \sum_{j=4,\dots,s} \left(\frac{\partial \theta_l}{\partial q_j^1} \dot{q}_j^1 + \frac{\partial \theta_l}{\partial q_j^2} \dot{q}_j^2 \right), \quad \text{soit} \quad \mathbf{Y} = \dot{\mathbf{x}} - \frac{d\mathbf{P}}{dt}.$$

Désignant par g_{21} la quantité $\left(\dot{\mathbf{x}}^2 - \frac{d\mathbf{P}}{dt} \right) \cdot \mathbf{v}^2$ qui est la vitesse relative normale du point \mathbf{x}^2 par rapport à la surface Σ , (16) prend alors la forme :

$$(17) \quad \frac{\partial F'_1}{\partial t} + [F'_1, H] = (N - 1) \int F'_2(z_1, z_2) g_{21} d\sigma^2 d\tau^2$$

2.2. Passage à une équation de Boltzmann.

L'équation (17) a été établie sous les seules hypothèses suivantes :

— Hypothèses usuelles sur la symétrie des fonctions de distribution et leur comportement aux bornes des domaines d'intégration en q et p .

— Hypothèse d'une interaction nulle entre deux molécules lorsque leurs points représentatifs sont « suffisamment éloignés » dans l'espace \mathcal{Q} .

Nous allons maintenant, en faisant un certain nombre d'hypothèses supplémentaires, transformer l'équation précédente pour en obtenir une nouvelle, du type de l'équation classique de Boltzmann.

2.2.1. REMPLACEMENT DE F'_1 PAR F_1 (hypothèse \mathcal{H}_1). — Au paragraphe 2.1.5 on a vu que F'_1 est une approximation de F_1 , d'autant meilleure que le volume total des régions d'action des molécules est plus faible, c'est-à-dire d'autant meilleure que le gaz est moins dense, ou plus exactement que le nombre $c(t)$ des collisions en cours à un instant t donné est plus petit devant le nombre total N des molécules. Nous ferons désormais l'hypothèse que le rapport $\frac{c(t)}{N}$ est petit devant 1 quel que soit t , et nous remplacerons ainsi $F'_1(z_1)$ par $F_1(z_1)$ et $F'(z_1, z_2)$ par $F_2(z_1, z_2)$.

Cette hypothèse, qui suppose que N est grand, nous permet aussi de remplacer au second membre de (17), $N - 1$ par N .

2.2.2. HYPOTHÈSE DES INTERACTIONS BINAIRES (hypothèse \mathcal{H}_2). — Nous supposons maintenant que la fréquence des collisions faisant intervenir trois molécules ou plus est négligeable devant la fréquence des collisions binaires. Cette hypothèse est exactement vérifiée dans le cas de collisions instantanées, puisque la probabilité que deux collisions aient lieu exactement au même instant est nulle. Dans le cas de collisions non instantanées, cette hypothèse est cohérente avec la précédente : elle est d'autant mieux vérifiée que le gaz est moins dense.

Pendant une collision entre les molécules 1 et 2, le mouvement de ces molécules est régi par l'Hamiltonien

$$H_2(z_1, z_2) = H(z_1) + H(z_2) + \Phi(q^1, q^2),$$

et l'équation de Liouville à deux particules

$$\frac{\partial F_2}{\partial t}(z_1, z_2) + [F_2, H_2] = 0$$

est vérifiée. $F_2(z_1, z_2)$ se conserve sur la trajectoire dans $\gamma_1 \times \gamma_2$ du point représentatif ζ du couple (z_1, z_2) .

Supposons qu'une collision entre les molécules 1 et 2 se termine à l'instant t , les molécules étant dans les états respectifs z_1^+ et z_2^+ : ceci se traduit par le fait que la quantité $g_{21}^+ = g_{21}(z_1^+, z_2^+)$ définie au chapitre précédent, est positive à l'instant t , et que le point q^{2+} est sur la surface $S_2(q^{1+}, t)$. Cette collision a commencé ($\Phi(q^1, q^2)$ est devenu non nul) à un instant $t - \tau$ ($\tau \geq 0$), les molécules étant dans les états respectifs z_1^- et z_2^- , le point q^{2-} sur la surface $S_2(q^{1-}, t - \tau)$ et la quantité $g_{21}^- = g_{21}(z_1^-, z_2^-)$ étant négative. Les valeurs de z_1^- , z_2^- et τ sont déterminées à partir de z_1^+ , z_2^+ et t grâce aux équations du mouvement, définies à partir de $H_2(z_1, z_2)$.

L'hypothèse des interactions binaires nous permet d'écrire

$$F_2(z_1^+, z_2^+) = F_2(z_1^-, z_2^-).$$

2.2.3. HYPOTHÈSE DU CHAOS MOLÉCULAIRE (hypothèse \mathcal{H}_3). — On suppose maintenant que deux molécules 1 et 2, entrant en collision à l'instant t , n'étaient pas « corrélées » avant ce choc : cette hypothèse aussi sera d'autant mieux vérifiée que le gaz sera moins dense, car lorsque le libre parcours moyen augmente, la probabilité que deux molécules ayant eu une collision en aient une autre dans un délai donné diminue. Nous n'entrerons pas dans le détail de la discussion de cette hypothèse, car le fait d'avoir affaire à des molécules polyatomiques ne change rien aux arguments (voir par exemple [34] et [40]). Notons cependant que l'hypothèse du chaos moléculaire restreint notre étude, quant à la configuration possible des molécules : en effet, nous devons prendre garde à ce que les collisions successives entre deux molécules, dues à des formes ou à des répartitions de masse particulières, soient de probabilité faible, car sinon le chaos moléculaire ne serait plus admissible. Voir [26].

L'hypothèse \mathcal{H}_3 nous permet d'écrire, lorsque z_2 est un point de $\Sigma_2 \times \mathcal{P}_2$:

$$\begin{aligned} F_2(z_1, z_2) &= F_1(z_1)F_1(z_2) & \text{si} & \quad g_{21}(z_1, z_2, t) < 0 \\ F_2(\bar{z}_1, \bar{z}_2) &= F_1(\bar{z}_1)F_1(\bar{z}_2) & \text{si} & \quad g_{21}(z_1, z_2, t) > 0 \end{aligned}$$

où (\bar{z}_1, \bar{z}_2) sont définies à partir de (z_1, z_2) comme (z_1^-, z_2^-) à partir de (z_1^+, z_2^+) .

2.2.4. TRANSFORMATIONS DU SECOND MEMBRE DE L'ÉQUATION (17). — Le second membre de (17) est :

$$(N - 1) \int F_2'(z_1, z_2) g_{21} d\sigma^2 d\tau^2$$

Les hypothèses $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3$ nous permettent de l'écrire successivement

$$N \int F_2(z_1, z_2) g_{21} d\sigma^2 d\tau^2,$$

puis

$$(18) \quad N \left\{ \int F_1(\bar{z}_1) F_1(\bar{z}_2) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\tau^2 - \int F_1(z_1) F_1(z_2) Y(-g_{21}) d\sigma^2 d\tau^2 \right\},$$

où $Y(u)$ est la fonction définie pour $u \in \mathbf{R}$ par

$$Y(u) = u \quad \text{si } u \geq 0, \quad Y(u) = 0 \quad \text{si } u < 0.$$

\bar{z}_1 et \bar{z}_2 sont les fonctions de z_1 et z_2 précédemment définies. Si $\mathbf{x}^2 = \mathbf{x}^1 + \zeta$, g_{21} est une fonction de $\zeta, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2$.

Faisons maintenant des hypothèses supplémentaires sur la nature du modèle moléculaire.

a) *Cas où il existe des chocs inverses.* — Nous avons vu, dans ce cas (1.10) que, à tout $\mathbf{x}^2 = \mathbf{x}^1 + \zeta \in \Sigma_2$ on pouvait faire correspondre $\tilde{\mathbf{x}}^2 = \mathbf{x}^1 + \tilde{\zeta} \in \Sigma_2$ tel que les normales à Σ_2 en \mathbf{x}^2 et $\tilde{\mathbf{x}}^2$ soient parallèles, que $d\sigma^2 = d\tilde{\sigma}^2$, et que $g_{21}(\zeta, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2) = -g_{21}(\tilde{\zeta}, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2)$.

Dans le deuxième terme de (18) faisons le changement de variables $\zeta \rightarrow \tilde{\zeta}$. Ce second terme devient

$$\int F_1(z_1) F_1(\tilde{z}_2) Y(-\tilde{g}_{21}) d\tilde{\sigma}^2 d\mathbf{a}^2 d\mathbf{p}^2, \quad \text{avec} \quad \tilde{z}_2 = (\tilde{\zeta}^2, \mathbf{a}^2, \mathbf{p}^2),$$

puis :

$$\int F_1(z_1) F_1(\tilde{z}_2) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\mathbf{a}^2 d\mathbf{p}^2.$$

(18) s'écrit alors :

$$(19 a) \quad N \int (F_1(\bar{z}_1) F_1(\bar{z}_2) - F_1(z_1) F_1(\tilde{z}_2)) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\mathbf{a}^2 d\mathbf{p}^2$$

b) *Cas où il existe des chocs pseudo-inverses.* — Dans ce cas, on a vu (1.11) que, à tout $\mathbf{x}^2 = \mathbf{x}^1 + \zeta \in \Sigma_2$ on pouvait faire correspondre $\tilde{\mathbf{x}}^2 = \mathbf{x}^1 - \zeta \in \Sigma_2$ tel que les normales à Σ_2 en \mathbf{x}^2 et $\tilde{\mathbf{x}}^2$ soient parallèles, que $d\sigma^2 = d\tilde{\sigma}^2$ et que $g_{21}(\zeta, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{c}, \mathbf{p}_a^1, \mathbf{p}_a^2) = -g_{21}(-\zeta, \mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{c}, -\mathbf{p}_a^1, -\mathbf{p}_a^2)$.

Le cas où g_{21} ne dépend pas de \mathbf{p}_a^1 et \mathbf{p}_a^2 est alors très simple : en faisant dans le second membre de (18) le changement de variables $\zeta \rightarrow -\zeta$, cette équation prend la forme :

$$(19 b) \quad N \int (F_1(\bar{z}_1) F_1(\bar{z}_2) - F_1(z_1) F_1(\tilde{z}_2)) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\mathbf{a}^2 d\mathbf{p}^2$$

C'est ce qui se produira pour les modèles de sphères rugueuses ou partiellement rugueuses (1.11). Si g_{21} dépend de p_a^1 et p_a^2 , la transformation qui conduit à (19 b) n'est plus possible. Nous pouvons cependant obtenir pour (18) une forme légèrement différente, dans un cadre plus général que celui des modèles à collisions pseudo-inverses, en faisant une hypothèse supplémentaire sur F_1 . C'est cette forme que nous allons étudier maintenant.

c) *Autre transformation de (18)*. — Supposons un modèle de collision instantanée tel qu'à chaque couple (z_1, z_2) on puisse associer un couple (z_1^*, z_2^*) vérifiant les conditions suivantes :

$$\alpha) \mathbf{x}^{1*} = \mathbf{x}^1 ;$$

$\beta)$ si la configuration $(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1; \mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2)$ est une configuration de choc, il en est de même de la configuration $(\mathbf{x}^{1*}, \mathbf{a}^{1*}; \mathbf{x}^{2*}, \mathbf{a}^{2*})$.

Lorsque $(\mathbf{x}^1, \mathbf{a}^1, \mathbf{x}^2, \mathbf{a}^2)$ est une configuration de choc, on a, pour toutes valeurs de $\mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2$:

$$\gamma) g_{21}(z_1^*, z_2^*) = -g_{21}(z_1, z_2);$$

$$\delta) d\sigma^{2*} = d\sigma^2;$$

$$\epsilon) \left| \frac{D(\mathbf{a}^{1*}, \mathbf{p}^{1*})}{D(\mathbf{a}^1, \mathbf{p}^1)} \right| = 1 \quad \text{et} \quad \left| \frac{D(\mathbf{a}^{2*}, \mathbf{p}^{2*})}{D(\mathbf{a}^2, \mathbf{p}^2)} \right| = 1;$$

$\eta)$ les domaines $\Sigma_2, \mathcal{A}_1, \mathcal{P}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{P}_2$, sont invariants pour la transformation.

De tels modèles existent, en particulier dans le cas des molécules à centre de symétrie (et chocs pseudo-inverses) la transformation :

$$\mathbf{x}^{2*} = 2\mathbf{x}^1 - \mathbf{x}^2; \quad \mathbf{a}^{i*} = \mathbf{a}^i; \quad \mathbf{p}_x^{i*} = \mathbf{p}_x^i; \quad \mathbf{p}_a^{i*} = -\mathbf{p}_a^i; \quad (i=1, 2),$$

satisfait à toutes les conditions $\alpha), \dots, \eta)$.

Nous désignerons par \mathfrak{M}^* la classe des modèles présentant cette propriété. Faisons alors sur F_1 l'hypothèse supplémentaire :

$$(\mathfrak{H}^*) \quad F_1(z^*) = F_1(z) \quad \text{pour tout } z.$$

On peut alors écrire le second terme de (50) sous la forme

$$\int F_1(z_1^*) F_2(z_2^*) Y(-g_{21}) d\sigma^2 d\mathbf{a}^2 d\mathbf{p}^2,$$

puis, compte tenu de $\alpha), \dots, \eta)$,

$$\int F_1(z_1^*) F_2(z_2^*) Y(g_{21}^*) d\sigma^{2*} d\mathbf{a}^{2*} d\mathbf{p}^{2*}.$$

ce qui nous permet d'écrire (18) sous la forme :

$$(19 c) \quad N \left\{ \int F_1(x^1, \bar{\tau}^1) F_1(x^2, \bar{\tau}^2) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\tau^2 \right. \\ \left. - \int F_1(x^1, \tau^{1*}) F_1(x^{2*}, \tau^{2*}) Y(g_{21}^*) d\sigma^{2*} d\tau^{2*} \right\} \quad (1)$$

2.2.5. HYPOTHÈSE DE FAIBLE VARIATION DE $F_1(z_1)$ (hypothèse \mathcal{H}_4). — Nous nous placerons maintenant dans le cas où les propriétés du gaz considérées varient faiblement d'un point de E à un point voisin : plus exactement, nous ferons l'hypothèse que les variations de $F_1(z_1)$ sont négligeables lorsque x^1 varie seul, dans un domaine de l'ordre du domaine d'action d'une molécule. Dans ces conditions, nous pourrions écrire dans (19 a, b, c)

$$F_1(x^2, \tau^2) = F_1(x^1, \tau^2); \quad F_1(\bar{x}^2, \tau^2) = F_1(x^1, \tau^2); \quad F_1(x^{2*}, \tau^{2*}) = F_1(x^1, \tau^{2*})$$

Suivant les cas étudiés, (18) prend alors la forme :

$$(20 a, b) \quad N \int \{ F_1(x^1, \bar{\tau}^1) F_1(x^2, \bar{\tau}^2) - F_1(x^1, \tau^1) F_1(x^1, \tau^2) \} Y(g_{21}) d\sigma^2 d\tau^2$$

correspondant aux formules (19 a) ou (19 b), ou

$$(20 c) \quad N \left\{ \int F_1(x^1, \bar{\tau}^1) F_1(x^1, \bar{\tau}^2) Y(g_{21}) d\sigma^2 d\tau^2 \right. \\ \left. - \int F_1(x^1, \tau^{1*}) F_1(x^1, \tau^{2*}) Y(g_{21}^*) d\sigma^2 d\tau^{2*} \right\}$$

dans le cas des modèles de type \mathfrak{M}^* , avec l'hypothèse \mathcal{H}^* (On ne fait évidemment pas $x^2 = x^1$ dans l'évaluation de g_{21} et g_{21}^*).

L'hypothèse \mathcal{H}_4 sera toujours bien vérifiée lorsque l'on étudiera des systèmes peu éloignés de leur position d'équilibre macroscopique, et ne serait mise en défaut que dans des cas extrêmes (ondes de choc par exemple).

Remarque. — Dans le cas de collisions non instantanées, on doit compléter les hypothèses précédentes par l'hypothèse de faible variation de F_1 en fonction du temps ; plus précisément les fonctions $F_1(z^-, t^-)$ seront identifiées à $F_1(z^-, t^+)$, t^- et t^+ étant les instants de début et fin de collision.

(1) (Dans ces expressions et dans la suite, τ est une notation condensée pour l'ensemble des variables a et p).

2.2.6. FORME FINALE DE L'ÉQUATION. — Pour obtenir une équation qui soit formellement comparable à l'équation de Boltzmann pour les gaz monoatomiques, nous effectuerons maintenant les changements de notations suivants :

$$z_1 \rightarrow z \quad z_2 \rightarrow z_1 \quad \tau^1 \rightarrow \tau' \quad \tau^2 \rightarrow \tau'^1 \quad g_{21} \rightarrow g$$

Nous remplaçons d'autre part $F_1(z)$ par la distribution de densité de masse $f(z) = NmF_1(z)$.

L'équation (17) prend alors l'une des formes :

$$(21 a) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = \frac{1}{m} \int (f'f'_1 - ff_1)Y(g)d\sigma^1 d\tau^1$$

$$(21 c) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = \frac{1}{m} \int f'f'_1 Y(g)d\sigma^1 d\tau^1 - \int f^*f_1^* Y(g^*)d\sigma^1 d\tau^{1*}$$

où l'on a noté

$$f = f(\mathbf{x}, \tau); \quad f_1 = f(\mathbf{x}, \tau^1); \quad f' = f(\mathbf{x}, \tau'); \\ f'_1 = f(\mathbf{x}, \tau'^1); \quad f^* = f(\mathbf{x}, \tau^*); \quad f_1^* = f(\mathbf{x}, \tau^{1*}).$$

En résumé, l'équation qui définit les variations de f a pu être écrite sous la forme (21 a) en faisant les hypothèses suivantes :

- \mathcal{H}_1 F'_1 est peu différent de F_1 (gaz peu dense);
- \mathcal{H}_2 interactions binaires (toujours vérifiée pour les chocs instantanés);
- \mathcal{H}_3 chaos moléculaire;
- \mathcal{H}_4 faibles variations des propriétés du gaz en fonction de \mathbf{x} (et éventuellement de t).

Les modèles pour lesquels cette équation est valable, que l'on désignera sous le nom de « modèles \mathfrak{M} » comprennent en particulier :

- les collisions élastiques,
- les modèles où existent des chocs inverses,
- les modèles où existent des chocs pseudo-inverses avec g indépendant de $\mathbf{p}_a^1, \mathbf{p}_a^2$ (cas des sphères rugueuses ou pseudo-rugueuses).

Pour les modèles du type \mathfrak{M}^* , l'équation prend la forme (21 c), à condition d'adjoindre l'hypothèse \mathcal{H}^* aux précédentes.

Dans le cas général, aucun changement de variables ne permet de ramener les deux domaines d'intégration de (21) à un seul, et l'équation (17), sous les hypothèses $\mathcal{H}_1, \dots, \mathcal{H}_4$ gardera la forme :

$$(22) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = \frac{1}{m} \int [f'f'_1 Y(g) - ff_1 Y(-g)]d\sigma^1 d\tau^1$$

2.3. Équations de variation.

Pour la distribution de densité massique $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ l'équation « de Boltzmann » (22) se met sous la forme :

$$(23) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + [f, \mathbf{H}] = \mathcal{I}(f, f)$$

où $\mathcal{I}(f, f)$ est défini par

$$(24) \quad \mathcal{I}(f, f) = \frac{1}{m} \int (f'f_1'Y(+g) - ff_1Y(-g))d\sigma^1 d\mathbf{a}^1 d\mathbf{p}^1$$

2.3.1. ÉQUATION DE VARIATION POUR ψ — Soit ψ une quantité tensorielle fonction de $\mathbf{q}, \mathbf{p}, t$, définie et de classe \mathcal{C}_1 dans tout le domaine de variation de ses arguments.

On définit la valeur moyenne de ψ par rapport à f , notée $\langle \psi \rangle$ par l'intégrale, lorsqu'elle existe :

$$(25) \quad \langle \psi \rangle = \int f(\mathbf{q}, \mathbf{p})\psi(\mathbf{q}, \mathbf{p})d\tau$$

L'intégration est faite sur l'ensemble des valeurs possibles de \mathbf{a} et \mathbf{p} . $\langle \psi \rangle$ est une fonction de \mathbf{x} et de t . En choisissant convenablement ψ on pourra ainsi étudier les propriétés macroscopiques du fluide.

En multipliant (23) par ψ et en intégrant par rapport à $d\mathbf{a}$ et $d\mathbf{p}$, il vient :

$$(26) \quad \int \frac{\partial f}{\partial t} \psi d\tau + \int [f, \mathbf{H}]\psi d\tau = \int \mathcal{I}(f, f)\psi d\tau$$

Nous allons transformer le premier membre. Le premier terme vaut :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int f\psi d\tau - \int f \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi \rangle - \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle$$

Le second vaut :

$$\int [f\psi, \mathbf{H}]d\tau - \int f[\psi, \mathbf{H}]d\tau = \int [f\psi, \mathbf{H}]d\tau - \langle [\psi, \mathbf{H}] \rangle$$

Or,

$$[f\psi, \mathbf{H}] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot (f\psi \dot{\mathbf{q}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot (f\psi \dot{\mathbf{p}}).$$

L'intégration du second terme de cette dernière équation par rapport à p donne un résultat nul.

En écrivant

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot (f\psi \dot{\mathbf{q}}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} \cdot (f\psi \dot{\mathbf{a}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot (f\psi \dot{\mathbf{x}})$$

il vient :

$$\int [f\psi, H] d\mathbf{a} d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \langle \psi \dot{\mathbf{x}} \rangle.$$

Comme

$$\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle + \langle [\psi, H] \rangle = \left\langle \frac{d\psi}{dt} \right\rangle$$

où $\frac{d}{dt}$ désigne la dérivée totale prise le long de la trajectoire dans γ du point représentatif de la molécule, supposée non soumise à l'action des autres molécules, on a l'équation suivante, qui régit les variations de ψ :

$$(27) \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \langle \psi \dot{\mathbf{x}} \rangle - \left\langle \frac{d\psi}{dt} \right\rangle = \mathcal{I}_\psi(f, f)$$

où $\mathcal{I}_\psi(f, f)$ est défini par :

$$(28) \quad \mathcal{I}_\psi(f, f) = \int \mathcal{I}(f, f) \psi d\tau$$

2.3.2. ÉTUDE DE $\mathcal{I}_\psi(f, h)$ DANS LE CAS GÉNÉRAL. — Définissons, pour le couple de fonctions f et h de $(\mathbf{x}, \mathbf{a}, \mathbf{p}, t)$ la forme bilinéaire $\mathcal{I}(f, h)$ par :

$$(29) \quad \mathcal{I}(f, h) = \frac{1}{2m} \int ((f'h'_1 + f_1'h')Y(\mathbf{g}) - (fh_1 + f_1h)Y(-\mathbf{g})) d\sigma^1 d\tau^1$$

et pour toute fonction $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, \mathbf{p}, t)$ la quantité $\mathcal{I}_\psi(f, h)$ par

$$(30) \quad \mathcal{I}_\psi(f, h) = \int \psi(\mathbf{x}, \tau, t) \mathcal{I}(f, h) d\tau$$

Ces deux définitions sont évidemment cohérentes avec la définition de $\mathcal{I}(f, f)$ et avec la formule (28). Nous allons écrire $\mathcal{I}_\psi(f, h)$ sous d'autres formes, équivalentes à (30), mais plus symétriques.

Rappelons d'abord les propriétés de la transformation qui permet de calculer l'état final $(\mathbf{p}, \mathbf{p}^1)$ d'une collision instantanée conservative, en fonction de l'état initial $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'^1)$ pour une configuration de choc $(\mathbf{q}, \mathbf{q}^1)$:

1. Cette transformation est sa propre inverse : les formules de la transformation sont invariantes par l'échange simultané des variables

$$(31 a) \quad \mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}' \quad \text{et} \quad \mathbf{p}^1 \leftrightarrow \mathbf{p}^{1'}$$

2. Les molécules 1 et 2 jouent des rôles symétriques : les formules de la transformation sont invariantes par l'échange simultané des variables :

$$(32 a) \quad \mathbf{x} \leftrightarrow \mathbf{x}^1 \quad \mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{a}^1 \quad \mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}^1$$

3. Par le changement de variables (31), la vitesse normale d'approche g est transformée de la façon suivante :

$$(31 b) \quad g = g(\mathbf{p}, \mathbf{p}^1) \leftrightarrow g(\mathbf{p}^1, \mathbf{p}^{1'}) = g' = -g$$

Au cours du changement de variables (32), la vitesse normale d'approche g est inchangée :

$$(32 b) \quad g \leftrightarrow g$$

De ces propriétés, il résulte que le changement de variables (31) induit l'échange suivant :

$$(31 c) \quad fh_1 + f_1h \leftrightarrow f'h'_1 + f'_1h'$$

alors que le changement de variables (32) induit les échanges suivants :

$$(32 c) \quad \begin{cases} fh_1 + f_1h \leftrightarrow fh_1 + f_1h \\ f'h'_1 + f'_1h' \leftrightarrow f'h'_1 + f'_1h' \end{cases}$$

sous l'hypothèse (\mathcal{H}_4) de 2.2.5, c'est-à-dire en négligeant les variations des fonctions f et h lorsque l'argument \mathbf{x} est changé en \mathbf{x}^1 .

Sous la même hypothèse concernant la fonction $\psi(\mathbf{x}, \tau; t)$ le changement (31) induit :

$$(31 d) \quad \psi \leftrightarrow \psi' \quad \psi_1 \leftrightarrow \psi'_1$$

et le changement (32) induit

$$(32 d) \quad \psi \leftrightarrow \psi_1 \quad \psi' \leftrightarrow \psi'_1$$

Les notations ψ , ψ_1 , ψ' , ψ'_1 désignent respectivement les valeurs $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}, \mathbf{p}, t)$, $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}^1, \mathbf{p}^1, t)$, $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}', \mathbf{p}', t)$ et $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{a}^{1'}, \mathbf{p}^{1'}, t)$ (voir 2.2.6).

Enfin, rappelons que le changement de variable (31) possède la propriété :

$$(31 e) \quad \frac{D(\tau, \tau^1)}{D(\tau', \tau^{1'})} = 1$$

Appliquons les formules (31) au premier terme de $\mathcal{J}_\psi(f, h)$:

$$\frac{1}{2m} \int \psi \cdot (f'h'_1 + f_1'h') Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau = \frac{1}{2m} \int \psi'(fh_1 + f_1h) Y(-g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

Donc

$$\mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{2m} \int (\psi' - \psi)(fh_1 + f_1h) Y(-g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau.$$

Appliquons maintenant au second membre de cette égalité les formules (32):

$$\mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{2m} \int (\psi'_1 - \psi_1)(fh_1 + f_1h) Y(-g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau;$$

d'où:

$$(33) \quad \mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{4m} \int (\psi' + \psi'_1 - \psi - \psi_1)(fh_1 + f_1h) Y(-g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

On peut procéder de façon analogue en transformant le second terme de $\mathcal{J}_\psi(f, h)$. On obtient alors:

$$(34) \quad \mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{2m} \int (\psi - \psi')(f'h'_1 + f_1'h') Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

puis:

$$(35) \quad \mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{4m} \int (\psi - \psi' + \psi_1 - \psi'_1)(f'h'_1 + f_1'h') Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

Enfin, combinant (33) et (35) on peut écrire:

$$(36) \quad \mathcal{J}_\psi(f, h) = \frac{1}{8m} \int (\psi + \psi_1 - \psi' - \psi'_1)[(f'h'_1 + f_1'h') Y(g) - (fh_1 + f_1h) Y(-g)] d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

De (33), (35) ou (36) on tire immédiatement que $\mathcal{J}_\psi(f, h)$ est nul lorsque ψ est un invariant sommatoire de la collision.

2.4. Le théorème H.

Nous allons montrer que, pour les modèles \mathfrak{M} et \mathfrak{M}^* les égalités écrites en 2.3 permettent de démontrer un théorème H, analogue au théorème classique pour les modèles monoatomiques. Pour cela, nous définissons la fonction $\mathcal{H}(x, t)$ par:

$$(37) \quad \mathcal{H}(x, t) = \langle \log f \rangle = \int f \log f d\tau$$

Les variations de \mathcal{H} sont obtenues par application de la formule (27). Puisque f reste constant sur la trajectoire dans γ du point z représentatif de la molécule, en dehors des collisions, on a $\left\langle \frac{d \log f}{dt} \right\rangle = 0$. Donc

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathcal{H} = \int \log f \mathcal{J}(f, f) d\tau,$$

où l'on a posé $\mathcal{H} = \langle \log f \dot{\mathbf{x}} \rangle$. Au second membre, appliquons la formule (35) avec $h = f$ et $\psi = \log f$. Il vient :

$$(38) \quad \int \log f \cdot \mathcal{J}(f, f) d\tau = \frac{1}{2m} \int \log \frac{ff_1}{f'f'_1} \cdot f'f'_1 Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau$$

D'autre part, en prenant $\psi = 1$ dans (36) on a

$$\int \mathcal{J}(f, f) d\tau = 0.$$

Dans le cas des modèles \mathfrak{M} , on a écrit en 2.2.6 :

$$\mathcal{J}(f, f) = \frac{1}{m} \int (f'f'_1 - ff_1) Y(g) d\sigma^1 d\tau^1.$$

On a donc, pour ces modèles :

$$(39) \quad \frac{1}{m} \int (f'f'_1 - ff_1) Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau = 0.$$

Pour les modèles \mathfrak{M}^* , on a écrit :

$$\mathcal{J}(f, f) = \frac{1}{m} \int f'f'_1 Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 - \frac{1}{m} \int f^*f_1^* Y(g^*) d\sigma^{1*} d\tau^{1*},$$

donc

$$0 = \int \mathcal{J}(f, f) d\tau = \frac{1}{m} \int f'f'_1 Y(g) d\sigma^1 d\tau^1 d\tau - \frac{1}{m} \int f^*f_1^* Y(g^*) d\sigma^{1*} d\tau^{1*} d\tau$$

Utilisant les hypothèses ε et η de 2.2.4.c, on peut écrire le second terme sous la forme

$$\frac{1}{m} \int f^*f_1^* Y(g^*) d\sigma^{1*} d\tau^{1*} d\tau^*,$$

puis, par changement de nom des variables d'intégration τ^{1*} et τ^* ,

$$\frac{1}{m} \int ff_1 Y(g) d\sigma d\tau^1 d\tau,$$

ce qui conduit encore à (39).

En ajoutant à (38) la moitié du premier membre de (39), il vient

$$\frac{1}{m} \int \log f \cdot \mathcal{J}(f, f) d\tau = \frac{1}{2m} \int \left(\log \frac{ff_1}{f'f'_1} + 1 - \frac{ff_1}{f'f'_1} \right) f'f'_1 Y(g) d\sigma d\tau^1 d\tau.$$

Or, pour $x > 0$ on a $\log x + 1 - x \leq 0$, l'égalité n'ayant lieu que pour $x = 1$. L'expression (38) est donc toujours négative ou nulle, et n'est nulle que lorsque l'égalité

$$(40) \quad ff_1 = f'f'_1$$

est vraie identiquement. On a donc

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathcal{H} = -G(\mathbf{x}) \quad \text{avec} \quad G(\mathbf{x}) \geq 0.$$

Supposons que le système des N molécules soit contenu dans un volume \mathcal{R} de E , limité par une surface fixe $\partial\mathcal{R}$, de normale extérieure unitaire \mathbf{r} , et soit $\overline{\mathcal{H}}$ la valeur de l'intégrale

$$\overline{\mathcal{H}} = \int_{\mathcal{R}} \mathcal{H} d\mathbf{x}.$$

Nous avons alors

$$\frac{d\overline{\mathcal{H}}}{dt} + \int_{\partial\mathcal{R}} \mathcal{H} \cdot \mathbf{r} ds = - \int_{\mathcal{R}} G(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

En supposant les conditions aux limites telles qu'il n'y ait pas de flux de \mathcal{H} à travers $\partial\mathcal{R}$ (cela se produira en particulier lorsque l'on aura réflexion spéculaire des molécules sur la paroi de l'enceinte), on peut donc énoncer que :

la quantité $\overline{\mathcal{H}}$ est une fonction strictement décroissante du temps, sauf si l'équation (40) $ff_1 - f'f'_1 = 0$ est vérifiée pour toute valeur des arguments x, a^1, p^1, a^2, p^2 .

$\overline{\mathcal{H}}$ est une valeur (que l'on peut lier à l'entropie) liée à l'état macroscopique du système. Le système ne peut être en équilibre macroscopique

que si $\overline{\mathcal{H}}$ est indépendant du temps. Donc, les distributions qui correspondent à un état d'équilibre du système satisfont nécessairement à l'équation (40).

2.5. La distribution maxwellienne.

Nous étudions dans ce paragraphe les solutions de l'équation de Boltzmann, qui satisfont à l'équation (40) du paragraphe précédent. Cette équation s'écrit aussi :

$$(41) \quad \log f + \log f_1 = \log f' + \log f'_1.$$

$\log f$ est donc un invariant sommatoire. Mais de plus, f satisfait à l'équation de Boltzmann (25).

L'équation (41) entraîne que $\mathcal{J}(f, f) = 0$.

Si nous nous intéressons plus spécialement aux distributions indépendantes du temps, nous avons aussi : $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Les égalités (41) et (25) entraînent alors :

$$(42) \quad [f, H] = 0.$$

Or, les solutions de (42) sont les invariants du mouvement de la molécule isolée. De plus $[\log f, H] = \frac{1}{f} [f, H]$. Donc, $\log f$ doit être à la fois un invariant du mouvement de la molécule isolée et un invariant sommatoire de la collision.

Bien que des situations plus compliquées ne soient pas *a priori* exclues, tous les modèles que nous envisagerons, ou qui sont traités dans la littérature, possèdent les propriétés suivantes, que nous prendrons comme *hypothèses dans toute la suite de ce travail*.

a) Les seuls invariants du mouvement de la molécule isolée qui sont invariants *non dégénérés* dans une collision sont la quantité de mouvement et l'Hamiltonien.

b) S'il existe des invariants sommatoires *dégénérés* qui sont des invariants du mouvement de la molécule isolée, l'Hamiltonien se sépare en deux parties : $H = H_1 + H_d$, H_1 étant indépendant des invariants sommatoires dégénérés, et H_d ne dépendant que de ces invariants dégénérés et des paramètres q_i . On peut d'ailleurs faire, si besoin est, une transformation ponctuelle sur les variables internes de façon à ce que les invariants sommatoires dégénérés soient les moments p_l , avec $l = r + 1, \dots, s$ ($r \leq s$) et

que H_1 soit une forme quadratique homogène des variables p_i : $i = 1, \dots, r$.
On mettra donc H sous la forme ⁽¹⁾:

$$(43) \quad H = \frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x}{2m} + \frac{1}{2} A_{ij}(\mathbf{a}) p_i p_j + H_d(p_{r+1}, \dots, p_s; \mathbf{a});$$

($i, j = 4, \dots, r$; $l = r + 1, \dots, s$), où les coefficients A_{ij} sont fonction des variables a_i . Dans ces hypothèses, et en utilisant les résultats de 1.12 sur les invariants sommatoires, on peut écrire, pour la distribution limite f^0 :

$$(44) \quad \log f^0 = \alpha H + \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{p}_x + \chi(p_{r+1}, \dots, p_s)$$

où α et $\boldsymbol{\beta}$ sont un scalaire et un vecteur constants et χ une fonction arbitraire des invariants dégénérés p_{r+1}, \dots, p_s .

Compte tenu de (43), on a aussi :

$$(45) \quad \log f^0 = \alpha \left\{ \frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x}{2m} + \frac{1}{2} A_{ij}(\mathbf{a}) p_i p_j \right\} + \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{p}_x + \theta(\mathbf{p}_a, \mathbf{a})$$

\mathbf{p}_a désignant l'ensemble des variables p_{r+1}, \dots, p_s .

Comme dans la théorie classique, on peut interpréter les constantes α et $\boldsymbol{\beta}$ en introduisant les premiers moments de la distribution f^0 :

$$\rho = \int f^0 d\mathbf{p} d\mathbf{a} = \int f^0 d\mathbf{p}_x d\mathbf{p}_e d\mathbf{p}_a d\mathbf{a}$$

(\mathbf{p}_e désigne l'ensemble des variables p_i , $i = 4, \dots, r$).

On peut écrire :

$$\rho = e^{-\frac{m\beta^2}{2\alpha}} \cdot I_x \cdot \int I_e I_d d\mathbf{a}$$

avec

$$I_x = \int e^{\alpha \left(\frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x}{2m} + \frac{\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{p}_x}{\alpha} + \frac{m\beta^2}{2\alpha^2} \right)} d\mathbf{p}_x; \quad I_e = \int e^{\frac{\alpha}{2} A_{ij} p_i p_j} d\mathbf{p}_e; \quad I_d = \int e^{\theta(\mathbf{p}_a, \mathbf{a})} d\mathbf{p}_a.$$

I_x est indépendant de \mathbf{a} , alors que I_e et I_d sont des fonctions de \mathbf{a} .

Lorsque α est négatif, les intégrales I_x et I_e sont finies (A_{ij} est une forme quadratique définie positive) et valent respectivement :

$$I_x = \frac{\pi^{3/2}}{(-\alpha)^{3/2}} (2m)^{3/2}; \quad I_e = \left(-\frac{2\pi}{\alpha} \right)^{(r-3)/2} \frac{1}{\sqrt{\det A_{ij}}};$$

⁽¹⁾ La sommation sur toutes les valeurs possibles de i et j est sous-entendue dans la notation $A_{ij} p_i p_j$.

D'autre part, on a choisi pour variables \mathbf{x} les coordonnées du centre d'inertie de la molécule et on a donc : $\mathbf{p}_x = m\dot{\mathbf{x}}$.

d'où :

$$(46) \quad \rho = e^{-\frac{m\beta^2}{2}} \left(-\frac{2\pi}{\alpha}\right)^{r/2} m^{3/2} \int (\det A_{ij})^{-1/2} I_d da$$

Définissons la vitesse macroscopique \mathbf{u} du gaz par la formule

$$(47) \quad m\rho\mathbf{u} = \langle \mathbf{p}_x \rangle^0 = \int \mathbf{p}_x f^0 d\mathbf{p} da$$

(la notation $\langle \ \rangle^0$ indique un moment pris pour la distribution f^0).

On a :

$$m\rho\mathbf{u} = e^{-\frac{m\beta^2}{2\alpha}} \int \mathbf{p}_x e^{\alpha\left(\frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x + \beta \cdot \mathbf{p}_x + m\beta^2}{2m}\right)} d\mathbf{p}_x \cdot \int I_e I_d da = \frac{\rho}{I_x} \int \mathbf{p}_x e^{\alpha\left(\frac{\mathbf{p}_x}{\sqrt{2m}} + \frac{\beta}{\alpha}\sqrt{\frac{m}{2}}\right)^2} d\mathbf{p}_x.$$

Il vient alors :

$$\mathbf{u} = -\frac{\beta}{\alpha} \sqrt{\frac{1}{2m}},$$

ce qui donne l'interprétation de β et permet d'écrire :

$$(48) \quad \log f^0 = \alpha \left\{ \frac{(\mathbf{p}_x - m\mathbf{u})^2}{2m} + \frac{1}{2} A_{ij}(\mathbf{a}) p_i p_j \right\} + \theta(\mathbf{p}_a, \mathbf{a}) - \frac{m\beta^2}{2\alpha}.$$

Nous notons immédiatement que, pour $i = 4, \dots, r$

$$(49) \quad \langle p_i \rangle^0 = 0$$

La quantité entre crochets dans (48) représente donc la partie échangeable, E , de l'énergie cinétique d'agitation de la molécule.

Nous pouvons alors définir la température T du fluide au point x par la formule :

$$(50) \quad \rho \frac{r}{2} kT = \langle E \rangle^0 = \int \left\{ \frac{(\mathbf{p}_x - m\mathbf{u})^2}{2m} + \frac{1}{2} A_{ij}(\mathbf{a}) p_i p_j \right\} f^0 d\mathbf{p} da$$

Il vient :

$$\rho \frac{rkT}{2} = \frac{r}{(-2\alpha)} \left(-\frac{2\pi}{\alpha}\right)^{r/2} m^{3/2} e^{-\frac{m\beta^2}{2\alpha}} \int (\det A_{ij})^{-1/2} I_d da, \quad \text{soit} \quad kT = -\frac{1}{\alpha}.$$

On écrit alors $\log f^0$ sous la forme :

$$\log f^0 = -\frac{1}{2kT} \left\{ \frac{(\mathbf{p}_x - m\mathbf{u})^2}{m} + A_{ij}(\mathbf{a}) p_i p_j \right\} + \theta(\mathbf{p}_a, \mathbf{a}) - \frac{m\beta^2}{2\alpha}$$

Pour obtenir une forme aussi proche que possible de la forme classique de la distribution maxwellienne, définissons :

$$(51) \quad \rho^* = \frac{\rho (\det A_{ij})^{-1/2} e^{\theta(p_d, a)}}{\int (\det A_{ij})^{-1/2} e^{\theta(p_d, a)} dp_d da}$$

ρ^* est la densité, au point x , des molécules pour lesquelles les valeurs des invariants dégénérés et des paramètres de position sont respectivement p_d et a . Il résulte de cette définition que

$$\int \rho^* dp_d da = \rho.$$

On a alors :

$$(52) \quad f^0 = \rho^* \frac{m^{-3/2}}{(2\pi kT)^{r/2}} \sqrt{\det A_{ij}} e^{-\frac{1}{2kT} \left\{ \frac{p_x - mu}{2m} + A_{ij} p_i p_j \right\}}$$

Lorsque ρ^* , T et u seront supposées être des fonctions de x et t , nous dirons que f^0 est une distribution localement maxwellienne généralisée. Lorsque ρ^* , T et u seront supposées indépendants de x et t , la distribution sera dite maxwellienne absolue généralisée.

Remarque. — Si les hypothèses a et b étaient abandonnées, la distribution f^0 ne prendrait pas la forme simple donnée par l'équation (52). Nous serions dans l'obligation de définir, par des formules analogues à (51) une température T^* , une vitesse moyenne u^* (et éventuellement d'autres valeurs moyennes pour les autres invariants sommatoires qui seraient aussi des invariants du mouvement de la molécule isolée), qui seraient alors des fonctions de p_d et a et la distribution f^0 n'aurait une forme maxwellienne que par rapport à ces nouvelles quantités.

Inversement, nous pouvons renforcer les hypothèses faites jusqu'ici, de façon à simplifier la formule (51) qui définit ρ^* . L'hypothèse c suivante est aussi vérifiée dans tous les modèles que nous étudions :

Hypothèse c. — Dans la formule (43), $H_d(p_d, a)$ a la forme :

$$(53) \quad H_d(p_d, a) = \bar{H}_d(p_d) + \Phi(a)$$

Alors $\theta(p_d, a)$ s'écrit $\bar{\theta}(p_d) - \frac{1}{kT} \Phi(a)$ et

$$\rho^* = \rho \frac{e^{\theta(p_d)}}{\int e^{\theta(p_d)} dp_d} \cdot \frac{e^{-\frac{\Phi(a)}{kT}}}{\int \frac{e^{-\frac{\Phi(a)}{kT}}}{\sqrt{\det A_{ij}}} da}$$

La dépendance de ρ^* (et par suite de f^0) par rapport à \mathbf{p}_d se fait par l'intermédiaire de la fonction

$$\frac{e^{\bar{\theta}(\mathbf{p}_d)}}{\int e^{\bar{\theta}(\mathbf{p}_d)} d\mathbf{p}_d}$$

qui est une fonction arbitraire de \mathbf{p}_d soumise à la seule condition que son intégrale sur tout le domaine de variation de \mathbf{p}_d ait pour valeur 1.

D'autre part, pour toute fonction ψ ne dépendant pas de \mathbf{p}_d le calcul de $\langle \psi \rangle$, $\langle \psi \dot{x} \rangle$, $\left\langle \frac{d\psi}{dt} \right\rangle$ donne des résultats indépendants de la fonction $\bar{\theta}$. Comme toutes les quantités qui nous intéressent ici ne dépendent pas des invariants dégénérés, nous pouvons valablement, sous réserve des hypothèses a), b), c) ci-dessus, *ne plus tenir compte des variables \mathbf{p}_d* et considérer que les fonctions f ne dépendent que de $t, \mathbf{x}, \mathbf{p}_x, \mathbf{p}_e, \mathbf{a}$.

La distribution limite f^0 est alors définie par la formule (52) avec :

$$(54) \quad \rho^* = \frac{\rho (\det A_{ij})^{-1} e^{-\Phi(\mathbf{a})/kT}}{\int (\det A_{ij})^{-1} e^{-\Phi(\mathbf{a})/kT} d\mathbf{a}}$$

Les différentes formules de ce paragraphe ont été obtenues en utilisant les résultats suivants : si $a_{ij}x_i x_j$ est une forme quadratique définie positive des n indéterminées x_1, \dots, x_n , si λ est une constante positive, et si toutes les intégrales sont prises pour x_i variant de $-\infty$ à $+\infty$, on a :

$$\begin{aligned} \int e^{-\lambda^2 a_{ij} x_i x_j} dx_1, \dots, dx_n &= \frac{\pi^{n/2}}{\lambda^n \sqrt{\det a_{ij}}}; \\ \int x_k e^{-\lambda^2 a_{ij} x_i x_j} dx_1, \dots, dx_n &= 0 \quad \text{pour } k = 1, \dots, n. \\ \int a_{ij} x_i x_j e^{-\lambda^2 a_{ij} x_i x_j} dx_1, \dots, dx_n &= \frac{n}{2\lambda^2} \cdot \frac{\pi^{n/2}}{\lambda^n \sqrt{\det a_{ij}}}; \\ \int (a_{ij} x_i x_j)^2 e^{-\lambda^2 a_{ij} x_i x_j} dx_1, \dots, dx_n &= \frac{n(n+2)}{4\lambda^4} \cdot \frac{\pi^{n/2}}{\lambda^n \sqrt{\det a_{ij}}}. \end{aligned}$$

En résumé, lorsque l'Hamiltonien H est de la forme

$$H = \frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x}{2m} + A_{ij} p_i p_j + \bar{H}_d(\mathbf{p}_d) + \Phi(\mathbf{a}) \quad (i, j = 4, \dots, r),$$

et lorsque les seuls invariants sommatoires non dégénérés de la collision qui sont aussi des invariants du mouvement de la molécule isolée sont H et \mathbf{p}_x , la distribution limite est une distribution maxwellienne généralisée donnée par la formule (52), avec ρ^* défini par la formule (54).

2.6. Les équations de conservation.

2.6.1. CAS GÉNÉRAL. — Dans le cas où ψ est un invariant sommatoire, l'équation aux variations pour ψ prend la forme :

$$(55) \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \langle \psi \dot{\mathbf{x}} \rangle - \left\langle \frac{d\psi}{dt} \right\rangle = 0$$

Si, de plus, ψ est un invariant du mouvement de la molécule isolée, le troisième terme de l'équation précédente disparaît. C'est le cas pour les invariants 1, $\dot{\mathbf{x}}$, H , pour lesquels nous allons écrire les équations de conservation.

Définissant les quantités ρ , \mathbf{u} , \mathbf{V} , $\tilde{\psi}$ par les égalités :

$$\rho = \langle 1 \rangle; \quad \rho \mathbf{u} = \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle; \quad \mathbf{V} = \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{u}; \quad \rho \tilde{\psi} = \langle \psi \rangle;$$

et tenant compte de $\langle \mathbf{V} \rangle = \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle - \langle \mathbf{u} \rangle = 0$, il vient, en faisant $\psi = 1$ dans (55), l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad \left(\text{ou} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho u_{i,i} = 0 \right)$$

ou encore

$$(56) \quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} = 0,$$

si l'opérateur $\frac{D}{Dt}$ est l'opérateur de dérivation particulaire macroscopique défini par

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}.$$

Si ψ est maintenant un invariant sommatoire en même temps qu'un invariant du mouvement de la molécule isolée, l'équation (55) s'écrit, compte tenu de (56) :

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right) \tilde{\psi} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \langle \mathbf{V} \psi \rangle = 0,$$

ou :

$$(57) \quad \rho \frac{D}{Dt} \tilde{\psi} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \langle \mathbf{V} \psi \rangle = 0$$

Définissons le tenseur du second ordre (tenseur des pressions) \mathbf{p} par $\mathbf{p} = \langle \mathbf{V} \mathbf{V} \rangle$ et appliquons (57) avec $\psi = \dot{\mathbf{x}}$:

il vient l'équation classique :

$$(58) \quad \rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{p} = 0 \quad \left(\text{ou : } \rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j u_{i,j} \right) + p_{i,j} = 0 \right)$$

Pour ce qui concerne l'Hamiltonien, la situation est moins simple que dans le cas monoatomique. L'Hamiltonien que nous considérons ici a la forme :

$$H = \bar{H}_d(\mathbf{p}_d) + \frac{\mathbf{p}_x \cdot \mathbf{p}_x}{2m} + \frac{A_{ij}(\mathbf{a})}{2} p_i p_j + \Phi(\mathbf{a}) \quad (i, j = 4, \dots, r).$$

Compte tenu de la définition de \mathbf{p}_d , $H_0 = H - \bar{H}_d(\mathbf{p}_d)$ est un invariant sommatoire et un invariant du mouvement. Définissant la valeur moyenne $\tilde{p}_i = \frac{1}{\rho} \langle p_i \rangle$ des moments internes non dégénérés, et $P_i = p_i - \tilde{p}_i$, on peut écrire (car $A_{ij} = A_{ji}$) :

$$H_0 = \frac{m}{2} (\mathbf{V} + \mathbf{u})^2 + \frac{A_{ij}}{2} (\tilde{p}_i + P_i)(\tilde{p}_j + P_j) + \Phi(\mathbf{a}) = \frac{m}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \frac{A_{ij}}{2} \tilde{p}_i \tilde{p}_j \\ + m \mathbf{u} \cdot \mathbf{V} + A_{ij} \tilde{p}_i P_j + \Phi(\mathbf{a}) + \left(\frac{m}{2} \mathbf{V} \cdot \mathbf{V} + \frac{A_{ij}}{2} P_i P_j \right)$$

La partie entre crochets représente l'énergie cinétique d'agitation échangeable, et nous définissons la température T par :

$$(59) \quad \rho \frac{r}{2} kT = \langle E \rangle$$

avec

$$E = \frac{m}{2} \mathbf{V} \cdot \mathbf{V} + \frac{A_{ij}}{2} P_i P_j.$$

Cette définition est bien cohérente avec celle donnée par la distribution maxwellienne par la formule (50) puisque dans ce cas $p_i = P_i$. On a alors

$$\langle H_0 \rangle = \rho \left\{ \frac{r}{2} kT + \frac{m}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \frac{\tilde{A}_{ij}}{2} \tilde{p}_i \tilde{p}_j + \tilde{\Phi} \right\} \quad \text{avec} \quad \tilde{\Phi} = \frac{1}{\rho} \langle \Phi(\mathbf{a}) \rangle.$$

De même :

$$\langle \mathbf{VH}_0 \rangle = \langle \mathbf{VE} \rangle + \left(\frac{m}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \frac{\tilde{A}_{ij}}{2} \tilde{p}_i \tilde{p}_j \right) \langle \mathbf{V} \rangle + m \langle \mathbf{VV} \rangle \cdot \mathbf{u} \\ + \tilde{A}_{ij} \tilde{p}_i \langle \mathbf{P}_j \cdot \mathbf{V} \rangle + \langle \mathbf{V} \cdot \Phi(\mathbf{a}) \rangle$$

En définissant le flux d'énergie thermique échangeable \mathbf{q} par : $\mathbf{q} = \langle \mathbf{VE} \rangle$, et en désignant par L_i le flux du moment p_i : $L_i = \langle \mathbf{V} p_i \rangle$ ($i = 4, \dots, r$), on écrit :

$$\langle \mathbf{VH}_0 \rangle = \mathbf{q} + m \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} + \frac{\tilde{A}_{ij}}{2} \tilde{p}_i L_j + \langle \mathbf{V} \Phi(\mathbf{a}) \rangle$$

L'équation de conservation pour l'Hamiltonien réduit H_0 s'écrit alors :

$$(60) \quad \rho \frac{D}{Dt} \left\{ \frac{r}{2} kT + \frac{m}{2} \mathbf{u}^2 + \frac{\tilde{A}_{ij}}{2} \tilde{p}_i \tilde{p}_j + \tilde{\Phi} \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left\{ \mathbf{q} + m \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} + \frac{\tilde{A}_{ij}}{2} \tilde{p}_i L_j + \langle \Phi(\mathbf{a}) \mathbf{V} \rangle \right\} = 0$$

2.6.2. DISTRIBUTION LOCALEMENT MAXWELLIENNE GÉNÉRALISÉE. — Lorsque les moyennes sont prises par rapport à la distribution f^0 , les simplifications suivantes apparaissent : puisque f^0 est une fonction paire de l'ensemble des variables V_i , $i = 1, 2, 3$, et de l'ensemble des variables p_j , $j = 4, \dots, r$, les quantités \mathbf{q}^0 , \tilde{p}_i^0 , L_i^0 , $\langle \varphi(\mathbf{a}) \cdot \mathbf{V} \rangle^0$ sont nulles. Le tenseur \mathbf{p}^0 est diagonal ; d'après la définition (59) de T et le calcul de $\langle \mathbf{VV} \rangle^0$ nous pouvons écrire :

$$(61) \quad \mathbf{p}^0 = \frac{\rho}{m} kT \mathbf{1}, \quad \mathbf{1} \text{ étant le tenseur unité.}$$

D'autre part,

$$\langle \Phi(\mathbf{a}) \rangle^0 = \int \Phi(\mathbf{a}) f^0 d\mathbf{a} d\mathbf{p} = \rho \frac{\int \Phi(\mathbf{a}) (\det A_{ij})^{-1/2} e^{-\frac{\Phi(\mathbf{a})}{kT}} d\mathbf{a}}{\int (\det A_{ij})^{-1/2} e^{-\frac{\Phi(\mathbf{a})}{kT}} d\mathbf{a}}$$

Posons :

$$(62) \quad \chi(T) = \int (\det A_{ij})^{-1/2} e^{-\frac{\Phi(\mathbf{a})}{kT}} d\mathbf{a}$$

nous avons

$$\frac{d\chi(T)}{dT} = \frac{1}{kT^2} \int (\det A_{ij})^{-1/2} \Phi(\mathbf{a}) e^{-\frac{\Phi(\mathbf{a})}{kT}} d\mathbf{a}$$

et donc

$$\langle \Phi(\mathbf{a}) \rangle^0 = \rho k T^2 \frac{1}{\chi(T)} \cdot \frac{d\chi(T)}{dT}.$$

Les équations de conservation (56), (58) et (60) s'écrivent alors :

$$(63) \quad \frac{D^0 \rho}{Dt} + \rho \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{inchangé})$$

$$(64) \quad \rho \frac{D^0 \mathbf{u}}{Dt} + \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \left(\frac{\rho}{m} k T \mathbf{1} \right) = 0$$

et

$$(65) \quad \rho \frac{D^0}{Dt} \left\{ \frac{r}{2} k T + k T^2 \frac{\chi'}{\chi} \right\} + m \rho \mathbf{u} \cdot \frac{D^0 \mathbf{u}}{Dt} + \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot (\rho k T \mathbf{u}) = 0$$

(64) peut aussi s'écrire :

$$(66) \quad \frac{D^0 \mathbf{u}}{Dt} + \frac{k T}{m \rho} \cdot \frac{\partial^0 \rho}{\partial \mathbf{x}} + \frac{k}{m} \frac{\partial^0 T}{\partial \mathbf{x}} = 0$$

et compte tenu de (64), (65) prend la forme :

$$(67) \quad \frac{D^0}{Dt} \left\{ \frac{r}{2} k T + k T^2 \frac{\chi'}{\chi} \right\} + k T \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} = 0$$

(les notations $\frac{D^0}{Dt}$ et $\frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}}$ ont été utilisées ici pour préciser que les équations en cause ne sont valables que pour les distributions localement maxwelliennes généralisées). Nous aurons besoin aussi d'une autre forme pour les équations (63), (66), (67), faisant apparaître l'opérateur de dérivation moléculaire :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{x}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}.$$

On a

$$\frac{d}{dt} = \frac{D}{Dt} + (\dot{\mathbf{x}} - \mathbf{u}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} = \frac{D}{Dt} + \mathbf{V} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$$

ce qui permet d'écrire :

$$(68) \quad \frac{d^0 \rho}{dt} = -\rho \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{V} \cdot \frac{\partial^0 \rho}{\partial \mathbf{x}}$$

$$(69) \quad \frac{d^0 \mathbf{u}}{dt} = -\frac{k T}{m \rho} \frac{\partial^0 \rho}{\partial \mathbf{x}} - \frac{k}{m} \frac{\partial^0 T}{\partial \mathbf{x}} + \left(\mathbf{V} \cdot \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \right) \mathbf{u}$$

$$(70) \quad \frac{d^0 K(T)}{dt} = -kT \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{V} \cdot \frac{\partial^0 [K(T)]}{\partial \mathbf{x}}$$

où l'on a posé

$$K(T) = \frac{r}{2} kT + kT^2 \frac{\chi'}{\chi}.$$

Notons que, si le modèle moléculaire n'a pas de potentiel interne (par exemple molécules rigides), $\Phi(\mathbf{a}) = 0$ et donc $\chi(T) = \text{cte}$; d'où

$$K(T) = \frac{r}{2} kT.$$

Dans ce cas, l'équation (70) prend la forme :

$$(70.a) \quad \frac{d^0 T}{dt} = -\frac{2}{r} T \frac{\partial^0}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{V} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Par comparaison des équations (63) et (67), il apparaît que la température T est liée à la densité ρ par :

$$(71) \quad \rho = C T^{r/2} \chi(T) \exp\left(T \frac{\chi'}{\chi}\right)$$

qui se réduit à :

$$(71.a) \quad \rho = C' T^{r/2} \quad \text{lorsque} \quad \Phi(\mathbf{a}) = 0$$

La quantité C est constante le long d'une trajectoire d'une « particule macroscopique ».

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. BOLTZMANN, *Vorlesungen über Gastheorie* (Leipzig, 1896-1898), traduit en anglais par S. G. BRUSCH : *Lectures on gas theory*. University of California Press, 1964.
- [2] BRYAN, *Brit. Assoc. Reports*, 1894, 83.
- [3] PIDDUCK, *Proc. Roy. Soc.*, A **101**, 1922, 101.
- [4] CHAPMAN and COWLING, *The mathematical theory of non Uniform gases* Cambridge, 1939-1952.
- [5] CHAPMAN and HAINSWORTH, *Phil. Mag.*, **48**, 1924, 593.
- [6] JEANS, *The dynamical theory of gases* Cambridge, 1904.
- [7] ISHIDA, *Phys. Rev.*, **10**, 1917, 305.
- [8] TOLMAN, *Principles of statistical Mechanics* Oxford, 1938.
- [9] EUCKEN, *Phys. Zeit.*, **14**, 1913, 324.

- [10] WALDMANN, Dans *Proceedings of the International Seminar on the Transport properties of gases*. Brown University. Providence, 1964.
- [11] WANG-CHANG et. UHLENBECK, Transport properties in polyatomic gases. University of Michigan, Publication CM 681, 1951.
- [12] WANG-CHANG, UHLENBECK et DE BOER, The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases, dans *Studies in Statistical Mechanics*. Vol. II, Amsterdam, 1964.
- [13] MASON et MONCHICK, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1961, 1622.
- [14] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*, New York, 1954.
- [15] WALDMANN, *Zeit. Naturforsch.*, **12a**, 1957, 660 ; **13a**, 1958, 609.
- [16] WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck dans *Handbuch der Physik*, Berlin Heidelberg, 1958.
- [17] BHATNAGAR, GROSS et KROOK, *Phys. Rev.*, **94**, 1954, 511.
- [18] BRAU, *Models for collision processes in polyatomic gases*. Harvard University. Cambridge, 1965.
- [19] BRAU, *Phys. Fluids*, **10**, 1967, 48.
- [20] CURTISS, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, 225.
- [21] CURTISS et MUCKENFUSS, *J. chem. Phys.*, **26**, 1957, 1619.
- [22] CURTISS et MUCKENFUSS, *J. chem. Phys.*, **27**, 1958, 1257.
- [23] LIVINGSTONE et CURTISS, *J. chem. Phys.*, **31**, 1959, 1643.
- [24] TAXMAN, *Phys. Rev.*, **110**, 1958, 1235.
- [25] CURTISS et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **38**, 1963, 2352.
- [26] DAHLER et SATHER, *J. chem. Phys.*, **38**, 1963, 2365.
- [27] SANDLER et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **43**, 1965, 1750.
- [28] KAGAN et AFANAS'EV, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, **14**, 1962, 1096 ; *Zh. Eksperim. i teor. Fiz.*, **41**, 1961, 1536.
- [29] WALDMANN, *S. Naturforsch.*, **18a**, 1963, 1033.
- [30] CONDIFF, LU et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **42**, 1965, 3445.
- [31] SANDLER et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **44**, 1966, 1229.
- [32] MCLAUGHLIN et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **44**, 1966, 4453.
- [33] SHE et SATHER, *J. chem. Phys.*, **47**, 1967, 4978.
- [34] GRAD, *Principles of the kinetic theory of gases*, dans *Handbuch der Physik*, Berlin Heidelberg, 1958.
- [35] BERROIR, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **264**, série A, 1967, 648.
- [36] BERROIR, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **267**, série A, 1968, 301.
- [37] BERROIR, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **267**, série A, 1968, 453.
- [38] SATHER et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **35**, 1961, 2029.
- [39] KENNARD, *Kinetic theory of gases*, New York, 1938.
- [40] O'TOOLE et DAHLER, *J. chem. Phys.*, **33**, 1960, 1487.
- [41] ERDELYI, MAGNUS, OBERHETTINGER et TRICOMI, *Higher transcendental functions*, vol. 2, New York, 1963.
- [42] HOBSON, *Theory of spherical and ellipsoidal harmonics*, Cambridge, 1931.
- [43] LANDAU et LIFCHITZ, *Mécanique quantique*, Moscou, 1967.
- [44] COURANT et HILBERT, *Methods of mathematical physics*, vol. I, New York, 1953.

Manuscrit reçu le 2 juin 1969.