Chapitre III

Evaluation du terme de collisions

III.1 Introduction

L'équation de Boltzmann sans collision ou sans second membre exprime la conservation du nombre de particules localisé dans un élément de volume $d\tau = d^3r\, d^3v$ à l'instant t et qui se trouvent à t+dt dans un autre élément de volume $d\tau' = d^3r'\, d^3v'$. La fonction de distribution ne doit pas varier puisque la conservation des volumes dans l'espace des phases et toujours vérifié, d'après le théorème de Liouville.

Lorsque les collisions interviennent, la fonction de distribution n'est plus constante, L'équation de Boltzmann admet un second membre qui tient compte de l'effet des collisions sur cette fonction.

Au cours de ce chapitre nous allons évaluer le terme de collision et montrer que ce second membre l'équation de Boltzmann dépend des sections efficaces de collisions, des vitesses et de l'angle de diffusion des particules.

III.2 Hypothèses

Nous allons maintenant voir comment l'équation de Boltzmann est modifiée si l'on tient compte des collisions entre les particules. Pour cela, nous allons faire les hypothèses simplificatrices suivantes :

- On suppose que le temps moyen entre deux collisions $\bar{t}$ est très grand devant le temps de collision t_c. Cela signifie que l'on peut toujours considérer un intervalle de temps Δt tel que :

$$t_c \ll \Delta t \ll \bar{t} \qquad \text{(III-1)}$$

Pour un gaz de particules neutres (atomes ou molécules), la trajectoire des particules entre deux collisions est rectiligne. La faible valeur de t_c signifie que les collisions peuvent être considérées comme instantanées. Le temps entre deux collisions, $\bar{t}$, dépend de la densité du gaz ou, de manière équivalente, de $n(\mathbf{r},t)$. Ce temps ne doit néanmoins pas être trop long sinon le libre parcours moyen devient de l'ordre de grandeur des dimensions du récipient.

- Le gaz est suffisamment dilué pour que la probabilité de choc entre deux particules soit de beaucoup supérieure à celle entre 3, 4, ... particules.

- La section efficace est indépendante du champ moyen, *i.e.* de la force $\mathbf{F}$.

- La distribution à une particule, $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$, varie lentement à la fois dans l'espace et dans le temps pour que nous puissions la considérer comme une fonction continue.

- Chaque collision est indépendante des collisions précédentes. Ceci amène à négliger les corrélations entre les vitesses initiales $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$ des particules. Cette hypothèse importante est connue sous le nom d'hypothèse de chaos moléculaire. Pour qu'elle soit valable, il faut que le libre parcours moyen des particules soit très grand devant la portée des forces intramoléculaires.

III.3 section efficace de collisions

Nous avons supposé jusqu'ici qu'il n'y avait pas de collisions entre les particules. Même si celles-ci sont rares, elles existent et sont responsables de l'évolution irréversible d'un système de particules vers l'équilibre. Nous allons maintenant voir comment ces collisions, peu nombreuses, modifient l'équation de Boltzmann sans collision que nous avons obtenue plus haut. Pour cela, considérons la collision de deux particules dont les vitesses initiales sont $\overrightarrow{v_1}$ et $\overrightarrow{v_2}$. Après le choc, leurs vitesses deviennent respectivement $\overrightarrow{v_1'}$ et $\overrightarrow{v_2'}$.

Soit $\sigma'(\overrightarrow{v_1}, \overrightarrow{v_2} \rightarrow \overrightarrow{v_1'}, \overrightarrow{v_2'})$ la section efficace associée à la collision. Nous supposerons que la durée du choc est extrêmement courte et que la collision est élastique. Les particules sont supposées ponctuelles et sans structure (il n'y a donc pas de possibilité d'exciter les états internes des particules et donc d'avoir des processus inélastiques).

Soient Φ le flux incident et N le nombre de particules cibles, le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'élément de volume $d^3v_1' d^3v_2'$ centré autour de $\overrightarrow{v_1'}$ et $\overrightarrow{v_2'}$ est égal à :

$$d^6 n = \sigma'(\overrightarrow{v_1}, \overrightarrow{v_2} \rightarrow \overrightarrow{v_1'}, \overrightarrow{v_2'}) N\Phi \, d^3v_1' d^3v_2' \qquad \text{(III-2)}$$

Avant la collision, la vitesse du centre de masse vaut $\vec{V}$ et la vitesse relative des deux particules est égale à $\vec{v}_{rel}$. Après la collision, elles deviennent respectivement $\vec{V'}$ et $\overrightarrow{v'_{rel}}$. La conservation de l'énergie et de l'impulsion implique que :

$$\vec{V} = \vec{V'} \quad et \quad \left\|\vec{v}_{rel}\right\| = \left\|\overrightarrow{v'_{rel}}\right\| \quad \text{ou} \quad v_{rel} = v'_{rel} \qquad \text{(III-3)}$$

Dans une collision élastique, on a donc un changement de direction de la vitesse relative des deux particules mais v_{rel} et $\vec{V}$ restent inchangés. On peut montrer, en calculant le jacobien associé aux différents changements de variables que :

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3v_{rel} d^3V = d^3v'_{rel} d^3V' = d^3v'_1 d^3v'_2 \qquad \text{(III-4)}$$

La section efficace σ est nulle lorsque les conditions (III-3) ne sont pas satisfaites. Cela peut se traduire en introduisant un produit de distributions de Dirac : $\delta\left(\vec{V} - \vec{V'}\right)\ \delta\left(v_{rel} - v'_{rel}\right)$

Le vecteur $\overrightarrow{v'_{rel}}$ peut être exprimé en coordonnées sphériques (v_{rel}, θ', ϕ'). Les variables (θ', ϕ') définissent une direction. L'élément de volume qui leur est associé est l'angle solide élémentaire $d\Omega' = \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'$.

La collision entre les deux particules a pour effet de changer leur direction relative ($d\Omega \rightarrow d\Omega'$). Par conséquent, il est commode d'introduire la section efficace $\sigma(v'_{rel})$ associée à la déflexion dans l'angle solide $d\Omega'$.

Le nombre de particules qui sont défléchies par unité de temps dans $d\Omega$ est donné par :

$$d^2n = \sigma(\Omega') N\Phi\ d\Omega' \qquad \text{(III-5)}$$

La relation entre $\sigma(\Omega')$ et $\sigma'(\overrightarrow{v_1}, \overrightarrow{v_2} \rightarrow \overrightarrow{v'_1}, \overrightarrow{v'_2})$ peut être déterminée en écrivant :

$$\int \sigma(\Omega')\ d\Omega' = \int \sigma'(\overrightarrow{v_1}, \overrightarrow{v_2} \rightarrow \overrightarrow{v'_1}, \overrightarrow{v'_2})\ d^3v'_1 d^3v'_2 = \int \sigma'\ d^3v'_{rel} d^3V' \qquad \text{(III-6)}$$

ou

$$\int \sigma(\Omega') \, d\Omega' = \int_{\Omega'} \int_{v'_{rel}} \int_{V'} \sigma' \; v'^2_{rel} dv'_{rel} d^3V' d\Omega'$$

Ce qui conduit à :

$$\sigma(\Omega') \; = \int_{v'_{rel}} \int_{\vec{V}'} \sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \; v'^2_{rel} dv'_{rel} d^3V' \qquad \text{(III-7)}$$

Nous avons utilisé le fait qu'en coordonnées sphériques, $d^3v'_{rel} = v'^2_{rel} dv'_{rel} d\Omega'$. Dans l'expression (III-7), l'intégration se fait sur 4 variables : les trois composantes associées à $\vec{V}'$, la vitesse d'entraînement du centre de masse, et le module v'_{rel} de la vitesse relative.

Il convient de se rappeler que σ est nulle lorsque les conditions (III-3) ne sont pas satisfaites. C'est ce qui est exprimé dans l'équation (III-7) en introduisant les distributions de Dirac :

$$\sigma(\Omega') \; = \int_{v_{rel}} \int_{V} \sigma' \;\; \delta\left(\vec{V} - \vec{V}'\right) \; \delta\left(v_{rel} - v'_{rel}\right) dv'_{rel} d^3V \qquad (III-8)$$

III.4 Propriétés des sections efficaces

Les interactions entre particules ont pour origine l'interaction électromagnétique. Celle-ci implique un certain nombre de symétries pour la section efficace $\sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$ que nous allons maintenant examiner. Nous supposerons que l'interaction entre les particules ne dépend que du potentiel moyen $U(\mathbf{r})$.

- Les équations du mouvement sont invariantes par renversement du temps ($t \rightarrow -t$). Au cours de cette transformation, où l'on « remonte » le temps, les vitesses changent de signe $(\vec{v} \rightarrow -\vec{v})$ On doit donc avoir la relation :

$$\sigma'(\overrightarrow{v_1},\overrightarrow{v_2}\to\overrightarrow{v_1'},\overrightarrow{v_2'})\,d^3v_1'd^3v_2' = \sigma'(-\overrightarrow{v_1'},-\overrightarrow{v_2'}\to-\overrightarrow{v_1},-\overrightarrow{v_2})\,d^3v_1d^3v_2$$

Ce qui, compte tenu de (65) donne :

$$\sigma'(\overrightarrow{v_1},\overrightarrow{v_2}\to\overrightarrow{v_1'},\overrightarrow{v_2'}) = \sigma'(-\overrightarrow{v_1'},-\overrightarrow{v_2'}\to-\overrightarrow{v_1},-\overrightarrow{v_2}) \qquad (III-9)$$

- Les équations du mouvement sont également invariantes par l'opération de parité, *i.e.* par changement de $(\vec{r}\to-\vec{r})$. Dans cette transformation, les coordonnées changent de signe mais pas le temps *t*. Il s'ensuit que les vitesses changent de signe. Cette invariance se traduit par :

$$\sigma'(\overrightarrow{v_1},\overrightarrow{v_2}\to\overrightarrow{v_1'},\overrightarrow{v_2'}) = \sigma'(-\overrightarrow{v_1},-\overrightarrow{v_2}\to-\overrightarrow{v_1'},-\overrightarrow{v_2'}) \qquad (III-10)$$

- Enfin, les équations du mouvement sont invariantes lors du produit des transformations précédentes (renversement du temps × parité). C'est ce que l'on appelle la collision « inverse ». La réaction inverse de celle où les particules ont initialement les vitesses v_1'et $\mathbf{v}_2$ et les vitesses finales $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$.

Cette loi d'invariance se traduit par la relation :

$$\sigma'(\overrightarrow{v_1},\overrightarrow{v_2}\to\overrightarrow{v_1'},\overrightarrow{v_2'}) = \sigma'(\overrightarrow{v_1'},\overrightarrow{v_2'}\to\overrightarrow{v_1},\overrightarrow{v_2}) \qquad (III-11)$$

Ces relations de symétrie nous seront utiles pour simplifier le terme de collisions de l'équation de Boltzmann.

III.5 Détermination du terme de collisions

L'équation de Boltzmann sans collision, Df = 0, exprime la conservation du nombre de particules dans un élément de volume de l'espace de phase qui se déplace au cours du temps ($d^3r\ d^3\mathrm{v} \to d^3r'\ d^3\mathrm{v}'$) lorsque $t \to t' = t + dt$). À cause des collisions, certaines particules vont sortir de cet élément de volume et d'autres y entrer. En effet, une particule dans $d^3r\ d^3\mathrm{v}$ peut, après une collision avec une autre particule qui n'appartient pas à cet élément de volume, en sortir ($d^3r\ d^3\mathrm{v} \to d^3r'\ d^3\mathrm{v}'$). De même, la collision de particules extérieures à $d^3r\ d^3\mathrm{v}$ peut conduire à une particule dans cet élément de volume ($d^3r' d^3\mathrm{v}' \to d^3r\ d^3\mathrm{v}$).
Soit $I^{(-)}$ le terme de perte et $I^{(+)}$ le terme de gain par unité de volume et de vitesse.

L'équation cinétique tenant compte des collisions à deux corps est dénommée équation de Boltzmann. Elle s'écrit sous la forme compacte suivante :

$$Df(\vec{r}, \vec{\mathrm{v}}, \mathrm{t}) = I^{(+)} - I^{(-)}$$

Nous allons maintenant évaluer les termes de perte et de gain. Considérons pour cela les éléments de volume $d^3\mathbf{r}$ centré en $\vec{r}$ et $d^3\mathbf{v}$ centré en $\vec{\mathrm{v}}$. Les quantités $d^3\mathbf{r}$ et $d^3\mathbf{v}$ sont supposés infiniment petites à l'échelle macroscopique. L'hypothèse que nous avons faite sur la variation lente de la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{\mathrm{v}}, \mathrm{t})$ est nécessaire pour qu'elle soit pratiquement constante dans $d^3\mathbf{r}$ ou $d^3\mathbf{v}$. Nous supposons les particules ponctuelles et l'interaction entre celles-ci de très courte portée. Cela signifie que les collisions ne se produiront que si les particules sont pratiquement au même point. Les collisions qui nous intéressent vont donc toutes se produire dans l'élément de volume $d^3\mathbf{r}$.

Dans l'élément de volume $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ les termes de perte et de gain seront respectivement $I^{(-)}d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{v}$ et $I^{(+)}d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{v}$

III.5.1 Terme de perte $I^{(-)}$

Considérons l'élément de volume $d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{v}$. La diminution du nombre de particules dans cet élément de volume provient de collisions entre les particules de vitesse $\vec{v}$ et celles ayant une vitesse $\vec{v}_1$ quelconque. Les particules ont, après la collision, les vitesses $\vec{v}'$ .et $\vec{v}_1'$. le nombre de particules par unité de temps qui sont telles que ($d^3r\, d^3v \rightarrow d^3r'\, d^3v'$) est donné par :

$$\left[\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}',\vec{v}_1')d^3v'd^3v_1'\right]\left[f(\vec{r},\vec{v}_1,t)d^3rd^3v_1\right]\left[\left\|\vec{v}-\vec{v}_1\right\| f(\vec{r},\vec{v},t)d^3v\right] \qquad (III-12)$$

- Le premier terme entre crochets représente le nombre de molécules par unité de temps qui subissent une collision de type $(\vec{v},\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}',\vec{v}_1')$ pour un flux incident unité et pour une seule molécule cible.

- Le deuxième terme représente le nombre de particules cibles (ici les particules de vitesse $\vec{v}_1$).

- Le troisième terme représente le flux relatif de particules de vitesse $\vec{v}$ sur les particules de vitesse $\vec{v}_1$.

Nous avons supposé ci-dessus que les particules de vitesse $\vec{v}$ étaient le faisceau incident et que les particules de vitesse $\vec{v}_1$ étaient la cible. Une supposition inverse ne changerait pas le résultat. On obtiendrait en effet :

$$\left[\sigma'(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v}',\vec{v}_1')d^3v'd^3v_1'\right]\left[f(\vec{r},\vec{v},t)d^3rd^3v\right]\left[\left\|\vec{v}-\vec{v}_1\right\| f(\vec{r},\vec{v}_1,t)d^3v_1\right]$$

Le terme de perte est obtenu en intégrant sur toutes les vitesses v', v'_1 et v_1 en respectant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours de la collision :

$$I^{(-)}d^3rd^3v = \int_{v'}\int_{v_1'}\int_{v_1}\left[\sigma'(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v}',\vec{v}_1')d^3v'd^3v_1'\right]\left[f(\vec{r},\vec{v}_1,t)d^3rd^3v_1\right]\left[\left\|\vec{v}-\vec{v}_1\right\| f(\vec{r},\vec{v},t)d^3v\right] \quad (III-13)$$

Nous avons le terme de perte sous la forme $I^{(-)}d^3rd^3v$ car nous considérons l'élément d^3rd^3v de l'espace coordonnées-vitesses. Nous avions fait de même pour déduire l'équation de Boltzmann sans terme de collision.

III.5.2 Terme de gain $I^{(+)}$

Le calcul du terme de gain se fait de manière analogue. On considère l'élément de volume $d^3\mathbf{r}\ d^3\mathbf{v}$ et on calcule le nombre de particules qui entrent, par unité de temps, dans $d^3\mathbf{v}$ après collision. Pour cela, il faut d'abord calculer le nombre de particules par unité de temps qui conduisent, après collision dans $d^3\mathbf{r}$, à une particule ayant une vitesse **v** centrée dans $d\mathbf{v}$. Nous allons pour cela considérer le schéma $(\vec{v}',\vec{v}_1' \to \vec{v},\vec{v}_1)$. Ce nombre, $I^{(+)}d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ est donné par :

$$\left[\sigma'(\vec{v}',\vec{v}_1' \to \vec{v},\vec{v}_1)d^3vd^3v_1\right]\left[f(\vec{r},\vec{v}_1',t)d^3rd^3v_1'\right]\left[\left\|\vec{v}'-\vec{v}_1'\right\| f(\vec{r},\vec{v}',t)d^3v'\right] \quad (III-14)$$

- Le premier terme entre crochet représente le nombre de particules, par unité de temps, par unité de flux incident et pour une particule cible, qui conduisent à la collision de deux particules selon $(\vec{v}',\vec{v}_1' \to \vec{v},\vec{v}_1)$.

- Le deuxième terme correspond au nombre de particules cibles (ici les particules de vitesse $\vec{v}_1^{'}$)

- Le troisième terme correspond au flux incident (ici les projectiles sont les particules de vitesse $\vec{v}^{'}$)

Le terme de gain est obtenu en intégrant sur toutes les vitesses v', v'_1 et v_1 en respectant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours de la collision :

$$I^{(+)}d^3rd^3v = \int_{v_1}\int_{v'}\int_{v_1^{'}}\left[\sigma^{'}(\vec{v}^{'},\vec{v}_1^{'} \to \vec{v},\vec{v}_1)d^3vd^3v_1\right]\left[f(\vec{r},\vec{v}_1^{'},t)d^3rd^3v_1^{'}\right]\left[\left\|\vec{v}^{'}-\vec{v}_1^{'}\right\| f(\vec{r},\vec{v}^{'},t)d^3v^{'}\right] \quad (III-15)$$

III.5.3 Terme total de collisions

Nous avons vu plus haut que l'invariance des lois physiques qui gouvernent la collision conduit à ce que les sections efficaces directes et inverses sont égales. Ceci se traduit dans notre cas par :

$$\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}^{'},\vec{v}_1^{'}) = \sigma^{'}(\vec{v}^{'},\vec{v}_1^{'} \to \vec{v},\vec{v}_1)$$

Les vitesses relatives sont reliées entre elles par la loi de conservation de l'énergie:

$$v_{rel} = v_{rel}^{'}$$

Posons, pour alléger les notations :

$$f = f(\vec{r},\vec{v},t), \qquad f_1 = f(\vec{r},\vec{v}_1,t)$$
$$f^{'} = f(\vec{r},\vec{v}^{'},t), \quad f_1^{'} = f(\vec{r},\vec{v}_1^{'},t)$$

Le terme de collisions devient alors :

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{v'}\int_{v_1'}\int_{v_1} v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})d^3v'd^3v_1^{'}d^3v_1 \qquad (III-16)$$

Finalement, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$Df(\vec{r},\vec{v},t) = \frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \vec{v}.\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F_1}}{m}.\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{v}} = \int_{v'}\int_{v_1'}\int_{v_1} v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})d^3v'd^3v_1^{'}d^3v_1 \qquad (III-17)$$

Le terme de collisions peut être simplifié en faisant intervenir la section efficace différentielle $\sigma(\Omega^{'})$ plutôt que $\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})$.

Pour cela on passe des variables $\left(\vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}}\right)$ aux variables $\left(\vec{V^{'}},\vec{v_{rel}^{'}}\right)$. L'intégrale multiple relative à ces variables devient alors, compte tenu des relations (III-4) :

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{V'}\int_{v_{rel}'}\int_{v_1} v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})d^3V'd^3v_{rel}^{'}d^3v_1$$

Or $$d^3v_{rel}^{'} = v_{rel}^{'2}dv_{rel}^{'}d\Omega^{'}$$

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{\Omega}\int_{V'}\int_{v_{rel}'}\int_{v_1} v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})v_{rel}^{'2}dv_{rel}^{'}d^3V d\Omega' d^3v_1 \qquad (III-18)$$

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{v_1}\int_{\Omega} d\Omega' d^3v_1 \int_{V'}\int_{v_{rel}'} v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)\sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})v_{rel}^{'2}dV^{'}dv_{rel}^{'} \qquad (III-19)$$

Sachant que :

$$\sigma(\Omega^{'}) = \int_{v_{rel}'}\int_{\vec{V'}} \sigma^{'}(\vec{v},\vec{v_1} \to \vec{v^{'}},\vec{v_1^{'}})\ v_{rel}^{'2}dv_{rel}^{'}d^3V^{'}$$

En tenant compte de ceci, voyons comment les termes de collision $I^{(-)}$ et $I^{(-)}$ se transforment :

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{v_1}\int_{\Omega'} \sigma(\Omega^{'})v_{rel}\left(f^{'} f_1^{'} - f\ f_1\right)d\Omega' d^3v_1 \qquad (III-20)$$

Pour $f^{(-)}$ le problème ne se pose pas car f et f_1 dépendent de $\vec{v}$ et $\vec{v_1}$ non de $\vec{V'}$ **et** $\overrightarrow{v'_{rel}}$. La situation pour $f^{(+)}$ est un peu plus complexe car f et f_1 dépendent de $\vec{v'}$ **et** $\vec{v'_1}$. Toutefois, on peut remarquer que f' et f'_1 ne peuvent dépendre explicitement de $\vec{V'}$ car tout mouvement de translation d'ensemble du système ne doit pas en changer ses propriétés. D'autre part, f' et f'_1 ne peuvent pas dépendre explicitement du module de la vitesse relative $\overrightarrow{v'_{rel}}$. En effet, les particules associées sont complètement décorrélées par suite de l'hypothèse de chaos moléculaire.

Ce qui conduit à l'équation de Boltzmann :

$$Df(\vec{r},\vec{v},t) = \frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \vec{v}.\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F_1}}{m}.\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{v}} = \int_{v_1}\int_{\Omega'} \sigma(\Omega')v_{rel}\left(f'\,f'_1 - f\,f_1\right)d\Omega' d^3v_1 \qquad (III-21)$$

L'équation de Boltzmann est une équation *intégro-différentielle non linéaire* que l'on ne peut pas résoudre analytiquement dans le cas général. On peut néanmoins en trouver des solutions numériques approchées mais ces études sont très complexes. L'équation de Boltzmann n'est pas invariante par renversement du temps ce qui signifie qu'elle décrit un processus irréversible. Ceci peut paraître très étonnant car elle est basée sur les équations du mouvement de la mécanique classique qui sont réversibles. Cette irréversibilité a fait le succès de l'équation de Boltzmann mais a aussi posé de nombreux problèmes de compréhension dont tous ne sont pas encore résolus à l'heure actuelle.