

# Transport en milieux dilués

Rémi Carminati

Laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion (EM2C);  
Ecole Centrale Paris, Centre National de la Recherche Scientifique,  
92295 Châtenay-Malabry Cedex. E-mail : remi.carminati@em2c.ecp.fr

## I. INTRODUCTION

Ce chapitre est une introduction à la théorie cinétique des gaz. Dans le cadre d'un ouvrage sur la Micro et Nanothermique, son objectif est double :

- Introduire les concepts et les outils utiles (principalement la notion de fonction de distribution et l'équation de Boltzmann) pour décrire les transferts thermiques dans les gaz dilués aux courtes échelles de longueur et de temps;
- Introduire des notions générales de théorie de transport, fondées sur l'approche cinétique, qui seront utiles dans les autres chapitres (notamment pour le transport d'électrons et de phonons dans les solides).

Le cours est organisé de la façon suivante. Tout d'abord, nous introduisons les notions de fonction de distribution, de valeur moyenne et de flux. Ensuite, nous discutons la situation particulière de l'équilibre thermodynamique, et montrons que pour décrire des systèmes hors d'équilibre, qui sont le siège de transferts macroscopiques, il est nécessaire de savoir calculer la fonction de distribution dans la situation la plus générale. Nous introduisons alors le formalisme de l'équation de Boltzmann, et le modèle très simplifié du temps de relaxation. Ceci permet de discuter dans un premier temps la situation d'équilibre thermodynamique local (ETL), puis des situations proches de l'ETL qui peuvent être traitées par une méthode de perturbation. Nous montrons en particulier comment démontrer dans ce régime la loi de Fourier et obtenir une expression de la conductivité thermique d'un gaz. Nous nous intéressons ensuite aux régimes hors ETL, et en particulier au régime de transport balistique qui intervient lorsque la taille caractéristique du système est inférieure au libre parcours moyen (ou que le temps d'observation est inférieur au temps moyen entre deux collisions). Nous terminons sur un exemple concret, pour lequel des ordres de grandeurs des flux échangés dans différents régimes (convectif, conductif de type Fourier, balistique) sont comparés et commentés.

## II. FONCTION DE DISTRIBUTION ET FLUX

### A. Fonction de distribution

Le système auquel on s'intéresse est un gaz monoatomique (pas de degrés internes), constitué de  $N$  atomes identiques de masse  $m$ , contenus dans un volume  $V$ . Le gaz est supposé *dilué* (distance moyenne entre molécules  $d \sim (V/N)^{1/3}$  grande devant la portée du potentiel d'interaction  $a$ ) et *classique* (longueur d'onde de de Broglie  $\lambda = h/\sqrt{3mk_B T} \ll d$ ). Chaque atome est donc considéré comme une particule classique, de position et de vitesse bien définies.

Afin de décrire les propriétés du gaz (à l'équilibre ou hors d'équilibre), on introduit la *fonction de distribution à une particule* (ou fonction de répartition des vitesses)  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  définie par :

$$dn(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v \quad (1)$$

où  $dn$  est le nombre de particules ayant, à l'instant  $t$ , une position dans l'élément de volume  $d^3r$  centré au point  $\mathbf{r}$  et une vitesse dans l'élément de volume  $d^3v$  de l'espace des vitesses centré en  $\mathbf{v}$ . La fonction de distribution est la grandeur fondamentale de la théorie cinétique du transport dans les gaz et les solides (voir les chapitres concernant les électrons et les phonons).

Le nombre de particules intervenant dans l'Eq. (1) est à comprendre au sens d'une moyenne sur un élément de volume  $d^3r$  infiniment petit à l'échelle macroscopique, et sur une échelle de temps de l'ordre du temps de parcours des molécules à travers ce volume. Deux commentaires importants s'imposent :

- L'élément de volume infinitésimal doit être choisi grand devant les dimensions moléculaires (dont l'ordre de grandeur est donné par la portée du potentiel d'interaction  $a$ ). Ceci entraîne que *les distances  $L$  sur lesquelles les variations spatiales de la fonction de distribution sont significatives doivent être grandes devant les dimensions moléculaires  $a$ .*

- Le choix de la dimension de l'élément de volume infinitésimal par rapport à la distance intermoléculaire moyenne  $d$  est arbitraire. Ce choix influe sur le sens à donner à la valeur du nombre de particules  $dn$  dans l'équation (1). Si la dimension de  $d^3r$  est grande par rapport à  $d$ , les fluctuations du nombre de particules dans  $d^3r$  sont petites et  $dn$  est une grandeur macroscopique. Sinon, le volume  $d^3r$  contient en moyenne un petit nombre de particules, et les fluctuations de ce nombre sont de l'ordre de sa valeur moyenne (pour une étude plus détaillée des fluctuations, voir par exemple [1]). Dans ce cas, la fonction de distribution fluctue sur une échelle spatiale  $L$  vérifiant  $a \ll L \ll d$ , et sur une échelle de temps  $\theta$  vérifiant  $\tau_0 \ll \theta \ll \tau$ , où  $\tau_0$  est la durée d'une collision et  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions. Cette situation peut se rencontrer dans des situations de transport aux courtes échelles, comme celles qui nous intéressent particulièrement dans ce cours.

## B. Moyenne d'une grandeur

Soit  $G$  une grandeur microscopique associée aux particules constituant le gaz. La valeur moyenne macroscopique de  $G$  au point  $\mathbf{r}$  et à l'instant  $t$  (au sens de l'élément de volume  $d^3r$ ) s'écrit :

$$\langle G(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v \quad (2)$$

où  $n(\mathbf{r}, t)$  est le nombre de particules par unité de volume au point  $\mathbf{r}$  et à l'instant  $t$ , donné par :

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v \quad (3)$$

Par exemple, la vitesse moyenne locale instantanée  $\langle \mathbf{v} \rangle$  (dite aussi vitesse hydrodynamique) est donnée par :

$$\langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} d^3v \quad (4)$$

C'est la vitesse utilisée en mécanique des fluides. De même, l'énergie interne volumique a pour expression :

$$\langle E(\mathbf{r}, t) \rangle = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)^2 d^3v \quad (5)$$

où  $1/2m(\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)^2$  est l'énergie cinétique d'une particule dans un référentiel entraîné par le mouvement d'ensemble du fluide.

## C. Flux conductif

La fonction de distribution permet de calculer les flux associés au mouvement des porteurs considérés (ici les particules du gaz). Soit  $G$  une grandeur microscopique quelconque et  $dS$  un élément de surface de normale  $\mathbf{n}$ . Le flux surfacique (ou densité de flux) de la grandeur  $G$  à travers la surface  $dS$  est par définition :

$$\phi_G = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle) \cdot \mathbf{n} d^3v \quad (6)$$

Cette définition correspond à un flux de diffusion, d'où la présence de la vitesse relative par rapport au mouvement d'ensemble  $(\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)$  d'un volume élémentaire du gaz.

Le flux conductif, qui nous intéresse particulièrement en transferts thermiques, correspond au transport de l'énergie cinétique et s'écrit :

$$\phi_{cd} = \int \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) (\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle) \cdot \mathbf{n} d^3v \quad (7)$$

## III. EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### A. Définition

L'équilibre thermodynamique est une notion fondamentale, qui est souvent utilisée intuitivement. On peut cependant en donner une définition formelle [2] : *si un système fermé est dans un état pour lequel dans tout sous-système*

macroscopique et à tout instant les grandeurs physiques macroscopiques sont avec une très bonne précision égales à leur valeur moyenne, alors le système est dit à l'équilibre statistique (ou équilibre thermodynamique, ou encore équilibre thermique).

Une autre définition, qui prend la forme d'un postulat à partir duquel peut être construite la physique statistique à l'équilibre, est due à Callen [3] : pour des systèmes simples (gaz non chargé par exemple), il existe des états particuliers, appelés états d'équilibre, qui sont caractérisés macroscopiquement par l'énergie interne  $U$ , le volume  $V$  et les nombres de moles  $N_i$  de chaque espèce  $i$ .

Un point important est qu'à l'équilibre, les grandeurs macroscopiques sont homogènes et stationnaires. Le système n'est le siège d'aucun flux macroscopique.

## B. Fonction de distribution à l'équilibre

La fonction de distribution à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  se calcule en utilisant les techniques standards de la physique statistique à l'équilibre (voir Annexe A). On obtient la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (8)$$

où  $n = N/V$  est le nombre de particules par unité de volume et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Cette fonction de distribution est homogène, stationnaire et ne dépend que du module de la vitesse des particules  $v = |\mathbf{v}|$ .

La fonction  $f^0$  étant paire par rapport aux trois composantes de la vitesse  $\mathbf{v}$ , son insertion dans les expressions (4) et (6) montre qu'à l'équilibre, la vitesse locale moyenne instantanée est nulle et tous les flux macroscopiques sont nuls. Afin de décrire des situations de transport, il est nécessaire d'être capable de calculer la fonction de distribution hors d'équilibre. Pour cela, on utilise une équation d'évolution de la fonction de distribution, introduite pour la première fois par Boltzmann à la fin du XIXème siècle. Cette équation non linéaire est extrêmement difficile à résoudre dans le cas général. On introduit alors une simplification en considérant des situations hors d'équilibre, mais proches d'un état appelé équilibre thermodynamique local. Il est alors possible d'utiliser une approche perturbative permettant de linéariser le problème. C'est ce que nous allons voir dans la suite de ce chapitre.

## IV. EQUATION DE BOLTZMANN

### A. Equation d'évolution de la fonction de distribution

#### 1. Particules sans interaction

Les cas des particules sans interaction est un cas idéal. Il est rencontré en bonne approximation dans le cas des milieux raréfiés dont nous parlerons dans la suite (par exemple dans le cas où l'échelle de longueur caractéristique du système est inférieure au libre parcours moyen).

Dans ce cas, on montre (voir Annexe B) que la fonction de distribution vérifie :

$$\frac{df}{dt}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (9)$$

où  $\mathbf{F}$  est la force extérieure exercée sur chaque particule (par exemple une force électrique si le gaz est constitué de particules chargées et est placé dans un champ électrique extérieur). La notation  $\partial/\partial \mathbf{r}$  désigne le gradient par rapport à la variable  $\mathbf{r}$ .

#### 2. Rôle des collisions

Les collisions entre particules (et éventuellement les collisions avec les parois) ont pour effet de changer brutalement l'état d'une particule donnée (en un temps supposé infiniment court et sur une échelle spatiale supposée infiniment petite, conformément à l'hypothèse de milieu dilué). On écrit alors de manière très générale, en présence de collisions :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (10)$$

Le second membre traduit la variation, par unité de temps, de la fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  due aux collisions. On peut l'écrire formellement sous la forme  $(\partial f / \partial t)_{coll} = \Gamma^+ - \Gamma^-$ , où  $\Gamma^+$  traduit l'effet de toutes les collisions qui produisent une particule dans l'état  $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, d^3r, d^3v)$  à partir d'un état différent, et  $\Gamma^-$  traduit l'effet de toutes les collisions qui, à partir d'une particule dans l'état  $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, d^3r, d^3v)$ , créent une particule dans un autre état.

Boltzmann a été le premier à donner une expression explicite du terme de collision, dans le cas où seules interviennent des collisions binaires entre particules. Cette hypothèse découle de celle de milieu dilué, qui rend très peu probable les collisions à trois corps ou plus. La démonstration repose également sur l'hypothèse de chaos moléculaire (les états des particules entrant en collision sont statistiquement décorrélés) et de collisions élastiques. La démonstration est fastidieuse [4, 5], et nous nous contenterons d'énoncer le résultat (qui d'ailleurs ne servira pas dans la suite de ce cours) :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{4\pi} [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \frac{d\sigma}{d\Omega} d^3v_1 d\Omega \quad (11)$$

Dans cette équation, on considère une collision binaire entre deux particules de vitesse  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v}_1$  avant collision, et  $\mathbf{v}'$  et  $\mathbf{v}'_1$  après collision (ces deux vitesses de sortie s'expriment en fonction des vitesses avant collision pour des collisions élastiques). L'angle solide  $d\Omega$  est celui dans lequel se trouve la vitesse relative  $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'$  en sortie de collision (appelé angle solide de diffusion), et  $d\sigma/d\Omega$  est la section efficace différentielle de diffusion.

L'équation de Boltzmann originale (telle que Boltzmann l'a formulée à la fin du XIXème siècle) est l'équation d'évolution (10) lorsque le second membre est représenté par le terme de collision (11). Par abus de langage, on désigne souvent par "équation de Boltzmann" l'Eq. (10), quelle que soit la modélisation utilisée pour le second membre.

## B. Modèle du temps de relaxation

Le terme de collision (11) est assez difficile à manoeuvrer, et l'équation de Boltzmann complète est non-linéaire. Dans de nombreuses situations, on introduit une approximation grossière de l'intégrale de collision, fondée sur la constatation suivante. Lors de l'évolution libre d'un gaz à partir d'une situation hors d'équilibre, celui-ci tend asymptotiquement vers un état d'équilibre, les collisions étant responsables de ce retour à l'équilibre. On écrit alors :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau(\mathbf{v})} \quad (12)$$

où  $\tau(\mathbf{v})$  est un *temps de relaxation*, qui pilote le retour à l'équilibre dans l'élément de volume considéré. La fonction  $f^{(0)}$  est une distribution d'équilibre, appelée *distribution d'équilibre local*, car elle dépend en général de l'élément de volume considéré (nous allons préciser cette notion dans la section suivante). Le temps de relaxation  $\tau$  est souvent assimilé au temps de collision (durée moyenne entre deux collisions), et dépend *a priori* de la vitesse des particules et du potentiel d'interaction. Lorsqu'il ne peut pas être calculé, ce paramètre peut être ajusté dans les formules finales à partir de données expérimentales.

## V. EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LOCAL. MÉTHODE DE PERTUBATION

### A. Adimensionnement de l'équation de Boltzmann

L'idée de toute méthode perturbative est de chercher la solution d'une équation sous la forme d'un développement en puissances d'un paramètre sans dimension petit devant un. Afin de faire apparaître ce paramètre, introduisons des échelles caractéristiques de variation de la fonction distribution :

- une longueur caractéristique  $L$  de variation spatiale (pilotée par la géométrie du système),
- un temps caractéristique  $\theta$ , qui est le temps macroscopique d'évolution du système (grandeur qui a un sens clair si le système est instationnaire),
- une échelle caractéristique  $U$  de variation de la vitesse d'une molécule sur l'échelle spatiale  $L$  (ou pendant le temps  $\theta$ ), sous l'action d'une force extérieure  $\mathbf{F}$ . On peut écrire directement  $U = FL/(mv)$  (ou  $U = F\theta/m$ ), où  $F$  est l'ordre de grandeur de la force  $\mathbf{F}$  et  $v$  est l'ordre de grandeur de la vitesse des particules (que l'on peut assimiler par exemple à la vitesse quadratique moyenne).

En introduisant ces grandeurs dans l'équation de Boltzmann dans le modèle du temps de relaxation, on obtient :

$$\frac{\tau}{\theta} \frac{\partial f}{\partial t^*} + \frac{v\tau}{L} \mathbf{v}^* \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}^*} + \frac{F\tau}{mU} \mathbf{F}^* \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}^*} = -(f - f^{(0)}) \quad (13)$$

Les quantités marquées d'une \* sont des grandeurs adimensionnées. Les dérivées étant effectuées par rapport à des variables adimensionnées, tous les termes faisant intervenir la fonction de distribution  $f$  ont le même ordre de grandeur.

### B. Libre parcours moyen. Temps de collision. Nombre de Knudsen

Intéressons-nous d'abord à un système stationnaire. L'équation (13) devient :

$$\frac{v\tau}{L} \left[ \mathbf{v}^* \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}^*} + \mathbf{F}^* \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}^*} \right] = -(f - f^{(0)}) \quad (14)$$

où  $U$  a été remplacé par son expression  $U = FL/(mv)$ . On voit que les variations de  $f$  sont pilotées par un nombre sans dimension  $K_n = v\tau/L$ , appelé *nombre de Knudsen*, et qui peut également s'écrire :

$$K_n = \frac{l}{L} \quad (15)$$

$l = v\tau$  est le *libre parcours moyen* des particules dans le gaz. *Le nombre de Knudsen est donc le rapport du libre parcours moyen des particules et de l'échelle caractéristique de longueur du système.*

Si l'on considère maintenant un système instationnaire et homogène, c'est le second terme de (13) qui s'annule et on obtient :

$$\frac{\tau}{\theta} \left[ \frac{\partial f}{\partial t^*} + \mathbf{F}^* \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}^*} \right] = -(f - f^{(0)}) \quad (16)$$

où cette fois  $U$  a été remplacé par son expression  $U = F\theta/m$ . Le nombre sans dimension qui pilote les variations de  $f$  est encore le nombre de Knudsen, qui s'exprime cette fois sous la forme :

$$K_n = \frac{\tau}{\theta} \quad (17)$$

*Le nombre de Knudsen est donc le rapport du temps de collision au temps caractéristique macroscopique d'évolution du système.* Notons que moyennant l'égalité  $L = v\theta$ , qui est toujours valable en ordre de grandeur, les deux définitions du nombre de Knudsen sont équivalentes.

Pour fixer les idées, nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur du libre parcours moyen  $l$  et du temps de collisions  $\tau$  pour un gaz dans des conditions ordinaires. Le libre parcours moyen est donné par :

$$l = \frac{1}{n\sigma} \quad (18)$$

où  $n$  est la densité et  $\sigma$  la section efficace de diffusion. Le temps de collision est donné par :

$$\tau = \frac{l}{v} \quad (19)$$

où  $v$  est une vitesse typique des particules souvent assimilée à leur vitesse moyenne. Pour un gaz à température ambiante et à pression atmosphérique, on a  $n \simeq 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . La section efficace est de l'ordre de  $\pi a^2$  où  $a$  est la portée du potentiel d'interaction, ce qui donne  $\sigma \simeq 10^{-18} \text{ m}^2$ . On obtient donc  $l \simeq 40 \text{ nm}$ . Pour l'azote, la vitesse moléculaire moyenne est  $7 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le temps de collision est alors de l'ordre de  $\tau \simeq 10^{-9} \text{ s}$ .

Selon la valeur du nombre de Knudsen, on peut distinguer trois régimes :

- Si  $K_n \ll 1$ , le régime est dit *collisionnel*. C'est le régime de la mécanique des fluides et des transferts thermiques classiques, pour lequel les lois macroscopiques (équation de Navier-Stokes, loi de Fourier, etc...) sont valables. Dans ce régime, le système est proche de l'équilibre thermodynamique local (notion que nous allons préciser).
- Si  $K_n \gg 1$ , le régime est dit *raréfié*. Sur des échelles spatiales de l'ordre de la taille du système, où sur des temps de l'ordre du temps d'observation, les collisions entre molécules ne jouent pratiquement aucun rôle.
- Si  $K_n \sim 1$ , le régime est un régime intermédiaire, pour lequel il est très difficile d'obtenir des simplifications et une résolution complète de l'équation de Boltzmann est nécessaire.

Les deux derniers régimes sont particulièrement importants en micro et nanothermique.

### C. Equilibre Thermodynamique Local

La fonction de distribution  $f^{(0)}$  qui apparaît dans le second membre de l'Eq. (12) est celle qui annule le terme de collision. Pour la déterminer, on peut chercher la fonction  $f$  qui annule l'intégrale de collision (11). On obtient alors l'expression suivante (voir par exemple [5] pour le calcul détaillé) :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left[ \frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r}, t)} \right]^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(\mathbf{v} - \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle)^2}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right] \quad (20)$$

Cette distribution est formellement la même que la distribution d'équilibre thermodynamique complet (8), mais dans laquelle interviennent la densité  $n(\mathbf{r}, t)$ , la température  $T(\mathbf{r}, t)$  et la vitesse moyenne  $\langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle$  qui sont des grandeurs locales et instantanées. Ce sont des fonctions lentement variables de  $\mathbf{r}$  et de  $t$ , qui varient à l'échelle macroscopique définie par l'élément de volume  $d^3r$ . La distribution (20) est appelée distribution d'équilibre *thermodynamique local* (ETL).

A ce stade, on peut déjà remarquer que :

- L'ETL correspond à une situation hors d'équilibre imposée par des contraintes extérieures, mais pour laquelle chaque élément de volume  $d^3r$  est à chaque instant dans une situation d'équilibre caractérisée par la température  $T(\mathbf{r}, t)$  et la densité  $n(\mathbf{r}, t)$ , qui sont différentes de celles de l'élément de volume voisin.
- La distribution d'ETL  $f^{(0)}$  annule le terme de collision, mais n'est pas solution de l'équation de Boltzmann. En effet, on a  $\partial f^{(0)}/\partial t + \mathbf{v} \cdot (\partial f^{(0)}/\partial \mathbf{r}) + \mathbf{F}/m \cdot (\partial f^{(0)}/\partial \mathbf{v}) \neq 0$ . Pour des systèmes en régime collisionnel ( $K_n \ll 1$ ), on peut chercher une solution de l'équation de Boltzmann qui soit une petite correction par rapport à la distribution d'ETL. On introduit pour cela un développement de la solution en puissances de  $K_n$ . Pour des systèmes proches de l'ETL (comme ceux rencontrés en mécanique des fluides et transferts thermiques classiques), la correction d'ordre un suffit en général pour calculer les flux.

### D. Méthode de perturbation. Réponse linéaire

La méthode de perturbation consiste à chercher la solution  $f$  de l'équation de Boltzmann sous la forme :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \dots \quad (21)$$

où  $f^{(i)}$  est d'ordre  $i$  en  $K_n$ . En se limitant à l'ordre un, on écrit :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad \text{avec} \quad f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ll f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (22)$$

En insérant ce développement dans l'équation de Boltzmann (12), et en se limitant aux termes d'ordre un en  $K_n$ , on obtient :

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -\tau(\mathbf{v}) \left[ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \mathbf{v}} \right] \quad (23)$$

A partir de cette solution d'ordre un, il est possible de calculer les flux de diffusion en utilisant l'expression (6). Nous allons illustrer la démarche sur le calcul du flux conductif dans un gaz, et montrer que l'on peut obtenir la loi de Fourier.

### E. Loi de Fourier et conductivité thermique

On considère un gaz en régime stationnaire, à pression uniforme, et avec une vitesse hydrodynamique nulle (le gaz est au repos macroscopique). On suppose également qu'il n'y a pas de champ de force extérieur.

Pour simplifier l'écriture, on notera  $f^{(1)} = f^{(0)} \eta$ , avec  $\eta \ll 1$ . On a alors à partir de l'Eq. (23) :

$$\eta = -\tau \frac{1}{f^{(0)}} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = -\tau \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} \quad (24)$$

La fonction  $f^{(0)}$  ne dépendant de  $\mathbf{r}$  qu'à travers  $n(\mathbf{r})$  et  $T(\mathbf{r})$ , on obtient en utilisant (20) :

$$\eta = -\tau \mathbf{v} \cdot \left[ \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} - \frac{3}{2T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{mv^2}{2k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right] \quad (25)$$

La pression est uniforme, et dans chaque élément de volume à l'ETL, on a  $P = n(\mathbf{r})k_B T(\mathbf{r})$ . Ceci entraîne  $1/n(\partial n/\partial \mathbf{r}) = -1/T(\partial T/\partial \mathbf{r})$ . L'équation ci-dessus se simplifie donc pour donner

$$\eta = -\tau \left( \frac{5}{2} - \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \mathbf{v} \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (26)$$

L'expression de  $\eta$  étant connue, on peut donc calculer le flux conductif. Sa composante selon une direction  $j$  s'écrit :

$$\phi_j = \int \frac{1}{2} m v^2 f^{(0)} (1 + \eta) v_j d^3 v = \int \frac{1}{2} m v^2 f^{(0)} \eta v_j d^3 v \quad (27)$$

car la contribution à l'intégrale de  $f^{(0)}$  seule donne zéro, cette fonction ayant la même forme que la fonction de distribution d'équilibre parfait  $f^0$  (et le flux à l'équilibre parfait est nul). En insérant (26) dans (27), on obtient, en utilisant les notations d'Einstein (somme implicite sur les indices répétés) :

$$\phi_j = \frac{nm\tau}{2} \left( \frac{n}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int v^2 v_j \left( \frac{5}{2} - \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \exp \left( \frac{-mv^2}{2k_B T} \right) v_i \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} d^3 v \quad (28)$$

Seul le terme pour  $i = j$  donne une contribution non nulle. On obtient tous calculs faits :

$$\phi_j = -\frac{5}{2} \frac{nk_B^2 T \tau}{m} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (29)$$

Cette expression montre que le flux conductif est proportionnel au gradient de température : on retrouve ainsi la loi de Fourier, démontrée ici pour un système proche de l'ETL (régime collisionnel,  $K_n \ll 1$ ). Par identification, on obtient la conductivité thermique :

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk_B^2 T \tau}{m} = \frac{5}{2} \frac{k_B P \tau}{m} \quad (30)$$

Notons que dans cette expression, il existe une dépendance en température implicite dans le temps de collision  $\tau$ , qui dépend du potentiel d'interaction. Par exemple, pour un potentiel de sphères dures, on a  $\tau = 1/(n\pi a^2 v)$  avec  $v \propto \sqrt{T}$ , ce qui donne  $\kappa \propto \sqrt{T}$ .

## VI. EXEMPLE DE SYSTÈME HORS ETL : CONDUCTION DANS UN GAZ AUX COURTES ÉCHELLES

Une des difficultés de la modélisation de la micro et nanothermique réside dans le fait que le nombre de Knudsen vérifie  $K_n \sim 1$ , ou même  $K_n \gg 1$ . Il n'est donc plus possible d'appliquer la méthode de perturbation précédente. Dans un système de taille  $L$  inférieure au libre parcours moyen (par exemple une cavité de 10 nm contenant un gaz dans les conditions usuelles), un rôle essentiel est joué par les particules effectuant un vol balistique d'une paroi à l'autre. Pour ces particules, le terme de collision particules-particules a très peu d'effet et la fonction de distribution évolue, à l'intérieur du système, selon l'Eq. (9). La prise en compte des conditions aux limites aux frontières (collisions avec les parois) est alors fondamentale.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que Boltzmann écrivait déjà en 1895 [4] : *A température constante, la théorie indique que le chemin moyen est inversement proportionnel à la densité, et l'expérience vérifie cette conséquence avec la plus extrême rigueur. Des phénomènes particuliers doivent donc apparaître quand les dimensions des vases sont comparables au chemin moyen (...). Aux basses pressions et dans d'assez petits vases (...) d'autres propriétés interviennent, précisément lorsque la distance des régions inégalement chaudes est devenue un petit multiple du chemin moyen et superpose ou substitue partiellement au transport d'énergie de proche en proche par diffusion ou circulation, un transport direct par bombardement d'une paroi à l'autre.*

Avant d'aborder sur un exemple le transfert en milieu raréfié, nous allons discuter la notion de température aux courtes échelles.

### A. Peut-on parler de température aux courtes échelles ?

La question du sens à donner à la notion de température aux courtes échelles (d'espace et de temps) arrive forcément lorsque l'on parle de micro et nanothermique. Ce point peut être abordé à partir de la discussion que nous avons faite à la fin du paragraphe IIA au début de ce cours.

La fonction de distribution  $f$  peut être définie à toute échelle spatiale grande devant la taille moléculaire  $a$  (portée du potentiel d'interaction) et toute échelle de temps grande devant la durée d'une collision  $\tau_0$ . Une fois  $f$  définie, il est toujours possible de définir et calculer la valeur moyenne d'une grandeur, selon l'expression (2). On peut par exemple définir l'énergie cinétique moyenne volumique (énergie interne) du gaz en un point  $\mathbf{r}$  et à un instant  $t$  (en supposant pour simplifier une vitesse hydrodynamique nulle) :

$$\langle E(\mathbf{r}, t) \rangle = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \frac{1}{2} m v^2 d^3 v \quad (31)$$

Si le système a une taille caractéristique  $L < l$ ,  $l$  étant le libre parcours moyen, la fonction de distribution est définie sur un élément de volume  $d^3 r$  dont la taille caractéristique, que nous noterons  $(d^3 r)^{1/3}$  vérifie  $a \ll (d^3 r)^{1/3} \ll L < l$ . D'après la discussion du paragraphe II A, la fonction de distribution  $f$  fluctue alors sur une échelle spatiale petite devant le libre parcours moyen  $l$ , et sur une échelle de temps petite devant le temps de collision  $\tau$ . Il en est de même de l'énergie cinétique moyenne  $\langle E(\mathbf{r}, t) \rangle$ .

Pour un gaz dilué, on peut toujours imaginer *définir* formellement une température locale et instantanée, par la relation :

$$\langle E(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) k_B T(\mathbf{r}, t) \quad (32)$$

La grandeur ainsi définie  $T(\mathbf{r}, t)$  est une grandeur moyenne (au sens de l'Eq. (31)), mais qui elle aussi fluctue spatialement sur une échelle spatiale petite devant le libre parcours moyen  $l$  (autrement dit sur une échelle petite par rapport à 10 – 100 nm pour un gaz dans les conditions usuelles), et sur une échelle de temps petite devant le temps de collision  $\tau$  (qui est de l'ordre de  $10^{-9}$  s). Il est alors difficile de donner un réel intérêt pratique à cette grandeur, bien qu'elle puisse toujours être définie formellement.

## B. Calcul du flux conductif en régime balistique

Pour illustrer le calcul du flux conductif dans un gaz en régime raréfié, on considère la géométrie de la figure 1 : deux murs plans séparés d'une distance  $d$ , et maintenus à des températures  $T_1$  et  $T_2$  légèrement différentes. On assimile le gaz à de l'azote (masse d'une molécule  $m = 4,6 \cdot 10^{-26}$  kg), avec une densité  $n = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  (ce qui correspond à la pression atmosphérique pour un gaz à l'équilibre à  $T = 300$  K). On suppose que  $T_1 = 320$  K,  $T_2 = 300$  K et que la cavité a une taille nanométrique  $d = 5$  nm. Dans ces conditions, le libre parcours moyen est  $l = 40$  nm, de

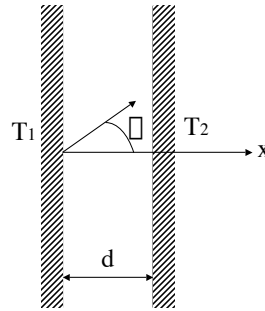


FIG. 1: Géométrie considérée pour le calcul du flux en régime balistique. Les deux murs plans sont supposés infinis et la distance  $d$  est inférieure au libre parcours moyen des molécules.

sorte que le nombre de Knudsen est  $K_n = l/d \gg 1$ . Le régime est donc raréfié, et le transfert d'énergie d'une paroi à l'autre a lieu principalement par vol balistique des molécules. Dans le gaz, la fonction de distribution évolue donc selon l'équation (9). L'essentiel du problème est de déterminer les conditions aux limites aux parois, qui pilotent à elles seules la valeur de la fonction de distribution en tout point.

On peut alors faire l'hypothèse suivante :

- Les particules qui se déplacent vers le  $x > 0$  ont effectué leur dernière collision avec la paroi à la température  $T_1$ . En supposant qu'une collision suffise à mettre la molécule en équilibre avec la paroi [7], ces molécules



sont donc caractérisées par une fonction de distribution  $f^+$  qui est une distribution d'équilibre, de la forme de l'expression (8), à la température  $T_1$ . On a donc  $f^+ = A \exp(-mv^2/2k_B T_1)$ , où  $A$  est une constante à déterminer (notamment parce qu'on ne connaît pas la densité de ces molécules).

- De même, les particules qui se déplacent vers les  $x < 0$  ont effectué leur dernière collision avec la paroi à la température  $T_2$ , et sont caractérisées par une fonction de distribution d'équilibre  $f^- = B \exp(-mv^2/2k_B T_2)$ , où  $B$  est une autre constante à déterminer.

Les deux constantes  $A$  et  $B$  se déterminent en écrivant d'une part que la densité totale de particule est  $n$ , et d'autre part que le flux de particules est nul en tout point (pas de transfert moyen de masse). Le calcul est présenté dans l'Annexe C. On obtient :

$$A = 2n \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_1} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad B = 2n \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_2} \right)^{3/2} \quad (33)$$

Le flux conductif selon la direction  $Ox$  s'écrit alors :

$$\phi_{cd} = \int \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{v}) v_x d^3 v \quad (34)$$

avec  $f = f^+$  si  $v_x > 0$  et  $f = f^-$  si  $v_x < 0$ . En insérant les expressions de  $f^+$  et  $f^-$  dans (34), on obtient :

$$\phi_{cd} = \frac{m}{2} \int_0^{+\infty} v^5 f^+ dv \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta + \frac{m}{2} \int_0^{+\infty} v^5 f^- dv \int_{\pi/2}^{\pi} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (35)$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$\phi_{cd} = \frac{n \sqrt{T_1 T_2} (2k_B)^{3/2}}{\sqrt{\pi m} (\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2})} (T_1 - T_2) \quad (36)$$

On remarque que le flux est indépendant de la distance entre les parois (tant que l'hypothèse de régime balistique reste valable). De plus, lorsque  $T_1 \sim T_2 = T$ , on peut définir un coefficient d'échange équivalent  $h_{eq}$  comme on le fait habituellement en convection. On obtient :

$$h_{eq} = \frac{n T (2k_B)^{3/2}}{2\sqrt{\pi m T}} \quad (37)$$

Pour l'azote avec les valeurs numériques données ci-dessus, on obtient  $h_{eq} \simeq 1,3 \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

### C. Transitions entre régimes

Pour terminer, il est intéressant de déterminer quelques ordres de grandeur des dimensions typiques et des coefficients d'échanges qui caractérisent les différents régimes de transfert dans une couche plane de gaz : transfert convectif, transfert conductif diffusif (loi de Fourier), transfert semi-balistique et transfert balistique pur. Pour cela, nous allons nous intéresser au flux transféré entre les deux parois verticales d'une cavité allongée, comme celle représentée sur la figure 2. Nous supposons la cavité remplie d'air à pression atmosphérique. La paroi de gauche est maintenue à la température  $T_1 = 320 \text{ K}$  et celle de droite à la température  $T_2 = 300 \text{ K}$ .

#### 1. Régime convectif

Pour fixer les idées, prenons comme dimensions de la cavité  $H = 1 \text{ m}$  et  $d = 10 \text{ cm}$ . L'air contenu dans la cavité est le siège de mouvements de convection naturelle. Le nombre de Rayleigh associé à la dimension  $d$  est :

$$Ra_d = \frac{g \beta (T_1 - T_2) d^3}{\alpha \nu} \quad (38)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur,  $\beta$  le coefficient de dilatation thermique ( $\beta = 1/T$  pour un gaz parfait),  $\alpha$  la diffusivité thermique de l'air et  $\nu$  la viscosité, toutes deux évaluées à la température  $T_m = (T_1 + T_2)/2$ . On obtient ici  $Ra_d = 1,75 \cdot 10^6$ . Le flux transféré à travers le fluide s'écrit alors [8] :

$$\phi_{cv} = \frac{\lambda_{eq}}{d} (T_1 - T_2) \quad (39)$$

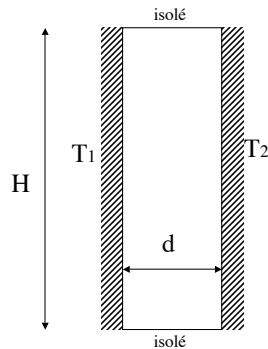


FIG. 2: Géométrie de la cavité considérée pour étudier les transitions entre régimes.

La conductivité apparente  $\lambda_{eq}$  s'exprime en fonction du nombre de Rayleigh et de l'allongement de la cavité  $Al = H/d$  [8] :

$$\frac{\lambda_{eq}}{\lambda} = 0,073 Ra_d^{1/3} Al^{-1/9} \quad (40)$$

où  $\lambda$  est la conductivité du fluide au repos à la température  $T_m$ . On obtient ici  $\lambda_{eq} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . On peut introduire un coefficient de transfert par convection  $h = \lambda_{eq}/d$  qui vaut ici  $2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur de  $h$ , de l'ordre de quelques  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , est typique des transferts par convection naturelle dans des gaz dans les conditions habituelles.

### 2. Régime conductif diffusif

Si l'on diminue la taille de la cavité, et que les dimensions sont  $H = 1 \text{ cm}$  et  $d = 1 \text{ mm}$  (l'allongement restant identique), le nombre de Rayleigh vaut  $Ra_d = 1,75$ . Le régime est dans ce cas un régime de conduction pure, c'est-à-dire qu'aucun mouvement macroscopique du fluide n'apparaît (la convection naturelle ne peut se développer) [8]. C'est le régime qui existe, par exemple, à l'intérieur d'un double vitrage. Le coefficient de transfert équivalent est alors  $h = \lambda/d = 30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

Le régime considéré ici est un régime collisionnel ( $K_n \ll 1$ ), pour lequel le transport est diffusif et obéit à la loi de Fourier. On peut se demander jusqu'à quelle taille limite  $d$  ce régime existe, et l'expression du coefficient  $h$  ci-dessus reste valable. Nous savons que nous pouvons démontrer la loi de Fourier tant que  $K_n \ll 1$ , c'est-à-dire tant que  $d$  est grand par rapport au libre parcours moyen  $l$  des molécules dans le gaz. Comme  $l = 40 \text{ nm}$  pour un gaz à pression atmosphérique et aux températures usuelles, le régime diffusif existe au-moins jusqu'à des tailles  $d \sim 400 \text{ nm}$ . Pour cette taille limite, le coefficient  $h$  prend déjà une très grande valeur  $h = 7,5.10^4 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  !

### 3. Régimes semi-balistique et balistique

Lorsque la taille du système diminue encore, par exemple pour une cavité avec  $H \simeq$  quelques mm et  $d = 5 \text{ nm}$ , on entre dans un régime où le transport balistique commence à jouer un rôle.

Lorsque  $K_n \sim 1$ , le transport est semi-balistique. Lors de leur passage d'une paroi à l'autre, les molécules effectuent au plus quelques collisions. Une évaluation précise du flux transféré requiert une résolution complète de l'équation de Boltzmann.

Lorsque  $K_n > 1$ , le transfert devient majoritairement balistique et le flux est en très bonne approximation donné par l'expression (36). En particulier, il devient indépendant de la distance  $d$ , et l'ordre de grandeur du coefficient de transfert est  $h \sim 10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

Finalement, il est important de remarquer que :

- Le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la densité. Selon la densité du gaz, le régime balistique peut être atteint plus ou moins vite lorsque la taille du système diminue.

- L'expression (37) montre que le coefficient de transfert en régime balistique dépend linéairement de la densité du gaz. Au très courtes distances, une modification de la densité du gaz (tout en restant en régime balistique) modifie sensiblement le niveau de flux transféré par conduction.

## VII. CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'introduire le formalisme général de l'équation de Boltzmann. Nous avons discuté d'une part les situations proches de l'ETL, pour lesquels un calcul perturbatif des flux et des coefficients de transport est possible, et d'autre part les situations hors ETL qui se rencontrent fréquemment en micro et nanothermique. Nous avons traité en détail l'exemple de la conduction balistique dans un gaz, et donné des ordres de grandeur des conductivités équivalentes (ou des coefficients d'échange équivalents) dans les différents régimes de transport (balistique, semi-balistique et diffusif). Toutes ces méthodes et tous ces concepts peuvent s'étendre au cas du transport d'électrons et de phonons dans les solides.

### Annexe A : fonction de distribution à l'équilibre

Considérons un gaz monoatomique classique, contenant  $N$  particules dans un volume  $V$ , en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Le nombre moyen de particules ayant une position dans l'élément de volume  $d^3r$  centré au point  $\mathbf{r}$  et une vitesse dans l'élément de volume  $d^3v$  de l'espace des vitesses centré en  $\mathbf{v}$  est

$$dN = f^0 d^3r d^3v \quad (41)$$

où  $f^0$  est la fonction de distribution à l'équilibre.

La démarche habituelle en physique statistique à l'équilibre consiste à écrire que  $dN$  est donné par le produit du nombre d'états quantiques (de translation ici) accessibles à une particule, noté  $dN_{acc}$ , et du nombre moyen de particules par état  $\bar{N}$ . Pour un gaz classique, le nombre moyen de particules est donné par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$\bar{N} = N \frac{\exp(-mv^2/2k_B T)}{\zeta} \quad (42)$$

où  $\zeta$  est la fonction de partition à une particule calculée à l'approximation classique (limite des grands nombres quantiques) :

$$\zeta = \sum_{\text{etats } p} \exp(-E_p/k_B T) = \int_0^{+\infty} \exp(-p^2/2mk_B T) \frac{4\pi p^2 V}{h^3} dp = \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \quad (43)$$

$h$  étant la constante de Planck. Le nombre d'états accessibles, à l'approximation classique, s'écrit :

$$dN_{acc} = \frac{d^3r m^3 d^3v}{h^3} \quad (44)$$

On a donc finalement :

$$dN = m^3 \frac{N}{V} \exp(-mv^2/2k_B T) \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} d^3r d^3v = f^0 d^3r d^3v \quad (45)$$

et par identification

$$f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (46)$$

où  $n = N/V$  est le nombre de particules par unité de volume.

### Annexe B : évolution de la fonction de distribution pour des particules sans interaction

Dans cette annexe, nous démontrons l'Eq. (9). On trouvera des démonstrations fondées sur différentes approches dans les références [1, 4, 5]. La démonstration que nous présentons s'inspire de celle donnée dans [6].

Pour un gaz de particules sans interactions, intéressons-nous aux particules ayant une vitesse définie, comprise entre  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v} + d^3v$ . Fixons un élément de volume  $d^3r$  et considérons, parmi ces particules, celles qui ont une position comprise entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} + d^3r$ . A l'instant  $t$ , leur nombre est noté  $dn(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . Nous allons chercher à calculer la variation de ce nombre entre  $t$  et  $t + dt$ , en ne gardant que les variations du premier ordre.

Raisonnons tout d'abord sur la direction  $Ox$ . A l'instant  $t$ , les  $dn$  particules occupent le parallélépipède défini par  $(x, x + dx, y, y + dy, z, z + dz)$  (voir figure 3).

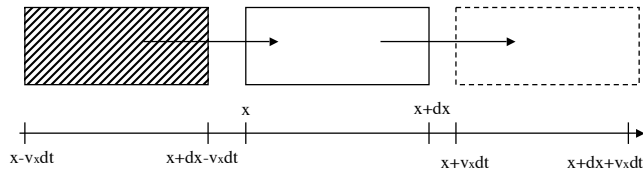


FIG. 3: Représentation schématique du volume sur lequel est calculée la variation du nombre de particule ayant une vitesse  $\mathbf{v}$  donnée. Du fait de la vitesse selon  $x$ , les particules qui occupaient le volume central à l'instant  $t$  occupent à l'instant  $t + dt$  le volume en trait pointillé. Les particules qui occupent le volume central à l'instant  $t + dt$  sont celles qui occupaient à l'instant  $t$  le volume hachuré.

A l'instant  $t + dt$  :

- ces mêmes molécules occupent le volume défini par  $(x + v_x dt, x + dx + v_x dt, y, y + dy, z, z + dz)$ ;
- les molécules qui occupent le volume  $(x, x + dx, y, y + dy, z, z + dz)$  sont celles qui à l'instant  $t$  occupaient le volume  $(x - v_x dt, x + dx - v_x dt, y, y + dy, z, z + dz)$ . Il y en a donc un nombre  $dn(x - v_x dt, y, z, \mathbf{v}, t)$ .

La variation du nombre de molécules ayant une vitesse comprise entre  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v} + d^3v$ , et ayant une position comprise entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} + d^3r$ , due à la vitesse selon  $x$ , est donc :

$$dn(x - v_x dt, y, z, \mathbf{v}, t) - dn(x, y, z, \mathbf{v}, t) = [f(x - v_x dt, y, z, \mathbf{v}, t) - f(x, y, z, \mathbf{v}, t)] d^3r d^3v = -v_x dt \frac{\partial f}{\partial x} d^3r d^3v \quad (47)$$

On peut généraliser ce résultat, d'une part en considérant les trois directions  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ , et d'autre part en remarquant qu'en présence d'un champ de force extérieur,  $\mathbf{F}/m dt$  a pour la vitesse  $\mathbf{v}$  le même rôle que  $\mathbf{v} dt$  pour la position  $\mathbf{r}$ . Dans un cas, on s'intéresse aux molécules ayant une vitesse définie et on cherche la variation de leur nombre dans un élément de volume  $d^3r$ . Dans l'autre cas, on s'intéresse aux molécules ayant une position définie et on cherche la variation de leur nombre dans un élément de volume  $d^3v$  de l'espace des vitesses, sous l'action de la force  $\mathbf{F}$ . On obtient finalement :

$$dn(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t + dt) - dn(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} d^3r d^3v dt = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} d^3r d^3v dt - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} d^3r d^3v dt \quad (48)$$

d'où l'on tire l'équation cherchée :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (49)$$

### Annexe C : calcul des constantes $A$ et $B$ pour le flux en régime balistique

Pour calculer les constantes  $A$  et  $B$  données dans l'Eq. (33), on écrit d'abord que la densité de particules est connue et vaut  $n$  :

$$n = \int f(\mathbf{v}) d^3v \quad (50)$$

avec  $f = f^+$  si  $v_x > 0$  et  $f = f^-$  si  $v_x < 0$ . En coordonnées sphériques, on a  $d^3v = 2\pi \sin\theta v^2 d\theta dv$ , d'où :

$$n = A \int_0^{+\infty} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T_1) dv \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin\theta d\theta + B \int_0^{+\infty} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T_2) dv \int_{\pi/2}^{\pi} 2\pi \sin\theta d\theta \quad (51)$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$n = \frac{A}{2} \left( \frac{2\pi k_B T_1}{m} \right)^{3/2} + \frac{B}{2} \left( \frac{2\pi k_B T_2}{m} \right)^{3/2} \quad (52)$$

Pour obtenir une deuxième équation reliant  $A$  et  $B$ , on écrit que le flux de particules dans la direction  $Ox$  est nul en tout point (pas de transfert macroscopique de matière) :

$$q_m = \int f(\mathbf{v}) v_x d^3v = 0 \quad (53)$$

avec  $f = f^+$  si  $v_x > 0$  et  $f = f^-$  si  $v_x < 0$ . On obtient alors :

$$A \int_0^{+\infty} v^3 \exp(-mv^2/2k_B T_1) dv \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin\theta \cos\theta d\theta + B \int_0^{+\infty} v^3 \exp(-mv^2/2k_B T_2) dv \int_{\pi/2}^{\pi} 2\pi \sin\theta \cos\theta d\theta = 0 \quad (54)$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$A T_1^2 = B T_2^2 \quad (55)$$

Les deux équations (52) et (55) permettent de déterminer  $A$  et  $B$ , et d'obtenir les expressions (33).

- 
- [1] L. Landau and F. Lifchitz, *Cinétique Physique*, Cours de Physique Théorique Tome 10 (Editions Mir, Moscou, 1990).  
 [2] L. Landau and F. Lifchitz, *Statistical Physics*, Course of Theoretical Physics Vol. 5, Part I (Pergamon Press, Oxford, 1980).  
 [3] H.B. Callen, *Thermodynamics* (Wiley, New York, 1960).  
 [4] L. Boltzmann, *Leçons sur la Théorie des Gaz* (Editons J. Gabay, Paris, 1987), réédition de la traduction française (parue en 1902) de l'ouvrage original de Boltzmann (parue en 1895).  
 [5] J.H. Ferziger and H.G Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (North Holland, Amsterdam, 1972).  
 [6] B. Diu, G. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique Statistique* (Hermann, Paris, 1989).  
 [7] On peut améliorer cette hypothèse en introduisant un facteur d'accomodation à la paroi. Voir par exemple R.J. Coruccini, *Vacuum* **7-8**, 19 (1959).  
 [8] J. Taine et J.-P. Petit, *Transferts Thermiques*, 3ème édition (Dunod, Paris, 2003), section *Données de Base*.