

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

J. SALMON

Équations cinétiques et forces dissipatives

Annales de l'I. H. P., section A, tome 37, n° 3 (1982), p. 271-294

http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1982__37_3_271_0

© Gauthier-Villars, 1982, 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/>

Équations cinétiques et forces dissipatives

par

J. SALMON

Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris

RÉSUMÉ. — Les équations cinétiques qui doivent rendre compte du second principe de la thermodynamique sont établies en brisant la symétrie passé-futur du système B. B. G. K. Y. au moyen d'une hypothèse de caractère statistique. L'auteur montre qu'il existe une autre voie basée sur la notion de forces dissipatives et sur la dynamique non-Hamiltonienne qui en résulte. Les équations de Boltzmann et de Fokker-Planck sont ainsi retrouvées.

ABSTRACT. — The kinetic equations which should take into account the second principle of thermodynamics are established by breaking the past-future symmetry of the B. B. G. K. Y. system by means of an hypothesis of statistical character. The author shows that another way exists, based on the notion of dissipative forces and on the resulting non-Hamiltonian dynamics. The Boltzmann and Fokker-Planck equations are thereby recovered.

I. INTRODUCTION

La mécanique statistique doit rendre compte des phénomènes observés dans les fluides à l'équilibre et hors équilibre. Dans le premier cas et en demeurant dans un cadre classique, l'équation de Liouville et le système B. B. G. K. Y. qui s'en déduit apportent les bonnes solutions. En utilisant des approximations justifiées par les ordres de grandeur de la densité particulaire n et de la température T , il est possible d'obtenir l'équation d'état soit de manière explicite soit en résolvant une équation intégrale donnant la fonction de corrélation à l'équilibre ψ . On vérifie aisément

que pour un fluide isolé, l'énergie et l'entropie sont invariantes conformément aux principes de la thermodynamique [1]. Hors équilibre, le système B. B. G. K. Y. ne peut à lui seul convenir. En effet, le caractère réversible de la dynamique Hamiltonienne qui lui sert de support entraîne l'invariance de l'entropie ce qui viole le second principe de la thermodynamique et par suite ne permet pas de rendre compte du phénomène de viscosité qui représente l'une des manifestations les plus importantes de l'irréversibilité des processus physiques.

L'expérience nous apprend en effet que les lois de l'écoulement d'un fluide au sein d'une conduite ne peuvent être expliquées qu'en admettant l'existence de forces de viscosité liées à la non uniformité du vecteur vitesse d'ensemble du fluide \vec{v} .

En particulier, pour une certaine forme d'écoulement laminaire, on a des expressions des composantes p_{ij} du tenseur de pression cinétique de la forme :

$$i = j \quad p_{ij} = p \quad i \neq j \quad p_{ij} = -\mu \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \quad (1)$$

p est la pression scalaire qui se confond avec celle d'un état d'équilibre correspondant aux valeurs de n et de T . Les termes non diagonaux p_{ij}

$$p_{ij} = -\mu \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \quad (2)$$

sont les termes de viscosité caractérisés par un coefficient μ fonction de n et de T dans le cas général et indépendant de n pour un gaz dilué.

Ce phénomène de viscosité est responsable d'une production de chaleur proportionnelle à μ qui est la preuve du caractère irréversible du processus. Conformément au second principe de la thermodynamique, l'entropie croît avec le temps. Si l'écoulement cesse le fluide revient à l'équilibre et l'entropie devient stationnaire.

II. HYPOTHÈSES D'IRRÉVERSIBILITÉ ET MÉCANIQUE STATISTIQUE HAMILTONIENNE

Nous considérons un fluide constitué de molécules de masse m . t désigne le temps, $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{w}_1, \vec{w}_2$ les vecteurs position et vitesse des particules de numéro 1 et 2. \vec{X}_1 et \vec{X}_2 sont les forces extérieures dérivant d'un potentiel $\varphi_1, \varphi_2, \vec{X}_{12}$ et \vec{X}_{21} les forces d'interaction dérivant d'un potentiel $\varphi_{12} = \varphi$ à caractère central :

$$\vec{X}_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} \quad \vec{X}_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} \quad (3)$$

$$\vec{X}_{12} = -\vec{X}_{21} = -\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{x}_1} \quad \varphi = \varphi_{12}(|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|) \quad (4)$$

Le potentiel d'interaction φ varie avec la distance $x = |\vec{x}_2 - \vec{x}_1|$ selon le schéma de la figure 1. Il est caractérisé par une zone attractive allant de x_{FP} à l'infini et par une zone répulsive.

φ s'annule pour $x = \sigma$ et passe par un minimum égal à $-K_0T_i$ en x_{FP} , K_0 désignant la constante de Boltzmann et T_i une grandeur homogène à une température. L'effet répulsif est très intense pour x inférieur à σ .

$$x = \sigma \quad \varphi = 0 \quad (5)$$

$$x = x_{FP} \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad \varphi = -K_0T_i \quad (6)$$

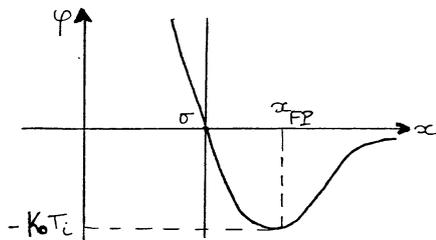


FIG. 1.

Nous limiterons notre étude au cas des gaz dilués, c'est-à-dire aux gaz pour lesquels la portée σ de la force interparticulaire est très petite vis-à-vis de la distance moyenne entre particules $n^{-1/3}$ d'où l'inégalité :

$$n\sigma^3 \ll 1 \quad (7)$$

Dans ces conditions, il est justifié de négliger le terme d'interaction triple dans la seconde équation du système B. B. G. K. Y. et d'écrire celui-ci sous la forme simplifiée et fermée dans laquelle F_1 , F_2 sont les fonctions de distribution simples attachées aux particules de numéro 1 et 2 et F_{12} la fonction de distribution double :

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\vec{X}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{w}_1} + \frac{1}{m} \int \vec{X}_{12} \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_1} \cdots \underline{dx}_2 \underline{dw}_2 = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{12}}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_2} + \frac{(\vec{X}_1 + \vec{X}_{12})}{m} \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_1} \\ + \frac{(\vec{X}_2 + \vec{X}_{21})}{m} \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_2} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Ce système ayant pour support la dynamique Hamiltonienne est réversible et par suite ne peut rendre compte du second principe de la thermodynamique. L'entropie étant définie par la formule de Boltzmann :

$$S_1 = -K_0 \int F_1 \text{Log } F_1 \underline{dx}_1 \underline{dw}_1 \quad (10)$$

on montre aisément que pour un système isolé :

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

Cette invariance de l'entropie est compatible avec les états d'équilibre et inacceptable pour les états hors d'équilibre.

La méthode usuelle pour surmonter cette difficulté repose sur l'introduction d'une hypothèse de caractère statistique dans le système B.B.G.K.Y. qui en brise la symétrie passé-futur et conduit à une équation cinétique de rang 1 contenant un terme qui s'annule à l'équilibre mais qui en dehors de l'équilibre rend compte des irréversibilités. Nous allons exposer deux hypothèses, celle du chaos moléculaire et celle de la relaxation linéaire.

III. HYPOTHÈSE DU CHAOS MOLÉCULAIRE. ÉQUATION DE BOLTZMANN

Par l'hypothèse dite du chaos moléculaire, on entend qu'il n'existe aucune corrélation entre les fonctions de distribution de deux molécules lorsqu'elles entrent en collision. Il s'en suit la relation :

$$F_{12} = F_1 F_2 \quad (12)$$

En faisant en outre l'approximation des collisions locales et instantanées, on aboutit ainsi à la célèbre équation cinétique de Boltzmann soit [2] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\vec{X}_1}{m} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{w}_1} \\ = \iiint \iiint [F_2(\vec{w}'_2)F_1(\vec{w}'_1) - F_2(\vec{w}_2)F_1(\vec{w}_1)] g b d b d \eta d \underline{w}_2 \end{aligned} \quad (13)$$

\vec{w}'_1 et \vec{w}'_2 sont les vecteurs vitesse initiale dans une collision qui les transforme en \vec{w}_1 et \vec{w}_2 , g est le module commun des vecteurs vitesse relative g et g' :

$$g = |\vec{w}_2 - \vec{w}_1| = |\vec{w}'_2 - \vec{w}'_1| \quad (14)$$

b est le paramètre d'impact, η l'angle qui complète la définition de la collision.

Cette équation se met encore sous la forme condensée :

$$\frac{dF_1}{dt} = C(F_1) \quad (15)$$

Le changement de t en $-t$ modifie le signe du premier membre et laisse invariant le second. La symétrie passé-futur est donc brisée sauf dans le

cas de l'équilibre pour lequel la distribution des vitesses est Maxwellienne :

$$F_1 = F_1^M = n_1 \left(\frac{m}{2\pi K_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mw^2}{2K_0 T}} \quad (16)$$

ce qui entraîne l'annulation du terme de collision :

$$C(F_1^M) = 0 \quad (17)$$

L'équation de Boltzmann possède un ensemble de remarquables propriétés. L'une des plus importantes est la croissance de l'entropie hors d'équilibre pour un système isolé. On établit en effet dans le cas d'un tel système, l'inégalité :

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{K_0}{4} \int \text{Log} \left[\frac{F'_1 F'_2}{F_1 F_2} \right] [F'_1 F'_2 - F_1 F_2] g b d b d \eta d w_1 d w_2 \geq 0 \quad (18)$$

D'autre part, l'équation de Boltzmann conduit à une expression du coefficient de viscosité d'un gaz dilué en bon accord avec l'expérience :

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{(\pi m K_0 T)^{1/2}}{\pi \sigma^2 \Omega} \quad (19)$$

Ω désignant l'intégrale :

$$\Omega = \frac{1}{3} \left(\frac{T_i}{T} \right)^4 \int_0^\infty \left(\frac{m}{4K_0 T_i} \right)^4 \left[3 \int_0^\infty \sin^2 \chi \frac{b d b}{\sigma^2} \right] g^7 \dots e^{-\frac{mg^2}{4K_0 T}} d g \quad (20)$$

TABLEAU 1.

Coefficient de viscosité en théorie de Boltzmann Potentiel de Hanley-Klein Argon			
$m = 6,633 \cdot 10^{-26} \text{ kg}; \quad T_i = 152,8 \text{ K}; \quad \sigma = 3,297 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ $\gamma = 3; \quad K_0 = 1,3804 \cdot 10^{-23}; \quad m_0 = 11; \quad \mu \text{ en Poise}$			
T K	μ_{Th} Poise	μ_{exp} Poise	$\Delta\mu/\mu$ %
250	$1,954 \cdot 10^{-6}$	1,949	0,2
300	2,287	2,272	0,7
400	2,891	2,852	1,4
500	3,427	3,365	1,8
700	4,360	4,250	2,6
1 000	5,562	5,35	3,9

χ désignant l'angle de déviation correspondant à b et g :

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{4\varphi(r)}{mg^2} \right]^{-1/2} \frac{dr}{r^2} \quad (21)$$

Un potentiel efficace est celui proposé par H. M. J. Hanley et M. Klein [4] :

$$\varphi = -K_0 T_i \left[\frac{6 + 2\gamma}{m_0 - 6} \left(\frac{d\sigma}{r} \right)^{m_0} - \frac{(m_0 - \gamma(m_0 - 8))}{m_0 - 6} \left(\frac{d\sigma}{r} \right)^6 - \gamma \left(\frac{d\sigma}{r} \right)^8 \right] \quad (22)$$

L'accord avec l'expérience est satisfaisant jusqu'à une température de 1 000 K comme le montre le tableau 1.

IV. HYPOTHÈSE DE LA RELAXATION LINÉAIRE

L'équation de Boltzmann est remarquable tant sur le plan des concepts que sur celui des applications aux fluides dilués. Toutefois, il semble qu'il subsiste une objection. Nous avons écrit :

$$F_{12} = F_1 F_2 \quad (23)$$

pour un écoulement hors équilibre. Or à l'équilibre et en milieu dilué, on a :

$$F_{12} = F_1^M F_2^M e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} \quad (24)$$

Il n'existe donc pas de solution de continuité entre les deux états. Or l'équation de Boltzmann est inséparable de la notion de collision donc de l'existence du potentiel d'interaction $\varphi = \varphi_{12}$. Il semble donc qu'il soit incohérent d'écrire l'équation (24) pour un fluide dilué à l'équilibre et l'équation (23) pour ce même fluide écarté de l'équilibre.

L'hypothèse de la relaxation linéaire a précisément pour origine le désir de rétablir la continuité entre les états à l'équilibre et hors équilibre. Nous montrerons qu'elle aboutit à une expression de F_{12} de la forme :

$$F_{12} = F_1 F_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} [1 + \alpha_{12}(F_1, F_2)] \quad (25)$$

α_{12} désignant une fonctionnelle de F_1 et de F_2 qui s'annule à l'équilibre :

$$\begin{aligned} F_1 &= F_1^M & F_2 &= F_2^M & \alpha_{12} &= 0 \\ F_{12} &= F_1^M F_2^M e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} \end{aligned} \quad (26)$$

L'hypothèse de la relaxation linéaire a été proposée en 1967 par J. Frey et J. Salmon sous forme d'une approximation effectuée sur les termes intégraux de la seconde équation de B. B. G. K. Y. Elle a permis l'établissement d'une équation cinétique irréversible du genre Fokker-Planck contenant un temps τ caractéristique de la relaxation et a conduit à une expression du coefficient de viscosité bien vérifiée par l'expérience à condition

d'accepter un coefficient d'échelle [5], [6], [7], [8]. Elle a été modifiée en 1980 par P. Hoffmann, J. L. Guillaume, P. Laigle, C. Roger, J. Salmon et M. Valton qui au moyen de la méthode des interactions triples dégénérées ont obtenu une nouvelle définition de τ supprimant le coefficient d'échelle et prolongeant l'accord avec l'expérience jusqu'à 2 000 K [9].

Nous allons maintenant exposer une nouvelle méthode basée sur des arguments proposés par L. de Sobrino ⁽¹⁾. Ceux-ci reprennent la notion d'évanouissement des corrélations caractéristiques du chaos moléculaire, mais cet évanouissement n'est que partiel.

Désignons tout d'abord sous le nom de fonction de distribution double du pseudo-équilibre local l'expression F_{12L} :

$$F_{12L} = F_1 F_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k\sigma T}} \quad (27)$$

T désignant la température du gaz en régime isotherme et la valeur moyenne des températures aux points 1 et 2 en régime non isotherme. Cette fonction F_{12L} se confond avec celle de l'équilibre lorsque les distributions F_1 et F_2 sont Maxwelliennes.

Considérons maintenant deux particules du gaz de numéro 1 et 2 soumises à une force extérieure dérivant d'un potentiel φ_1 , φ_2 et à une force d'interaction dérivant d'un potentiel $\varphi_{12} = \varphi$. Si elles étaient isolées des autres particules leur fonction de distribution double F_{12} obéirait à l'équation Hamiltonienne :

$$\begin{aligned} \frac{dF_{12}}{dt} = & \frac{\partial F_{12}}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_2} \\ & - \frac{1}{m} \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \right] \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_1} - \frac{1}{m} \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right] \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_2} = 0 \quad (28) \end{aligned}$$

Or cette équation réversible est incompatible avec le second principe de la thermodynamique et il faut à tout prix s'évader de ce schéma purement Hamiltonien. Nous estimons que l'environnement du couple 1-2, c'est-à-dire le reste du gaz est responsable de l'irréversibilité et cela non pas en introduisant les termes Hamiltoniens à trois corps du système B.B.G.K.Y. qui sont omis dans (28), mais d'une manière étrangère à la dynamique Hamiltonienne. Nous sommes donc obligés d'introduire une hypothèse susceptible de briser la symétrie passé-futur de l'équation (28).

Or considérons une collision entre une des particules du couple et une particule de l'environnement de numéro 3. Cette collision s'effectue sous l'effet d'un potentiel interparticulaire $\varphi_{13} = \varphi(r)$ ayant la forme repré-

⁽¹⁾ L. de Sobrino, Université de la Colombie Britannique, Vancouver, Canada, Communication privée.

sentée sur la figure 2. On distingue une partie attractive variant à grande distance en r^{-6} et une partie répulsive très intense au sens d'une variation très forte avec r en deçà de σ .

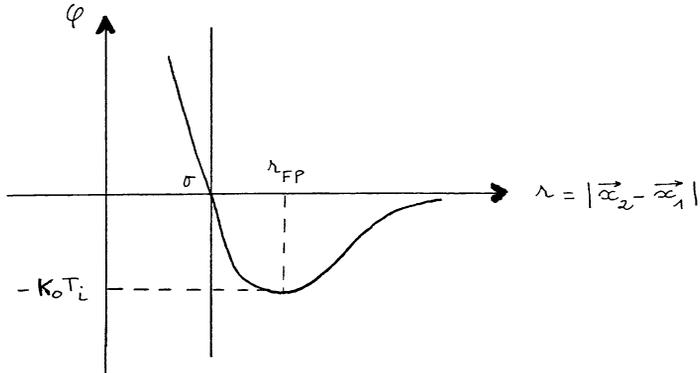


Fig. 2.

Les molécules ont un cortège électronique et dans une image classique tout se passe comme si les cortèges étaient au contact dès que r est inférieur à σ . Or cette image est grossière et ne tient pas compte d'éventuels phénomènes inélastiques. Nous allons supposer que lors de ce contact la dynamique n'est plus Hamiltonienne et que les corrélations de vitesse et la fraction des corrélations de position représentées par α_{12} s'évanouissent dans cette zone étroite bornée par σ , la quantité $\frac{dF_{12}}{dt}$ n'est plus égalée à zéro mais approximée par une équation aux différences.

Désignons par τ une valeur moyenne de la durée de passage dans cette zone définie par r inférieur à σ et qualifiée de zone de dissipation. Enfin, imposons à $\frac{dF_{12}}{dt}$ la valeur approchée suivante pour traduire l'irréversibilité en régime isotherme :

$$\frac{dF_{12}}{dt} = 2 \left[\frac{F_{12}(t + \tau) - F_{12}(t)}{\tau} \right] \quad (29)$$

Le facteur 2 provient du fait que cette relaxation a lieu soit lors de l'interaction entre les molécules de numéro 1 et 3, soit lors de l'interaction entre les molécules de numéro 2 et 3.

Nous devons maintenant exprimer l'évanouissement des corrélations de vitesse et de la fraction des corrélations de position durant l'intervalle

de temps de valeur moyenne τ . Ce fait entraîne pour $F_{12}(t + \tau)$ la condition suivante :

$$F_{12}(t + \tau) = F_1(t + \tau)F_2(t + \tau)e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0T}} \quad (30)$$

et par suite l'équation irréversible :

$$\frac{dF_{12}}{dt} = 2 \left[\frac{F_1(t + \tau)F_2(t + \tau)e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0T}} - F_{12}}{\tau} \right] \quad (31)$$

Développons $F(t + \tau)$ en série de Taylor. Il subsiste au premier ordre en τ :

$$\frac{dF_{12}}{dt} \simeq 2 \frac{[F_1(t)F_2(t)e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0T}} - F_{12}]}{\tau} \quad (32)$$

Ainsi, complétée par un terme de relaxation, l'équation (28) devient finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{12}}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{x}_2} - \frac{1}{m} \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \right] \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_1} \\ - \frac{1}{m} \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right] \cdot \frac{\partial F_{12}}{\partial \vec{w}_2} = 2 \frac{[F_1 F_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0T}} - F_{12}]}{\tau} \end{aligned} \quad (33)$$

Nous allons maintenant chercher une solution approchée de cette équation. Nous l'obtiendrons sous forme pour F_{12} d'une fonctionnelle des fonctions de distribution F_1 et F_2 que nous reporterons dans la première équation B. B. G. K. Y. pour aboutir à une équation cinétique en F_1 .

Afin de faciliter les calculs, introduisons l'opérateur \hat{S}_{12} :

$$\begin{aligned} \hat{S}_{12} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_2} \\ - \frac{1}{m} \left[\left(\frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_1} \right] - \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_2} \right] \end{aligned} \quad (34)$$

Introduisons la vitesse d'agitation thermique w_T et l'intervalle de temps moyen entre deux collisions τ_1 :

$$w_T = \left(\frac{3K_0T}{m} \right)^{1/2} \quad (35)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{n\sigma^2 w_T} \quad (36)$$

afin de pouvoir utiliser les variables sans dimensions \tilde{t} , \tilde{w} , $\tilde{\varphi}$, \tilde{x} définies par :

$$t = \tau_1 \tilde{t} \quad (37)$$

$$w = w_T \tilde{w} \quad (38)$$

$$x = w_T \tau_1 \tilde{x} \quad (39)$$

$$\varphi = m \tilde{w}_T^2 \tilde{\varphi} \quad (40)$$

ainsi que l'opérateur sans dimensions $\tilde{\mathbf{S}}_{12}$:

$$\tilde{\mathbf{S}}_{12} = \tau_1 \hat{\mathbf{S}}_{12} = \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_2} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_{12}}{\partial \vec{x}_1} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_1} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_2} \right] \quad (41)$$

L'équation (34) s'écrit maintenant :

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} - \frac{\tau}{2\tau_1} \tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_{12} \quad (42)$$

Le libre parcours moyen λ est sensiblement égal à $(n\sigma^2)^{-1}$ et puisque $n\sigma^3$ est petit devant l'unité pour un gaz dilué, il en est de même de $\frac{\sigma}{\lambda}$ et de $\frac{\tau}{2\tau_1}$:

$$n\sigma^3 \ll 1 \quad \frac{\sigma}{\lambda} \simeq n\sigma^3 \ll 1 \quad \varepsilon = \frac{\tau}{2\tau_1} = \frac{n\sigma^3}{2} \ll 1 \quad (43)$$

L'équation (42) s'écrit :

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} - \varepsilon \tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_{12} \quad (44)$$

Cherchons une solution de la forme :

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_{12}^0 + \varepsilon \mathbf{F}_{12}^1 + \varepsilon^2 \mathbf{F}_{12}^2 \quad (45)$$

Reportons dans (44). Il vient :

$$\mathbf{F}_{12}^0 + \varepsilon \mathbf{F}_{12}^1 + \varepsilon^2 \mathbf{F}_{12}^2 = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} - \varepsilon [\tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_{12}^0 + \varepsilon \tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_{12}^1] \quad (46)$$

d'où les expressions :

$$\mathbf{F}_{12}^0 = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} \quad (47)$$

$$\mathbf{F}_{12}^1 = -\tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} \quad (48)$$

Au premier ordre en ε la solution approchée s'écrit :

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} - \varepsilon \tilde{\mathbf{S}}_{12} \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} \quad (49)$$

et en revenant aux variables initiales, on obtient l'expression de \mathbf{F}_{12} désirée :

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} - \frac{\tau}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_2} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_1} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_2} \right] \mathbf{F}_1 \mathbf{F}_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{k_0 T}} \quad (50)$$

Le premier terme assure la continuité entre les états d'équilibre et les états hors équilibre et le second apporte l'irréversibilité. Reportons (50)

dans la première équation B. B. G. K. Y. (8), nous obtenons effectivement une équation cinétique contenant un terme réversible du genre Vlasov et un terme irréversible ayant en facteur le temps de relaxation τ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_1}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{x}_1} - \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{w}_1} - \frac{1}{m} \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \vec{w}_1} F_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} d\vec{x}_2 d\vec{w}_2 \\ &= -\frac{\tau}{2m} \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_1} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{w}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_1} + \vec{w}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}_2} \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \vec{x}_1} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_1} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_1} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \vec{x}_2} + \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial \vec{x}_2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{w}_2} \right] F_1 F_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} d\vec{x}_2 d\vec{w}_2 \quad (51) \end{aligned}$$

Le dernier terme du crochet s'annule dans l'intégration. Introduisons les composantes cartésiennes et convenons de sommer sur les indices répétés. Il vient en régime isotherme :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_1}{\partial t} + w_{1j} \frac{\partial F_1}{\partial x_{1j}} - \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{1j}} \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} - \frac{1}{m} \left[\int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1j}} e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} n_2 dx_{12} \right] \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} \\ &= -\frac{\tau}{2m} \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1K}} e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} n_2 dx_{12} \frac{\partial}{\partial w_{1K}} \left[\frac{\partial F_1}{\partial t} + w_{1j} \frac{\partial F_1}{\partial x_{1j}} - \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{1j}} \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} \right] \\ & \quad - \frac{\tau}{2m} \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1j}} e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} dx_{12} \left[\frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{2K}} (n_2 v_{2K}) \right] \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} \\ & + \frac{\tau}{2m K_0 T} \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1K}} \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1j}} \left[\frac{\partial}{\partial w_{1j}} (w_{1j} - v_{2j}) F_1 + \frac{K_0 T}{m} \frac{\partial^2 F_1}{\partial w_{1j} \partial w_{1K}} \right] n_2 e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} dx_{12} \quad (52) \end{aligned}$$

La conservation des particules entraîne :

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{2K}} (n_2 v_{2K}) = 0 \quad (53)$$

Par suite du caractère central du potentiel φ_{12} , on peut écrire :

$$\vec{x}_{12} = \vec{x}_2 - \vec{x}_1 \quad \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1j}} = -\frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{12j}} \quad (54)$$

Dans le premier membre de l'équation (52), le passage aux variables sans dimensions montrerait que le terme intégral contient en facteur le rapport $\frac{\tau}{2\tau_1}$ et par suite peut être négligé devant l'unité.

Dans le dernier terme du second membre, développons n_2 et v_{2j} en série de Taylor :

$$n_2 = n_1 + (x_{2q} - x_{1q}) \frac{\partial n_1}{\partial x_{1q}} \quad (55)$$

$$v_{2j} = v_{1j} + (x_{2q'} - x_{1q'}) \frac{\partial v_{1j}}{\partial x_{1q'}} \quad (56)$$

La contribution du terme en $n_1 v_{1j}$ est nulle pour j différent de K par suite

de l'annulation de l'intégrale. La contribution des termes en $\frac{\partial n_1}{\partial x_{1q}}$ et $\frac{\partial v_{1j}}{\partial x_{1q'}}$ sera également nulle pour la même raison sauf dans le cas du produit :

$$(x_{2q} - x_{1q})(x_{2q'} - x_{1q'}) \frac{\partial n_1}{\partial x_{1q}} \frac{\partial v_{1j}}{\partial x_{1q'}}.$$

Remarquons toutefois que les grandeurs macroscopiques n_1 et v_{1j} varient usuellement en position sur des distances hydrodynamiques L grandes devant le libre parcours moyen λ et très grandes devant la portée des forces d'interaction σ :

$$\frac{\partial n_1}{\partial x_{1q}} \simeq \frac{n_1}{L} \quad \frac{\partial v_{1j}}{\partial x_{1q}} \simeq \frac{v_{1j}}{L} \quad (57)$$

Aussi le passage aux variables sans dimensions montrerait que les intégrales relatives à ce terme sont dans le rapport $\frac{\sigma}{L}$ avec les intégrales non nulles correspondant à $j = K$. Aussi peut-il être négligé devant les intégrales en $n_1 v_{1j}$ correspondant à $j = K$.

Posons :

$$x_{12} = |\vec{x}_2 - \vec{x}_1| = r \quad (58)$$

$$\varphi_{12} = \varphi \quad (59)$$

$$B = \frac{8\pi}{3K_0^2 T^2} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2 e^{-\frac{\varphi}{K_0 T}} r^2 dr \quad (60)$$

L'équation cinétique (52) prend la forme du genre Fokker-Planck proposée en 1967 par J. Frey et J. Salmon :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + w_{1j} \frac{\partial F_1}{\partial x_{1j}} - \frac{1}{m} \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{1j}} + \int \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial x_{1j}} e^{-\frac{\varphi_{12}}{K_0 T}} n_2 dx_{12} \right] \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} \\ = \frac{n_1 K_0 T \tau B}{4m} \left[3F_1 + (w_{1j} - v_{1j}) \frac{\partial F_1}{\partial w_{1j}} + \frac{K_0 T}{m} \Delta_{w_1} F_1 \right] \quad (61) \end{aligned}$$

La quantité B ne dépend que de la température T et des caractéristiques du potentiel. Il en va de même de la quantité τ qui représente la durée moyenne de passage dans la partie positive et répulsive du potentiel.

V. PROPRIÉTÉS DE L'ÉQUATION CINÉTIQUE FREY-SALMON EN RÉGIME ISOTHERME

L'équation cinétique (61) prend en supprimant l'indice 1 devenu inutile la forme suivante :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + (v_j + V_j) + \frac{X_{Tj}}{m} \frac{\partial F}{\partial V_j} = \frac{nK_0 T \tau B}{4m} \frac{\partial}{\partial V_j} \left[V_j F + \frac{K_0 T}{m} \frac{\partial F}{\partial V_j} \right] \quad (62)$$

le changement de t en $-t$ modifie le signe du premier membre et laisse invariant celui du second. L'équation n'est pas réversible. Désignons par S l'entropie et introduisons le vecteur densité de courant d'entropie \vec{j}_s :

$$S = -K_0 \int [\text{Log } F] F dV dx \quad (63)$$

$$\vec{j}_s = -K_0 \int [\text{Log } F] \vec{w} F dV dx \quad (64)$$

Multiplions l'équation (62) par $-K_0 \text{Log } F dV dx$, intégrons. Il vient après quelques calculs :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \int \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s dV dx = -\frac{nK_0^2 T \tau B}{4m} \int \text{Log } F \frac{\partial}{\partial V_j} \left[V_j F + \frac{K_0 T \partial F}{m \partial V_j} \right] dV dx \quad (65)$$

En utilisant le théorème flux-divergence, on transforme le second terme du premier membre en un flux d'entropie à travers les parois de l'enceinte ϕ_s . On pose en outre :

$$F = F^M h \quad (66)$$

et on obtient :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \phi_s = \frac{nK_0^3 T^2 \tau B}{4m^2} \int \frac{F^M}{h} \left(\frac{\partial h}{\partial V_j} \right) \left(\frac{\partial h}{\partial V_j} \right) dV dx \geq 0 \quad (67)$$

Pour un système isolé ϕ_s est nul. Il en résulte que $\frac{\partial S}{\partial t}$ est positif pour h différent de l'unité, c'est-à-dire hors d'équilibre. L'équation cinétique proposée est bien compatible avec le second principe de la thermodynamique.

L'expression du coefficient de viscosité à laquelle conduit cette équation cinétique est :

$$\mu = \frac{2m}{\tau B} \quad (68)$$

Pour déterminer explicitement μ il convient de faire choix d'un potentiel d'interaction $\varphi(r)$ caractérisé par la distance σ pour laquelle φ s'annule et la distance r_{FP} pour laquelle φ atteint sa valeur minimum $-K_0 T$.

L'intégrale s'écrit :

$$B = \frac{8\pi}{3(K_0 T)^2} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 e^{-\frac{\varphi}{K_0 T}} r^2 dr \quad (69)$$

Le temps de relaxation τ est la durée moyenne de passage dans la zone répulsive et positive du potentiel dite zone de dissipation. Considérons une collision caractérisée par une énergie à grande distance de la particule de masse réduite $\frac{m}{2}$ égale à $\frac{1}{4} mg^2$ et par un paramètre d'impact b .

Les lois de la mécanique donnent :

$$\frac{1}{4} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{4} mg^2 \frac{b^2}{r^2} + \varphi(r) = \frac{1}{4} mg^2 \quad (70)$$

Le passage dans la zone répulsive et positive du potentiel implique que b soit inférieur à σ et la durée de ce passage est d'après (70) la quantité $\Delta t(b, g)$ telle que :

$$\Delta t(b, g) = 2 \int_{r_m}^{\sigma} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{\frac{1}{4} mg^2} \right]^{-1/2} \frac{dr}{g} \quad (71)$$

r_m désignant la racine de la quantité entre crochets.

τ est la moyenne de $\Delta t(b, g)$ sur le paramètre d'impact b et la vitesse relative g avec les fonctions de poids :

$$f_p = \frac{2\pi b}{\pi\sigma^2} \quad (72)$$

$$f_g = \left(\frac{m}{4\pi K_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mg^2}{4K_0 T}} 4\pi g^2 \quad (73)$$

L'expression finale de τ est donc :

$$\tau = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{4\pi K_0 T} \right)^{3/2} \frac{16\pi}{\sigma^2} e^{-\frac{mg^2}{4K_0 T}} g \left[\int_0^{\sigma} b \left(\int_{r_m}^{\sigma} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{\frac{1}{4} mg^2} \right]^{-1/2} dr \right) db \right] dg \quad (74)$$

d'où la formule finale du coefficient de viscosité μ :

$$\mu = \frac{2m}{\tau B} = \frac{m}{\left[\int_0^{\infty} \left(\frac{m}{4\pi K_0 T} \right)^{3/2} \frac{8\pi}{\sigma^2} e^{-\frac{mg^2}{4K_0 T}} g \left[\int_0^{\sigma} b \left[\int_{r_m}^{\sigma} \left(1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{\frac{1}{4} mg^2} \right) dr \right]^{-1/2} db \right] dg \right]} \left[\frac{8\pi}{3K_0^2 T^2} \int_0^{\infty} \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 e^{-\frac{\varphi}{K_0 T}} r^2 dr \right] \quad (75)$$

Nous allons appliquer cette formule au cas du Néon avec un potentiel du genre Lennard-Jones et au cas de l'argon avec un potentiel de Sutherland.

Considérons en premier lieu un potentiel de Lennard-Jones modifié

dans sa partie positive où l'on substitue un potentiel linéaire soit :

$$\begin{aligned} r < \sigma & \quad \varphi = -p_e K_0 T_i \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right) \\ r > \sigma & \quad \varphi = 4K_0 T_i \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (76)$$

et déterminons avec celui-ci les valeurs théoriques du coefficient de viscosité du Néon μ_{Th} . Le tableau 2 montre la comparaison avec l'expérience [10]. L'écart relatif moyen est de 1 %.

TABLEAU 2

Potentiel de Lennard-Jones oblique Néon			
$m = 3,352 \cdot 10^{-26} \text{ kg}; \quad \sigma = 2,407 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad T_i = 122,5 \text{ K}; \quad p_e = 170$			
T K	μ_{Th} Décapoises	μ_{exp} Décapoises	$ \Delta\mu/\mu $ %
300	$3,237 \cdot 10^{-5}$	$3,171 \cdot 10^{-5}$	2
400	3,854	3,845	0,2
500	4,417	4,448	0,7
700	5,453	5,52	0,9
900	6,428	6,46	0,5
1 000	6,903	6,890	0,2
1 200	7,843	7,690	2

Considérons en second lieu un potentiel de Sutherland, soit :

$$\begin{aligned} r < 0 & \quad \varphi = \infty & r = 0 & \quad \varphi = -K_0 T_i \\ r > \sigma & \quad \varphi = -K_0 T_i f_a \left(\frac{r}{\sigma} \right) & f_a(1) & = 1 \end{aligned} \quad (77)$$

Pour effectuer le calcul de B et de τ , on remplace la droite verticale par une droite oblique :

$$r \leq \sigma \quad \varphi = -K_0 T_i \frac{(r-a)}{(\sigma-a)} \quad (78)$$

et on fait tendre σ vers a .

L'expression de $\Delta t(b, g)$ est :

$$\Delta t(b, g) = 2 \int_{r_m}^a \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{4K_0 T_i}{mg^2} \left(\frac{r-a}{\sigma-a} \right) \right]^{-1/2} \frac{dr}{g} \quad (79)$$

Pour a proche de σ , on peut remplacer dans le dénominateur $\frac{b^2}{r^2}$ qui varie très peu par $\frac{b^2}{\sigma^2}$ et en revanche on doit conserver intact le potentiel linéaire qui varie beaucoup. Il vient ainsi :

$$\Delta t = \frac{mg}{K_0 T_i} (\sigma - a) \left(1 - \frac{b^2}{\sigma^2}\right)^{1/2} \quad (80)$$

puis :

$$\tau = \frac{4}{3} \frac{(\sigma - a)}{K_0 T_i} \left(\frac{4mK_0 T}{\pi}\right)^{1/2} \quad (81)$$

Nous allons montrer que B devient infini quand σ tend vers a mais que le produit τB garde une limite finie.

$$B = \frac{8\pi}{3K_0^2 T^2} \int_0^\infty \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2 e^{-\frac{\varphi}{K_0 T} r^2} dr$$

$$= \frac{8\pi}{3K_0^2 T^2} \left[\int_0^\sigma \frac{K_0^2 T_i^2}{(\sigma - a)^2} e^{\frac{T_i}{T} \left(\frac{r-a}{\sigma-a}\right)} r^2 dr + \int_\sigma^\infty \left(\frac{d\varphi_a}{dr}\right)^2 e^{-\frac{\varphi_a}{K_0 T} r^2} dr \right] \quad (82)$$

$$= \frac{8\pi}{3} \frac{T_i^2}{T^2} (\sigma - a) \left[e^{\frac{T_i}{T}} \left(\frac{T}{T_i} \frac{\sigma^2}{(\sigma - a)^2} - 2 \frac{T^2}{T_i^2} \frac{\sigma}{(\sigma - a)} + 2 \frac{T^3}{T_i^3} \right) - \frac{T^3}{T_i^3} e^{-\frac{a}{\sigma-a} \frac{T_i}{T}} \right] + \frac{8\pi}{3K_0^2 T^2} \int_\sigma^\infty \left(\frac{d\varphi_a}{dr}\right)^2 e^{-\frac{\varphi_a}{K_0 T} r^2} dr \quad (83)$$

TABLEAU 3

Potentiel de Sutherland Argon			
$m = 6,634 \cdot 10^{-26}$ kg; $\sigma = 2,8368 \cdot 10^{-10}$ m; $T_i = 106,7$ K			
T K	μ_{Th} Décapoises	μ_{exp} Décapoises	$ \Delta\mu/\mu $ %
300	$2,290 \cdot 10^{-5}$	$2,272 \cdot 10^{-5}$	0,8
400	2,890	2,852	1,3
500	3,408	3,365	1,3
700	4,286	4,25	0,8
900	5,027	5,01	0,4
1 300	6,267	6,280	0,2
1 600	7,06	7,10	0,5

Lorsque σ tend vers a , B tend vers l'infini comme :

$$B = \frac{8\pi}{3} \frac{T_i}{T} \frac{\sigma^2}{\sigma - a} e^{\frac{T_i}{T}} \quad (84)$$

d'où pour τB la limite finie :

$$\tau B = \frac{32}{9} \frac{\pi \sigma^2}{K_0 T} e^{\frac{T_i}{T}} \left(\frac{4mK_0 T}{\pi} \right)^{1/2} \quad (84 \text{ bis})$$

L'expression du coefficient de viscosité correspondant à ce potentiel de Sutherland est :

$$\mu = \frac{2m}{\tau B} = \frac{9}{32} \left(\frac{mK_0 T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma^2} e^{-\frac{T_i}{T}} \quad (85)$$

Le tableau 3 montre un bon accord avec l'expérience [10], puisque l'écart relatif est inférieur à 1 %.

VI. FORCES DISSIPATIVES

Nous avons montré l'aptitude des équations de Boltzmann et de Fokker-Planck à rendre compte du coefficient de viscosité d'un gaz dilué. L'équation B. G. K. (Bathnagar, Gross et Krook) qui peut être dérivée de celle de Boltzmann possède également cette propriété.

La méthode traditionnelle d'établissement de ces trois équations est basée sur la recherche d'une solution approchée F_{12A} de la seconde équation B. B. G. K. Y. au moyen d'hypothèses dont l'une au moins entraîne l'irréversibilité. Cette solution F_{12A} se présente comme une fonctionnelle des fonctions de distribution simple :

$$F_{12A} = F_{12A}(F_1, F_2 \dots) \quad (86)$$

En reportant dans la première équation B. B. G. K. Y. on obtient une équation cinétique compatible avec le second principe de la thermodynamique.

Ainsi est effectué le passage d'un système d'équations intrinsèquement réversible parce que reposant sur les principes de la mécanique Hamiltonienne à une équation irréversible. Mais il convient d'insister sur le rôle de cette hypothèse introduite *a priori* en vue de briser la symétrie passé-futur.

Nous allons maintenant proposer une méthode différente. Nous allons écrire une équation d'évolution de la fonction de distribution simple plus générale que la première équation B. B. G. K. Y. parce que les forces dissipatives interdites par la mécanique Hamiltonienne y seront introduites.

Nous montrerons ensuite comment choisir les expressions de ces forces dissipatives pour retrouver les trois équations cinétiques déjà mentionnées.

Considérons une molécule de masse m soumise à une force extérieure \vec{X}

dérivant d'un potentiel de position $\varphi_0(\vec{x})$ et à une force \vec{Y} dépendant du vecteur position \vec{x} et du vecteur vitesse \vec{w} .

$$m \frac{d\vec{w}}{dt} = \vec{X} + \vec{Y} = -\frac{\partial \varphi_0(\vec{x})}{\partial \vec{x}} + \vec{Y}(\vec{x}, \vec{w}) \quad (87)$$

L'équation d'évolution de la fonction de distribution $F(t, \vec{x}, \vec{w})$ d'une population de molécules obéissant à (87) a été établie par J. Liouville et s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial}{\partial \vec{w}} \cdot \left[\left(\frac{\vec{X} + \vec{Y}}{m} \right) F \right] = 0 \quad (88)$$

En dynamique Hamiltonienne \vec{Y} est nul (ou du type de Lorentz) et les équations (87) et (88) prennent la forme usuelle :

$$m \frac{d\vec{w}}{dt} = -\frac{\partial \varphi_0}{\partial \vec{x}} \quad (89)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{x}} - \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \vec{x}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{w}} = 0 \quad (90)$$

et par des calculs analogues à ceux du paragraphe 3, on montre que l'énergie interne E , somme de l'énergie cinétique de translation et de l'énergie d'agitation thermique, obéit à l'équation :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \iiint n \vec{v} \cdot \vec{X} d\vec{r} - \iint [\vec{p} \cdot \vec{w}] \cdot \vec{N} d\Sigma \quad (91)$$

tandis que l'entropie S est gouvernée par la relation :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \phi_s = 0 \quad (92)$$

Si les molécules du fluide sont enfermées dans une enceinte à parois fixes et adiabatiques, le flux d'entropie ϕ_s ainsi que le travail des forces de pression à la surface sont nuls et ces équations deviennent :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \iiint n \vec{v} \cdot \vec{X} d\vec{r} \quad (93)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (94)$$

La variation de l'énergie du fluide est égale au travail des forces extérieures conformément au premier principe de la thermodynamique, mais la variation d'entropie est nulle ce qui est inacceptable en dehors des états d'équilibre. Ce fait est lié au caractère réversible des équations (89) et (90).

En revanche, à l'équilibre, les solutions sont celles de l'expérience.

Aussi, en l'absence de mouvement d'ensemble du fluide la fonction de distribution F est de la forme :

$$F_E = n_0 \left(\frac{m}{2\pi K_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\bar{w}^2}{2K_0 T}} e^{-\frac{\varphi_0}{K_0 T}} \quad (95)$$

Si le fluide possède un vecteur vitesse d'ensemble \vec{v} la solution devient en l'absence de φ_0 :

$$\vec{V} = \vec{w} - \vec{v} \quad F_E = n \left(\frac{m}{2\pi K_0 T} \right) e^{-\frac{mV^2}{2K_0 T}} \quad \vec{V} = \vec{w} - \vec{v} \quad (96)$$

En présence de φ_0 et de \vec{v} , la solution s'écrit :

$$F_E = n_0 \left(\frac{m}{2\pi K_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2K_0 T}} e^{-\frac{\varphi_0(\vec{x} - \vec{v}t)}{K_0 T}} \quad (97)$$

conformément au principe d'invariance de Galilée qui impose de passer de (95) à (97) en transformant \vec{w} en \vec{V} et \vec{x} en $\vec{x} - \vec{v}t$.

Essayons d'établir les bases d'une dynamique non-Hamiltonienne à partir de l'existence d'une force \vec{Y} qui dépende des positions et des vitesses. L'invariance dans une transformation Galiléenne impose que \vec{Y} soit fonction non de la vitesse absolue \vec{w} mais de la vitesse relative $\vec{V} = \vec{w} - \vec{v}$. Examinons les contraintes imposées à \vec{Y} par les principes de la thermodynamique. Multiplions l'équation (88) par $1/2 mV^2 dV$ et $d\vec{r}$. Intégrons ensuite sur l'espace des phases. Il vient en particulier :

$$\int \frac{1}{2} mV^2 \frac{\partial}{\partial V_j} [Y_j F] dV d\vec{r} = - \int mV_j Y_j F dV d\vec{r} \quad (98)$$

et l'équation (91) prend la forme :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \iiint n\vec{v} \cdot \vec{X} d\vec{r} - \iint_{\Sigma} [\vec{p} : \vec{v}] \cdot \vec{N} d\Sigma + \int mV_j Y_j F dV d\vec{r} \quad (99)$$

Multiplions maintenant (88) par $-\text{Log } F dV d\vec{r}$. Intégrons à nouveau. Il vient en particulier :

$$\begin{aligned} \iint -\text{Log } F \frac{\partial}{\partial V_j} [Y_j F] dV d\vec{r} &= \iint Y_j \frac{\partial F}{\partial V_j} dV d\vec{r} \\ &= - \iint \frac{\partial Y_j}{\partial V_j} F dV d\vec{r} \end{aligned} \quad (100)$$

et l'équation (92) prend la forme :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \phi_s = \iint \frac{\partial Y_j}{\partial V_j} F dV d\vec{r} \quad (101)$$

Dans un système isolé \vec{X} , ϕ_s ainsi que le travail des forces de pression sur les parois sont nuls. Les équations (99) et (101) deviennent :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \iint m V_j Y_j F dV dr \quad (102)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \iint \frac{\partial Y_j}{\partial V_j} F dV dr \quad (103)$$

Or les principes de la thermodynamique imposent à l'équilibre :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (104)$$

et hors équilibre :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial t} > 0 \quad (105)$$

Examinons d'abord le cas de l'équilibre. L'expérience nous apprend que la fonction de distribution pour un système isolé est une fonction uniforme en position et Maxwellienne en vitesse. Les conditions (104) entraînent quelle que soit la température T :

$$\forall T \int V_j Y_j e^{-\frac{mV^2}{2K_0T}} dV = 0 \quad (106)$$

$$\forall T \int \frac{\partial Y_j}{\partial V_j} e^{-\frac{mV^2}{2K_0T}} dV = 0 \quad (107)$$

tandis que l'équation (88) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial V_j} (Y_j e^{-\frac{mV^2}{2K_0T}}) = 0 \quad (108)$$

Considérons une molécule animée du vecteur vitesse \vec{V} . L'isotropie caractéristique de l'équilibre en l'absence de forces extérieures conduit à ne privilégier aucune direction. Il en résulte que \vec{Y} a même support que \vec{V} :

$$\vec{Y}(\vec{V}) = G(Y)\vec{V} \quad (109)$$

La solution de l'équation (108) s'écrit, C désignant une constante arbitraire :

$$\vec{Y} = C \frac{\vec{V}}{V^3} e^{\frac{mV^2}{2K_0T}} \quad (110)$$

et l'intégrale (106) qui doit être nulle pour exprimer la conservation de l'énergie devient infinie.

L'existence de forces dissipatives du genre $\vec{Y}(\vec{V})$ est incompatible avec l'équilibre thermodynamique. En revanche, l'absence de forces dissipatives est incompatible avec le second principe.

Il semble donc que l'équation (88) en F ne puisse rendre compte des phénomènes irréversibles et pourtant nous allons montrer qu'il existe une autre voie. Celle-ci repose sur l'introduction de forces dissipatives \vec{Y} qui sont à la fois fonction du vecteur \vec{V} et fonctionnelle de la fonction de distribution F . On retrouve ainsi les principales équations cinétiques.

Cette voie n'est pas classique puisque les équations cinétiques doivent normalement être établies à partir de l'existence de forces individuelles et non de forces que nous qualifions de collectives puisqu'elles dépendent de F . Il en résulte que la fonction de distribution modifie les forces dissipatives s'exerçant sur les molécules.

Reprenons l'équation (88); Y_j doit être noté $Y_j(\vec{V}, F)$:

$$0 = \frac{\partial F}{\partial t} + (v_j + V_j) \frac{\partial F}{\partial x_j} + \frac{X_j}{m} \frac{\partial F}{\partial V_j} + \frac{1}{m} \left[Y_j \frac{\partial F}{\partial V_j} + F \left(\frac{\partial Y_j}{\partial V_j} + \frac{\partial Y_j}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial V_j} \right) \right] \quad (111)$$

puisque Y_j est une fonctionnelle de F . \vec{Y} est soumis à diverses contraintes :

- a) \vec{Y} doit s'annuler à l'équilibre, soit pour $F = F_E$
- b) les principes de la thermodynamique doivent être respectés, soit :

$$\forall F \int V_j Y_j F dV = 0 \quad (112)$$

$$F = F_E \int \left(\frac{\partial Y_j}{\partial V_j} + \frac{\partial Y_j}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial V_j} \right) F_E dV = 0 \quad (113)$$

$$F \neq F_E \int \left(\frac{\partial Y_j}{\partial V_j} + \frac{\partial Y_j}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial V_j} \right) F dV > 0 \quad (114)$$

- c) Y doit s'annuler avec l'agitation moléculaire et avec la température.
- d) Il est souhaitable de retrouver les équations cinétiques usuelles.

VII. ÉQUATION DE FOKKER-PLANCK ET FORCES DISSIPATIVES

Une première solution satisfaisante obtenue en recherchant l'équation de Fokker-Planck est :

$$Y_j = -\beta^2 K_0 T \bar{v} \frac{\partial}{\partial V_j} \left(\text{Log} \frac{F}{F_E} \right) \quad (115)$$

β^2 désigne une constante, \bar{v} la fréquence moyenne de collision et F_E la fonction de distribution de l'équilibre local.

$$F_E = n \left(\frac{m}{2\pi K_0 T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mV^2}{2K_0 T}} e^{-\frac{\varphi_0(\vec{x} - \vec{r})}{K_0 T}} \quad (116)$$

Entre parenthèses figure l'entropie fine relative s_R :

$$s_R = \text{Log} \frac{F}{F_E} \quad (117)$$

Cette notion intrinsèquement liée à la dissipation a été introduite par J. Fronteau [11], [12].

En reportant (115) dans (112), on retrouve l'équation cinétique de Fokker-Planck :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} + w_j \frac{\partial F}{\partial x_j} - \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial w_j} &= \beta^2 \frac{K_0 T \bar{v}}{m} \frac{\partial}{\partial V_j} \left[F \frac{\partial}{\partial V_j} \left(\text{Log} \frac{F}{F_E} \right) \right] \\ &= \beta^2 \bar{v} \left[3F + (w_j - v_j) \frac{\partial F}{\partial w_j} + \frac{K_0 T}{m} \Delta_w F \right] \end{aligned} \quad (119)$$

dont les propriétés de compatibilité avec la thermodynamique ont été montrées au paragraphe V.

L'expression du coefficient de viscosité devient :

$$\mu = \frac{n K_0 T}{2 \bar{v} \beta^2} \quad (120)$$

Effectuons le calcul dans le cas de boules de billard de diamètre σ :

$$\bar{v} = \pi n \sigma^2 \bar{g} \quad (121)$$

$$\bar{g} = \left(\frac{m}{4\pi K_0 T} \right)^{3/2} \int_0^\infty 4\pi g^3 e^{-\frac{mg^2}{4K_0 T}} dg \quad (122)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{K_0 T}{m} \right)^{1/2} \quad (123)$$

d'où :

$$\mu = \frac{1}{8\sigma^2 \beta^2} \left(\frac{m K_0 T}{\pi} \right)^{1/2} \quad (124)$$

soit avec $\beta^2 = \frac{2}{5}$, la formule de Boltzmann :

$$\mu = \frac{5}{16\sigma^2} \left(\frac{m K_0 T}{\pi} \right)^{1/2} \quad (125)$$

Il reste à expliquer la valeur de ce coefficient $\beta^2 = \frac{2}{5}$.
L'équation du mouvement d'une molécule devient⁵ :

$$m \frac{dw_j}{dt} = X_j + Y_j = -\frac{\partial \varphi_0}{\partial x_j} - \beta^2 \bar{v} m (w_j - v_j) - \beta^2 K_0 T \bar{v} \frac{\partial}{\partial w_j} \text{Log} F \quad (126)$$

Le schéma d'agitation moléculaire est remplacé par une force de frottement visqueux compensée par une force de diffusion dans l'espace des vitesses. Il ne s'agit donc que d'un modèle puisque nous nous sommes bornés au rang un. L'étude au rang deux a été commencée [13], [14], [15].

Une autre solution satisfaisante obtenue en recherchant l'équation B.G.K. est :

$$Y_j = \frac{m\bar{v}}{3F} \int_0^{V_j} [F(\vec{V}') - F_M(\vec{V}')] dV_j' \quad (127)$$

d'où la relation :

$$\frac{\partial}{\partial V_j} (FY_j) \equiv m\bar{v} [F(\vec{V}) - F_M(\vec{V})] \quad (128)$$

et par suite l'établissement de l'équation de B. G. K. :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + w_j \frac{\partial F}{\partial x_j} + \frac{1}{m} X_j \frac{\partial F}{\partial w_j} = \bar{v}(F_M - F) \quad (129)$$

On peut également retrouver l'équation de Boltzmann. Il suffit d'écrire :

$$Y_{j1} = \frac{m}{3F_1} \int_0^{V_{j1}} \left[\int (F_2(\vec{V}_2'') F_1(\vec{V}_1'') - F_2(\vec{V}_2') F_1(\vec{V}_1') g b d b d \varepsilon d V_2') \right] dV_{j1} \quad (130)$$

pour obtenir :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + w_{j1} \frac{\partial F_1}{\partial x_{j1}} + \frac{X_{j1}}{m} \frac{\partial F_1}{\partial w_{j1}} \\ = \int [F_2(\vec{V}_2'') F_1(\vec{V}_1'') - F_2(\vec{V}_2') F_1(\vec{V}_1')] g b d b d \varepsilon d V_2 \end{aligned} \quad (131)$$

On peut essayer de justifier les expressions (127) et (130) à l'aide de la notion de pondération des fréquences de collision par des fonctions d'écart à l'équilibre local, soit $(F - F_M)$ pour B. G. K. et $(F_1 F_2 - F_{1M} F_{2M})$ pour Boltzmann avec dans ce dernier cas la symétrie entre particules et l'absence de corrélations entre les vitesses. Il était surtout important de montrer comment à partir d'une équation de Liouville de rang un, il était possible de poser les bases d'une mécanique dissipative en acceptant l'introduction de forces dépendant du vecteur vitesse à travers la fonction de distribution. Une autre méthode utilisant la notion de probabilité de transition et conduisant à des résultats analogues a été proposée par M. Grmela, J. Fronteau et A. Tellez-Arenas [16].

CONCLUSION

Nous avons tenté de montrer pourquoi des forces individuelles du genre $\vec{Y}(\vec{V})$ conduisaient à des résultats en désaccord avec les principes de la thermodynamique. Il n'est donc pas étonnant que la mécanique analytique n'ait pu se développer que dans son cadre Hamiltonien donc conservatif. Une dynamique dissipative acceptable exige l'introduction de la notion de force dissipative collective définie à partir de la fonction

de distribution. Il en résulte que le mouvement d'une particule dépend de toutes les autres à travers la fonction de distribution. Un tel modèle entraîne un couplage permanent et réciproque entre l'équation microdynamique et l'équation cinétique. En revanche, il rend possible l'existence de nombreuses mécaniques non Hamiltoniennes. En particulier, une nouvelle hypothèse introduisant des corrélations de vitesse hors équilibre a permis de retrouver des expressions analogues de forces dissipatives.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. YVON, *Les corrélations et l'entropie*, Dunod, Paris, 1966.
- [2] J. L. DELCROIX, *Physique des plasmas*, t. **1**, Dunod, 1963.
- [3] H. GRAD, *Principles of The Kinetic Theory of Gases, Handbuch der Physik*, t. **12**, 1958.
- [4] H. J. M. HANLEY, M. J. KLEIN, *Phys. Chem.*, t. **76**, 1972, p. 1743.
- [5] J. FREY, J. SALMON, *Nuovo Cimento*, t. **51 B**, X, 1967, p. 437.
- [6] J. FREY, J. SALMON, *J. Phys. Soc. Japan*, t. **26**, 1969, p. 293.
- [7] J. FREY, J. SALMON, *Modern Developments in Thermodynamics*, J. Wiley and Sons, 1974, p. 391.
- [8] J. FREY, J. SALMON, M. VALTON, *J. Statistical Phys.*, t. **11**, n° 6, 1974.
- [9] P. HOFFMANN, J. L. GUILLAUME, P. LAIGLE, C. ROGER, J. SALMON, M. VALTON, *J. Physique-Lettres*, t. **41**, 1980, p. L-271.
- [10] *Thermophysical Properties of Matter*, t. **11**, IFI Plenum.
- [11] J. FRONTEAU, *Nuovo Cimento*, t. **2 B**, 1971, p. 107.
- [12] J. FRONTEAU, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, t. **18**, 1973, p. 99.
- [13] J. SALMON, C. R. A. S., Paris, t. **280**, Série A, juin 1975, p. 1559.
- [14] J. SALMON, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, t. **27**, n° 1, 1977, p. 73.
- [15] J. SALMON, C. I. S. M., *Courses and Lectures, International centre for Mechanical Sciences*, Springer Verlag, Wien.
- [16] M. GRMELA, J. FRONTEAU, A. TELLEZ-ARENAS, *Hadronic Journal*, t. **3**, p. 1209-1209-1241.
- [17] J. SALMON, *Hadronic Journal*, t. **3**, 1980, p. 1080-1107.

(Manuscrit reçu le 18 mai 1981)

(Version révisée reçue le 11 février 1982)