

2

Teoria Cinética dos Gases

“Não é desespero, pois o desespero é apenas para aqueles que vêem o fim sem sombras de dúvida. Nós não.”

Galdalf, o Branco

2.1 Definições Gerais

A teoria cinética estuda as propriedades macroscópicas de um grande número de partículas, a partir de suas equações (clássicas) de movimento

A termodinâmica descreve o comportamento de equilíbrio de objetos macroscópicos em termos de conceitos como trabalho, calor e entropia. As leis fenomenológicas da termodinâmica nos dizem como essas quantidades estão relacionadas à medida que um sistema se aproxima de seu equilíbrio. No estudo microscópico, sabemos que esses sistemas são compostos de partículas (átomos, moléculas), cujas interações e dinâmicas são razoavelmente bem compreendidas em termos de teorias mais fundamentais. Se essas descrições microscópicas estiverem completas, devemos ser capazes de explicar o comportamento macroscópico, ou seja, derivar as leis que regem as funções de estado macroscópico em equilíbrio. A teoria cinética tenta atingir esse objetivo. Em particular, tentaremos responder às seguintes questões:

- Como podemos definir “equilíbrio” para um sistema de partículas em movimento?
- Todos os sistemas evoluem naturalmente para um estado de equilíbrio?
- Qual é a evolução temporal de um sistema que não está totalmente em equilíbrio?

O sistema mais simples de estudar, o verdadeiro cavalo de trabalho da termodinâmica, é o gás (quase ideal) diluído. Um volume típico de gás contém cerca de 10^{23} partículas. A teoria cinética tenta deduzir as propriedades

macroscópicas do gás a partir da evolução temporal das coordenadas atômicas individuais. Em qualquer momento t , o microestado de um sistema de N partículas é descrito especificando-se as posições $\vec{q}_i(t)$ e os momentos $\vec{p}_i(t)$ de todas as partículas. O microestado corresponde então a um ponto $(\mu)t$, na fase $6N$ dimensional no espaço de fase $\Gamma = \prod_{i=1}^N \{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$. A evolução temporal deste ponto é governada pelas equações canônicas

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}, \\ \frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \end{cases} \quad (2.1)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema, que descreve a energia total do sistema em termos do conjunto de coordenadas $\mathbf{q} \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ e momentos $\mathbf{p} \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$. As equações de movimento microscópicas possuem simetria temporal reversa - o que significa dizer que se todos os momentos forem repentinamente invertidos, $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, ao atingir $t = 0$ as partículas terão feito sua trajetória, ou seja, $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t)$. Disto segue a invariância de \mathcal{H} sobre a transformação $T(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q})$.

Conforme a termodinâmica, o macroestado M de um gás ideal em equilíbrio é descrito por um pequeno número de funções de estado, como E , T , P e N . O espaço dos macroestados é consideravelmente menor do que o espaço de fase medido pelos microestados. Portanto, deve haver um número muito grande de microestados μ correspondendo ao mesmo macroestado M . Essa correspondência de muitos para um sugere a introdução de um conjunto estatístico de microestados. Considere N cópias de um macroestado particular, cada uma descrita por um ponto representativo diferente $\mu_n(t)$, no espaço de fase Γ . Seja $d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ o número de pontos representativos em um volume infinitesimal $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i$ em torno do ponto (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . A densidade do espaço de fase é então definida como

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)d\Gamma = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\mathcal{N}} \quad (2.2)$$

Como $\int d\Gamma \rho = 1$, e ρ é uma função probabilidade de densidades no espaço de fase. Para calcular os valores macroscópicos para várias funções $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, devemos usar as médias de ensemble

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (2.3)$$

Quando o microestado μ é conhecido exatamente, o sistema é considerado um estado puro. Por outro lado, quando nosso conhecimento do sistema é probabilístico, no sentido de ser retirado de um conjunto com densidade $\rho(\Gamma)$, diz-se que pertence a um estado misto. É difícil descrever o equilíbrio no contexto de um estado puro, uma vez que $\mu(t)$ está constantemente mudando no tempo de acordo com as eqs. [2.1]. O equilíbrio é mais convenientemente descrito para estados mistos examinando a evolução no tempo da densidade do espaço de fase $\rho(t)$, que é governada pela equação de Liouville.

2.2 Teorema de Liouville

A densidade do espaço de fase $\rho(\Gamma, t)$ se comporta como a densidade de um fluido incompressível. **Prova:** Considere a evolução de $d\mathcal{N}$ estados puros em um volume infinitesimal $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i^3 d^3\vec{q}_i^3$ em torno do ponto (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . De acordo com as equações canônicas [2.1], após um intervalo de tempo δt esses estados terão se movido para as vizinhanças de outro ponto $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$, onde

$$q'_\alpha = q_\alpha + \dot{q}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad p'_\alpha = p_\alpha + \dot{p}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.4)$$

Nas expressões acima, q_α e p_α se referem a qualquer uma das $6N$ coordenadas e momentos, e \dot{q}_α e \dot{p}_α são suas velocidades correspondentes. O elemento original de volume $d\Gamma$ possui o formato de um hipercubo de lados dp_α e dq_α . No intervalo δt ele se deforma, tal que a projeção lateral dos novos elementos de volume são dados por

$$\begin{cases} dq'_\alpha = dq_\alpha + \frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} dq_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2); \\ dp'_\alpha = dp_\alpha + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} dp_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \end{cases} \quad (2.5)$$

Até a ordem de δt^2 , o novo elemento de volume $d\Gamma' = \prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i^3 d^3\vec{q}_i^3$. Assim, das equações acima, segue que

$$dq'_\alpha \cdot dp'_\alpha = dq_\alpha \cdot dp_\alpha \left[1 + \left(\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} \right) \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \right] \quad (2.6)$$

Mas, uma vez que a evolução do tempo de coordenadas e momentos são regidos pelas equações canônicas [2.1],

$$\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha}, \quad e \quad \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \right) = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} \quad (2.7)$$

Assim, a área projetada na eq. [2.6] permanece inalterada para qualquer par de coordenadas e, portanto, o elemento de volume não é afetado, $d\Gamma' = d\Gamma$. Todos os estados puros $d\mathcal{N}$, originalmente na vizinhança de (\mathbf{p}, \mathbf{q}) são transportados para a vizinhança de $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$, mas ocupam exatamente o mesmo volume. A razão $d\mathcal{N}/d\Gamma$ permanece inalterada e ρ se comporta como a densidade de um fluido incompressível.

A condição para a incompressibilidade $\rho(\mathbf{p}', \mathbf{q}', t + \delta t) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t + \delta t)$, pode ser reescrita como

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial t} \right) = 0. \quad (2.8)$$

Lembrem que derivada parcial refere-se a variações em ρ em uma localização particular do espaço de fase, enquanto que a derivada total segue a

evolução de um volume de fluido conforme este se move no espaço de fase. Substituindo [2.5] em [2.9]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) = -\{\rho, \mathcal{H}\}, \quad (2.9)$$

onde introduzimos o parênteses de Poisson para duas funções no espaço de fase como

$$\{A, B\} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial A}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial q_{\alpha}} \right) = -\{B, A\}. \quad (2.10)$$

1. Sob a ação de uma reversão temporal, $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$, o parêntese de Poisson $\{\rho, \mathcal{H}\}$ muda de sinal, e a eq. [2.9] leva a densidade reverter sua própria evolução, ou seja, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \rho(-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$
2. A evolução da média de ensemble [2.3] pode ser obtida usando a eq. [2.9],

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} &= \int \frac{\partial \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial t} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

As derivadas parciais de ρ na equação acima podem ser removidas usando o método de integração por partes, ou seja, $\int f f' = -\int \rho f'$ uma vez que ρ desaparece nos limites das integrações, levando a

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} &= - \sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \rho \left(\frac{\partial \mathcal{O}}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha} \partial q_{\alpha}} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha} \partial p_{\alpha}} \right) \\ &= - \int d\Gamma \rho \{\mathcal{H}, \mathcal{O}\} = \langle \{\mathcal{H}, \mathcal{O}\} \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

3. Se as componentes do ensemble correspondem a um estado macroscópico de equilíbrio, as médias de ensemble devem ser independentes do tempo. Isso pode ser alcançado por uma densidade estacionária, $\partial \rho_{eq} / \partial t = 0$, ou seja, exigindo

$$\{\rho_{eq}, \mathcal{H}\} = 0. \quad (2.13)$$

Uma possível solução para a equação acima é ρ_{eq} ser uma função de \mathcal{H} , ou seja, $\rho_{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$. É então fácil verificar que $\{\rho(\mathcal{H}), \mathcal{H}\} = \rho'(\mathcal{H})\{\mathcal{H}, \mathcal{H}\}$. Esta solução implica que o valor de ρ é constante em superfícies de energia constante \mathcal{H} , no espaço de fase. Esta é de fato a suposição básica da mecânica estatística. Por exemplo, no conjunto microcanônico, a energia total E de um sistema isolado é

especificada. Todos os membros do conjunto devem então estar localizados na superfície $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$ no espaço de fase. A eq. [2.5] implica que uma densidade uniforme de pontos nesta superfície é estacionária no tempo. O pressuposto da mecânica estatística é que o macroestado é de fato representado por essa densidade uniforme de microestados. Isso é equivalente a substituir a medida objetiva de probabilidade na eq. [2.2] por uma subjetiva.

Podem existir outras quantidades conservadas associadas com o Hamiltoniano que satisfazem $\{L_n, \mathcal{H}\} = 0$. Na presença de tais quantidades, uma densidade estacionária existirá para qualquer função na forma $\rho_{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), L_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}), L_2(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \dots)$. Claramente, o valor de L_n não varia durante a evolução do sistema pois

$$\begin{aligned} \frac{dL_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt} &= \frac{L_n(\mathbf{p}(t + \delta t), \mathbf{q}(t + \delta t)) - L_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial t} \right) \\ &= - \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right) = \{L_n, \mathcal{H}\} = 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Portanto, a dependência funcional de ρ_{eq} com essas quantidades indica apenas que todos os estados acessíveis, ou seja, aqueles que podem ser conectados sem violar qualquer lei de conservação, são igualmente prováveis.

4. O postulado acima para ρ_{eq} responde à primeira questão colocada no início deste capítulo. No entanto, para responder à segunda questão, e para justificar o pressuposto básico da mecânica estatística, precisamos mostrar que as densidades não estacionárias convergem para a solução estacionária ρ_{eq} . Isso contradiz a simetria de reversão de tempo observada em (1) acima: Para qualquer solução $\rho(t)$ convergindo para ρ_{eq} , há uma solução reversa de tempo que diverge dela. O melhor que se pode esperar é mostrar que as soluções $\rho(t)$ estão na vizinhança de ρ_{eq} na maioria das vezes, de modo que as médias de tempo são dominadas pela solução estacionária. Isso nos leva ao problema da ergodicidade, que é se é justificável substituir as médias de tempo por médias de ensemble. Ao medir as propriedades de qualquer sistema, lidamos com apenas um representante do conjunto de equilíbrio. No entanto, a maioria das propriedades macroscópicas não tem valores instantâneos e requerem alguma forma de cálculo da média. Por exemplo, a pressão P exercida por um gás resulta do impacto de partículas nas paredes do recipiente. O número e os momentos dessas partículas variam em diferentes momentos e locais. A pressão medida reflete uma média ao longo

de muitos tempos microscópicos característicos. Se, ao longo dessa escala de tempo, o ponto representativo do sistema se mover e amostrar uniformemente os pontos acessíveis no espaço de fase, podemos substituir a média de tempo pela média do ensemble. Para alguns sistemas, é possível provar um teorema ergódico, que afirma que o ponto representativo chega arbitrariamente perto de todos os pontos acessíveis no espaço de fase após um tempo suficientemente longo. No entanto, a prova geralmente funciona para intervalos de tempo que crescem exponencialmente com o número de partículas N e, portanto, excedem de longe qualquer escala de tempo razoável sobre a qual a pressão de um gás é normalmente medida. Como tal, as provas do teorema ergódico têm até agora pouco a ver com a realidade do equilíbrio macroscópico.

2.3 A Hierarquia Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon

A densidade total do espaço de fase contém muito mais informações do que o necessário para a descrição das propriedades de equilíbrio. Por exemplo, o conhecimento da distribuição de uma partícula é suficiente para calcular a pressão de um gás. A densidade de uma partícula se refere ao valor esperado de encontrar qualquer uma das N partículas na posição \vec{q} , com momento \vec{p} , no tempo t , que é calculado a partir da densidade total ρ

$$\begin{aligned} f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) &= \left\langle \sum_{i=1}^3 \delta^3(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta^3(\vec{q} - \vec{q}_i) \right\rangle \\ &= N \int \prod_{i=2}^N d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i \rho(\vec{p}_1 = \vec{p}, \vec{q}_1 = \vec{q}, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para obter a segunda identidade acima, usamos o primeiro par de funções delta para realizar um conjunto de integrais e, em seguida, assumimos que a densidade é simétrica em relação à permutação das partículas. Da mesma forma, uma densidade de duas partículas pode ser calculada a partir de

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) = N(N-1) \int \prod_{i=3}^N dV_i \rho(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_N, t). \quad (2.16)$$

onde $dV_i d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i$ é a contribuição da partícula i para o volume do espaço de fase. A densidade geral s -ésima partícula é definida por

$$f_s(\vec{p}_1, \dots, \vec{q}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s(\vec{p}_1, \dots, \vec{q}_s, t). \quad (2.17)$$

2.3. A HIERARQUIA BOGOLIUBOV-BORN-GREEN-KIRKWOOD-YVON29

onde ρ_s é uma função de distribuição de probabilidades (PDF) incondicional padrão para as coordenadas das partícula s , e $\rho_N \equiv \rho$. Enquanto ρ_s é devidamente normalizado para a unidade quando integrado sobre todas as suas variáveis, a densidade da partícula s tem uma normalização de $\frac{N!}{(N-s)!}$. Devemos usar as duas quantidades indistintamente.

A evolução das densidades de poucos corpos é governada pela hierarquia de equações BBGKY, atribuída a Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon. O hamiltoniano (não trivial) mais simples estudado na teoria cinética é

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=1}^N \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j). \quad (2.18)$$

Este Hamiltoniano é uma descrição adequada de um gás pouco interagente. Além da energia cinética clássica das partículas de massa m , contém um potencial externo U , e uma interação de dois corpos \mathcal{V} , entre as partículas. Em princípio, as interações de três e mais corpos também devem ser incluídas para uma descrição realista, mas não são muito importantes no limite do gás diluído (quase ideal).

Para obter a evolução temporal de f_s , é conveniente dividir o hamiltoniano em

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{N-s} + \mathcal{H}', \quad (2.19)$$

once \mathcal{H}_s e \mathcal{H}_{N-s} incluem somente interações entre grupos de partículas,

$$\mathcal{H}_s = \sum_{n=1}^s \left[\frac{\vec{p}_n^2}{2m} \right] + \frac{1}{2} \sum_{(n,m)=1}^s \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_m) \quad (2.20)$$

$$\mathcal{H}_{N-s} = \sum_{i=s+1}^{N-s} \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right] + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)=s+1}^s \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j).$$

enquanto que as interações interpartículas estão contidas em

$$\mathcal{H}' = \sum_{n=1}^s \sum_{i=s+1}^{N-s} (\vec{q}_i - \vec{q}_n) \quad (2.21)$$

A evolução temporal é obtida usando [2.17]

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \rho, \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{N-s} + \mathcal{H}' \}. \quad (2.22)$$

Como os parentêses de Poisson são comutativos, podemos calcular cada integral separadamente. Também, como as primeiras s coordenadas não são integradas, a ordem das integrações e diferenciações para o parêntese de Poisson podem ser invertidas. Assim

$$\int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \rho, \mathcal{H}_s \} = \left\{ \left(\int \prod_{i=s+1}^N dV_i \right), \rho, \mathcal{H}_s \right\} = \{ \rho_s, \mathcal{H}_s \}, \quad (2.23)$$

e

$$\begin{aligned}
& - \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{\rho, \mathcal{H}_{N-s}\} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_{N-s}}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}_{N-s}}{\partial \vec{p}_j} \right] \\
& = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_j} + \frac{1}{2} \sum_{k=s+1}^N \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_j - \vec{q}_k)}{\partial \vec{q}_j} \right) - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\vec{p}_j}{m} \right] = 0.
\end{aligned} \tag{2.24}$$

onde usamos a eq. [2.20] e integramos por partes: o termo multiplicando $\partial \rho / \partial \vec{p}_j$ não possui dependência com \vec{p}_j , enquanto que \vec{p}_j / m não depende de \vec{q}_j . A terceira integral fica

$$\begin{aligned}
& \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{\rho, \mathcal{H}'\} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial \rho}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial \vec{p}_j} \right] \\
& = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \left[\sum_{n=1}^s \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_n} \cdot \left(\sum_{j=s+1}^N \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_j)}{\partial \vec{q}_n} \right) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_j} \cdot \left(\sum_{n=1}^s \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_j - \vec{q}_n)}{\partial \vec{q}_j} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.25}$$

onde a soma de todas as partículas foi subdividida nos dois grupos: observe que \mathcal{H} na eq. [2.21] não depende dos momentos. A integração por partes mostra que o segundo termo na expressão acima é zero. O primeiro termo envolve a soma de $(N-s)$, expressões que são iguais por simetria e simplifica para

$$\begin{aligned}
& (N-s) \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{n=1}^s \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}_n} \cdot \left(\sum_{n=1}^s \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \right) \\
& = (N-s) \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_n} \left[\int \prod_{i=s+2}^N dV_i \rho \right],
\end{aligned} \tag{2.26}$$

onde a quantidade entre colchetes é ρ_{s+1} . Assim, juntando os resultados

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} - \{\rho_s, \mathcal{H}_s\} = (N-s) \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial \vec{p}_n}, \tag{2.27}$$

ou, em termos das densidades f_s ,

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{f_s, \mathcal{H}_s\} = (N-s) \int dV_{s+1} \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial \vec{p}_n}. \tag{2.28}$$

Na ausência de interações com outras partículas, a densidade ρ_s para um grupo de partículas s evolui como a densidade de um fluido incompressível (conforme exigido pelo teorema de Liouville) e é descrita pelos termos de fluxo no lado esquerdo da eq. [2.27]. No entanto, por causa das interações com as $N-s$ partículas restantes, o fluxo é modificado pelos termos de

colisão no lado direito. A integral de colisão é a soma dos termos correspondentes a uma colisão potencial de qualquer uma das partículas no grupo de s , com qualquer uma das partículas $N - s$ restantes. Para descrever a probabilidade de encontrar a partícula adicional que colide com um membro desse grupo, o resultado deve depender da PDF conjunta de $s + 1$ partículas descritas por $\rho_s + 1$. Isso resulta em uma hierarquia de equações na qual $\partial\rho_1/\partial t$ depende de ρ_2 , $\partial\rho_2/\partial t$ depende de ρ_3 , etc., que é pelo menos tão complicada quanto a equação original para a densidade total do espaço de fase. Para prosseguir, uma aproximação fisicamente motivada para encerrar a hierarquia é necessária.

2.4 A Equação de Boltzmann

Para estimar a importância relativa dos diferentes termos que aparecem nas eqs. [2.28], vamos examinar as duas primeiras equações na hierarquia,

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right] f_1 = \int dV_2 \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \vec{p}_1}, \quad (2.29)$$

e

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 = \int dV_3 \left[\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)}{\partial \vec{q}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right] f_3 \quad (2.30)$$

Note que os dois termos de corrente na eq. [2.30] foram combinados usando $\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)/\partial \vec{q}_1 = -\partial \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)/\partial \vec{q}_2$, que é válida para um potencial simétrico, tal que $\mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) = \mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)$.

Todos os termos entre colchetes nas equações acima têm dimensões de inverso de tempo e estimamos suas magnitudes relativas por análise dimensional, usando velocidades e escalas de comprimento típicas. A velocidade típica de uma partícula de gás à temperatura ambiente é $v \approx 10^2 m s^{-1}$. Para termos envolvendo o potencial externo U , ou o potencial interatômico \mathcal{V} , uma escala de comprimento apropriada pode ser extraída da faixa de variações do potencial.

- Os termos proporcionais a

$$\frac{1}{\tau_U} \sim \frac{\partial U}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}},$$

envolvem variações espaciais do potencial externo $U(\vec{q})$, que ocorrem ao longo de distâncias macroscópicas L . Devemos nos referir ao tempo associado τ_U , como uma escala de tempo extrínseca, pois pode ser arbitrariamente longo pelo aumento do tamanho do sistema. Para um valor típico de $L \approx 10^{-3} m$, obtemos $\tau_U \approx L/v \approx 10^{-5} s$.

- Dos termos que envolvem o potencial interatômico \mathcal{V} , podemos extrair duas escalas de tempo adicionais, que são intrínsecas ao gás em estudo. Em particular, a duração da colisão

$$\frac{1}{\tau_c} \sim \frac{\partial}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}},$$

é o tempo típico durante o qual duas partículas estão dentro de uma separação efetiva d de sua interação. Para interações de curto alcance (incluindo van der Waals e Lenard-Jones, apesar de suas caudas que decaem com leis de potência), $d \approx 10^{-10}m$ é da ordem de um tamanho atômico típico, resultando em $\tau_c \approx 10^{-12}s$. Geralmente, essa é a escala de tempo mais curta do problema. A análise é um pouco mais complicada para interações de longo alcance, como o gás Coulomb em um plasma ou interações em sistemas biológicos carregados. Para um plasma neutro, o comprimento de blindagem de Debye λ substitui d na equação acima, conforme será discutido nos problemas.

- Existem também os termos de colisão do lado direito da eqs. [2.28], que dependem de f_{s+1} e levam a uma escala de tempo inversa

$$\frac{1}{\tau_\times} \sim \int dV \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \frac{f_{s+1}}{f_s} \sim \int dV \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} N \frac{\rho_{s+1}}{\rho_s}.$$

As integrais são apenas diferentes de zero sobre o volume do potencial interpartícula d^3 . O termo $\frac{f_{s+1}}{f_s}$ está relacionado à probabilidade de encontrar outra partícula por unidade de volume, que é aproximadamente a densidade de partícula $n = N/V \approx 10^{26} m^{-3}$. Assim, obtemos o tempo livre médio

$$\tau_\times \approx \frac{\tau_c}{nd^3} \approx \frac{1}{nvd^2}, \quad (2.31)$$

que é a distância típica que uma partícula viaja entre as colisões. Para interações de curto alcance, $\tau_\times \approx 10^{-8}s$ é muito mais longo do que τ_c , e os termos de colisão no lado direito das eqs. [2.28] são menores por um fator de $nd^3 \approx (10^{26}m^{-3})(10^{-10}m)^3 \approx 10^{-4}$.

A equação de Boltzmann é obtida para interações de curto alcance no regime diluído, explorando o fato que $\tau_c/\tau_\times nd^3 \ll 1$. Por outro lado, para interações de longo alcance, tais que $nd^3 \gg 1$, a equação de Vlasov é obtida descartando os termos de colisão no lado esquerdo. A partir da discussão acima, é aparente que a eq. [2.29] é diferente do resto da hierarquia: é a única em que os termos de colisão estão ausentes do lado esquerdo. Para todas as outras equações, o lado direito é menor por um fator de nd^3 , enquanto na eq. [2.29] ele pode de fato dominar o lado esquerdo. Assim, um possível esquema de aproximação é truncar as equações após as duas primeiras, definindo o lado direito da eq. [2.30] como zero.

Definir o lado direito da equação para f_2 em zero implica que a densidade de dois corpos evolui como em um sistema de duas partículas isolado. Os processos mecânicos relativamente simples que governam essa evolução resultam em termos de fluxo para f_2 que são proporcionais a τ_U^1 e τ_c^1 . Os dois conjuntos de termos podem ser tratados mais ou menos independentemente: o primeiro descreve a evolução do centro de massa das duas partículas, enquanto o último governa a dependência das coordenadas relativas.

A densidade f_2 é proporcional à PDF conjunta ρ_2 para encontrar uma partícula em (\vec{p}_1, \vec{q}_1) e outra em (\vec{p}_2, \vec{q}_2) no mesmo instante t . É razoável esperar que a distâncias muito maiores do que o alcance do potencial \mathcal{V} as partículas sejam independentes, ou seja,

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) \rightarrow \rho_1(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t)\rho_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) \quad \text{ou} \\ f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t) \rightarrow f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_2, t)f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) \quad \text{para } |\vec{q}_2 - \vec{q}_1| \gg d. \end{array} \right. \quad (2.32)$$

A afirmação acima deve ser verdadeira mesmo para situações fora de equilíbrio. Por exemplo, imagine que as partículas de gás em uma câmara repentinamente invadam um volume vazio após a remoção de uma barreira. A densidade f_1 sofrerá uma evolução complicada, e seu tempo de relaxamento será pelo menos comparável a τ_U . A densidade de duas partículas, f_2 , também atingirá seu valor final em um intervalo de tempo comparável. No entanto, espera-se que ele relaxe para uma forma semelhante à eq. [2.32] em um tempo muito mais curto, da ordem de τ_c .

Para o termo de colisão no lado direito da eq. [2.29] na verdade precisamos da dependência exata de f_2 nas coordenadas relativas e nos momentos em intervalos comparáveis a d . Em intervalos de tempo mais longos do que τ_c (mas possivelmente mais curtos do que τ_U), o comportamento em "estado estacionário" de f_2 em pequenas distâncias relativas é obtido ao igualar os maiores termos de escoamento na eq. [2.30], ou seja,

$$\left[\frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_2} - \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) \right] f_2 = 0. \quad (2.33)$$

Esperamos que $f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ tenha pequenas flutuações em torno da coordenada do centro de massa $\vec{Q} = (\vec{q}_1 + \vec{q}_2)/2$ e grandes variações em relação à coordenada relativa $\vec{q} = (\vec{q}_2 - \vec{q}_1)$. Logo, $\frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}} \gg \frac{\partial f_2}{\partial \vec{Q}}$, e podemos considerar $\frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}_2} \sim -\frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}_1} \sim \frac{\partial f_2}{\partial \vec{q}}$. Com isto,

$$\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2 = - \left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} f_2 \right) \quad (2.34)$$

A equação acima fornece uma expressão matemática exata de como f_2 é restringido ao longo das trajetórias que descrevem a colisão das duas partículas.

Agora, podemos escrever o termo de colisão da eq. [2.29] pode agora ser escrita como

$$\begin{aligned} \left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{colisão}} &= \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{q}_2 \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{\partial \vec{q}_1} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) f_2 \\ &\sim \int d_s^3 d^3\vec{q}_2 \left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{m} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}} f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, t). \end{aligned} \quad (2.35)$$

A primeira identidade é obtida da eq. [2.29], observando que o termo adicionado proporcional a $\partial f_2 \partial \vec{p}_2$ é uma derivada completa e se integra a zero, enquanto a segunda igualdade segue da eq. [2.35], após a mudança de variáveis para $\vec{q} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1$. (Uma vez que depende do estabelecimento do "estado estacionário" nas coordenadas relativas, esta aproximação é válida, desde que examinemos os eventos no tempo com uma resolução maior do que τ_c .)

O integrando na eq. [2.35] é uma derivada de f_2 em relação a \vec{q} ao longo da direção do momento relativo $\vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1$ das partículas em colisão. Para realizar essa integração, introduzimos um sistema de coordenadas conveniente para \vec{q} , guiado pelo formalismo usado para descrever o espalhamento de partículas. Naturalmente, escolhemos um eixo para ser paralelo a \vec{p} , com a coordenada correspondente a que é negativa antes da colisão e positiva depois. As outras duas coordenadas de \vec{q} são representadas por um vetor de impacto \vec{b} que é $\vec{0}$ para uma colisão frontal ($[\vec{p}_1 \vec{p}_2] || [\vec{q}_1 \vec{q}_2]$). Agora podemos integrar sobre a e obter

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{colisão}} = \int d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [(f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, +; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t))], \quad (2.36)$$

onde $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = |\vec{p}_1 - \vec{p}_2|/m$ é a velocidade relativa das duas partículas, com $(\vec{b}, -)$ e $(\vec{b}, +)$ sendo as coordenadas relativas antes e depois da colisão. Note que $d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ é o fluxo de partículas que colide no elemento de área $d^2\vec{b}$.

A priori, a integração sobre a é de $-\infty$ a $+\infty$, mas como as variações de f_2 são significativos apenas no intervalo de interação d , podemos avaliar as quantidades acima em separações de alguns d do ponto de colisão. Este é uma boa premissa que permite avaliarmos f_2 longe das colisões, mas em separações pequenas o suficiente para que pode ignorar a diferença entre \vec{q}_1 e \vec{q}_2 . Isso equivale a uma aproximação *coarse-grained* no espaço que elimina variações em escalas mais finas do que d . Com essas ressalvas, é tentador fechar a equação para f_1 assumindo que as partículas não estão correlacionadas na eq. [2.32]. É claro que algum cuidado é necessário, pois uma substituição ingênua dá zero! A observação principal é que as densidades f_2 para situações correspondentes a antes e depois da colisão devem ser tratado de forma diferente. Por exemplo, logo após a abertura de uma portinhola separando dois containers, um cheio de gás e outro vazio,

os momentos das partículas de gás provavelmente não apontarão para a portinhola. As colisões tendem a randomizar os momentos, produzindo uma distribuição mais isotrópica. No entanto, as densidades f_2 antes e depois da colisão estão relacionadas pela corrente de partículas, implicando que $f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, =; t) = f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t)$, onde \vec{p}_1' e \vec{p}_2' são os momentos cuja colisão em um vetor de impacto \vec{b} resulta na produção de partículas de saída com momentos \vec{p}_1 e \vec{p}_2 . Eles podem ser obtidos usando a simetria de reversão de tempo, integrando as equações de movimento para partículas colidindo com momentos $-\vec{p}_1$ e $-\vec{p}_2$. Em termos destes momentos, podemos escrever

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{colisão}} = \int d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [(f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t))], \quad (2.37)$$

Às vezes é mais conveniente descrever o espalhamento de duas partículas em termos dos momentos relativos $\vec{p} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$ e $\vec{p}' = \vec{p}_1' - \vec{p}_2'$, antes e depois da colisão. Para um dado \vec{b} , o momento inicial \vec{p} é deterministicamente transformado no momento final \vec{p}' . Para encontrar a forma funcional $\vec{p}'(Z\vec{p}, \vec{b})$, deve-se integrar as equações de movimento. No entanto, é possível fazer algumas declarações gerais com base nas leis de conservação: Em colisões elásticas, a magnitude de \vec{p} é preservada, e ele simplesmente gira para uma direção final indicado pelos ângulos $(\theta, \phi) \equiv \hat{\Omega}(\vec{b})$ (um vetor unitário) em coordenadas esféricas. Como a correspondência entre \vec{b} e o ângulo sólido Ω é direta podemos fazer a mudança de variável

$$\left. \frac{df_1}{dt} \right|_{\text{colisão}} = \int d^3\vec{p}_2 d^2\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [(f_2(\vec{p}_1', \vec{q}_1, \vec{p}_2', \vec{b}, -; t) - f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t))]. \quad (2.38)$$

O Jacobiano desta transformação, $|d\sigma d\Omega|$, tem dimensões de área e é conhecido como a seção transversal diferencial. É igual à área apresentada a um feixe de entrada que espalha-se no ângulo sólido Ω . Os momentos de saída \vec{p}_1' e \vec{p}_2' na eq. [2.38] são agora obtidos a partir das duas condições $\vec{p}_1' + \vec{p}_2' = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ (conservação do momento), e $\vec{p}_1' - \vec{p}_2' = |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b})$ (conservação de energia),

$$\begin{cases} \vec{p}_1' = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b}))/2, \\ \vec{p}_2' = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - |\vec{p}_1 - \vec{p}_2| \hat{\Omega}(\vec{b}))/2; \end{cases} \quad (2.39)$$

Para o espalhamento de duas esferas duras de diâmetro D , é fácil mostrar que o ângulo de espalhamento está relacionado ao parâmetro de impacto b por $\cos(\theta/2) = b/D$ para todo ϕ . A seção transversal diferencial é então obtida a partir de

$$d^2\sigma = b db d\phi = D \cos \frac{\theta}{2} D \sin \frac{\theta}{2} \frac{d\theta}{2} d\phi = \frac{D^2}{4} \sin \theta d\theta d\phi = \frac{D^2}{4} d^2\Omega,$$

onde usamos que o ângulo sólido em três dimensões é $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$. Integrando sobre todos os ângulos leva à seção de choque total $\sigma = \pi D^2$, o que é evidentemente correto. A seção de choque diferencial para esferas duras é independente de θ e $|\vec{P}|$ - ao contrário de potenciais moles. Por exemplo, para o potencial de Coulomb,

$$\left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| = \left(\frac{me^2}{2|\vec{P}|^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2,$$

onde achamos a dependência em $|\vec{P}|$ pela distância de menor aproximação, $|\vec{P}|^2/m = e^2/b \approx 0$.

Assim, podemos obter a Equação de Boltzmann da eq. [2.38] com a substituição

$$f_2(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{b}, -; t) = f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) \cdot f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1, t). \quad (2.40)$$

conhecida como *suposição do caos molecular*. Observe que, mesmo que se comece com uma distribuição de probabilidade inicial não correlacionada para partículas, não há garantia de que as correlações não sejam geradas como resultado de colisões. O resultado final é a forma fechada para a equação para f_1

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right] f_1 = - \int d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1, t) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1, t) - f_1(\vec{p}_1', \vec{q}_1, t) f_1(\vec{p}_2', \vec{q}_1, t)]. \quad (2.41)$$

Dada a complexidade da "derivação" da equação de Boltzmann, é apropriado fornecer uma explicação heurística para [tentar] compreendê-la. Os termos de corrente no lado esquerdo do equação descreve o movimento de uma única partícula no potencial externo U . A colisão, termos do lado direito, têm uma interpretação física simples: A probabilidade de encontrar uma partícula de momento \vec{p}_1 em \vec{q}_1 é repentinamente alterado se sofrer uma colisão com outra partícula de momento \vec{p}_2 . A probabilidade de tal colisão é o produto de fatores cinemáticos descritos pela seção transversal diferencial $|d\sigma/d\Omega|$, o 'fluxo' incidente de partículas proporcionais a $|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$, e a probabilidade conjunta de encontrar as duas partículas, aproximado por $f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)$. O primeiro termo no lado direito da eq. [2.41] subtrai esta probabilidade e integra todos os momentos possíveis e ângulos sólidos que descrevem o colisão. O segundo termo representa uma adição à probabilidade que resulta da processo inverso: uma partícula pode aparecer repentinamente com coordenadas (\vec{p}_1, \vec{q}_1) como resultado de uma colisão entre duas partículas inicialmente com momentos \vec{p}_1' e \vec{p}_2' . A seção transversal e os momentos (\vec{p}_1', \vec{p}_2') podem ter uma dependência complicada com (\vec{p}_1, \vec{p}_2) e Ω , determinado pela forma específica do potencial \mathcal{V} . Notavelmente, várias propriedades de equilíbrio do gás são bastante independentes deste potencial.

2.5 O Teorema-H de Boltzmann e Irreversibilidade

"Átomos? Você por acaso já viu um?"

Ernst Mach

[um dos maiores opositores à Teoria Cinética de Boltzmann]

A segunda questão colocada no início deste capítulo foi se um conjunto de partículas evolui naturalmente para um estado de equilíbrio. Embora seja possível obter soluções de estado estacionário para a densidade do espaço de fase completa ρ_N , por causa da simetria de inversão do tempo, essas soluções não são atratores de densidades genéricas de não equilíbrio. Será que a PDF incondicional de uma partícula ρ_1 sofre do mesmo problema? Enquanto a densidade exata ρ_1 deve necessariamente refletir esta propriedade de ρ_N , o teorema H prova que um ρ_1 aproximado, governado pela equação de Boltzmann, de fato se aproxima de forma não reversível similar a de equilíbrio. Este teorema afirma que:

Se $f_1(\vec{p}, \vec{q}, t)$ satisfaz a Equação de Boltzmann, então $dH/dt \leq 0$, onde

$$H(t) = \int d^3\vec{p}d^3\vec{q}f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f_1(\vec{p}, \vec{q}, t). \quad (2.42)$$

A função $H(t)$ está relacionada com a quantidade de informação no PDF de uma única partícula. A não ser por uma contante, a informação contida em $\rho_1 = f_1/N$ é dada por $I[\rho_1] = \langle \ln \rho_1 \rangle$, que é claramente similar à $H(t)$.

Prova: A derivada temporal de H é

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\vec{p}d^3\vec{q} \frac{\partial f_1}{\partial t} \ln(f_1 + 1) = \int d^3\vec{p}d^3\vec{q} \ln f_1 \frac{\partial f_1}{\partial t}, \quad (2.43)$$

onde usamos que $\int dV_1 f_1 = N \int d\Gamma \rho = N$ é independente do tempo. Usando a eq. [2.41] obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int d^3\vec{p}d^3\vec{q} \ln f_1 \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_1} \right) \\ &- \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 d^3\vec{p}_2 d^2\sigma |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1) - f_1(\vec{p}'_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}'_2, \vec{q}_1)]_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1), \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde devemos usar indistintamente $d^2\sigma$, $d^2\vec{b}$, ou $d^2\Omega|d\sigma/d\Omega|$ para a seção de choque diferencial. Os termos de corrente na expressão acima são zero, conforme mostrado por meio de sucessivas integrações por partes

$$\int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 \ln f_1 \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = - \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 f_1 \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} \cdot \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1}$$

$$= \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 f_1 \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_1} = 0,$$

e

$$\int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 \ln f_1 \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_1} = - \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 f_1 \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{q}_1} = \int d^3\vec{p}_1 d^3\vec{q}_1 f_1 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \frac{\vec{p}_1}{m} = 0.$$

O termo de colisão em [2.44] envolve integrações sobre as variáveis arbitrárias \vec{p}_1 e \vec{p}_2 . Desta forma, os índices (1) e (2) podem ser trocados sem alterar o resultado da integral. Assim,

$$-\frac{1}{2} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) - f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')] \ln(f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)), \quad (2.45)$$

onde os argumentos \vec{q} e t de f_1 foram suprimidos por simplicidade. Nós agora gostaríamos para alterar as variáveis de integrações das coordenadas que descrevem os iniciadores da colisão, $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$, para aqueles de seus produtos, $(\vec{p}_1', \vec{p}_2', \vec{b}')$. O funcional explícito formas que descrevem esta transformação são complicadas por causa da dependência do ângulo sólido $\hat{\Omega}$ de \vec{b} e $|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|$ na eq. [2.39]. No entanto, estamos certos de que o Jacobiano da transformação é unitário por causa da simetria de reversão do tempo; já que para cada colisão há um inverso obtido pela reversão dos momentos dos produtos. Em termos das novas coordenadas

$$-\frac{1}{2} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p}_1' d^3\vec{p}_2' d^2\vec{b}' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) - f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')] \ln(f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2)). \quad (2.46)$$

Devemos agora considerar (\vec{p}_1, \vec{p}_2) na equação acima, como funções da integração variáveis $(\vec{p}_1', \vec{p}_2', \vec{b}')$ como na eq. [2.39]. Conforme observado anteriormente, $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = |\vec{v}_1' - \vec{v}_2'|$ para qualquer colisão elástica, e podemos usar essas quantidades de forma intercambiável. Por fim, renomeamos as variáveis de integração fictícias de forma que os primos sejam removidos. Observando que o funcional dependência de $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{b})$ em $(\vec{p}_1', \vec{p}_2', \vec{b}')$ é exatamente o mesmo que seu inverso, obtemos

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2') - f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) \ln f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')]. \quad (2.47)$$

Tomando a média das equações [2.45] e [2.47],

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & -\frac{1}{2} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 d^2\vec{b} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| [f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) - \\ & f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')] [\ln f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) - \ln f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')]. \end{aligned} \quad (2.48)$$

O integrando na equação acima é sempre positivo. Se $f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) > f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')$ ambos os termos entre colchetes são positivos, e ambos são negativos se $f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) < f_1(\vec{p}_1') f_1(\vec{p}_2')$. Em ambos os casos, o produto entre eles é positivo, estabelecendo assim a validade do Teorema-H

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (2.49)$$

2.5.1 Irreversibilidade

A segunda lei é uma formulação empírica do vasto número de observações que sustentam a existência de uma flecha do tempo. Reconciliar a reversibilidade das leis da física que regem o domínio microscópico com a irreversibilidade observada de fenômenos macroscópicos é um problema fundamental. Claro, nem todas as leis microscópicas da física são reversíveis: as interações nucleares fracas violam a simetria da reversão do tempo, e o colapso da função de onda quântica no ato da observação é irreversível. As interações anteriores, na verdade, não desempenham nenhum papel significativo nas observações cotidianas que levaram à segunda lei. O colapso irreversível da função de onda pode ser um artefato do tratamento distinto de observadores macroscópicos e observáveis microscópicos¹. Existe inclusive a discussão se a visão de que a reversibilidade do padrão microscópico das equações de movimento (clássicas ou quânticas) atualmente aceitas são indicativas de sua inadequação. No entanto, o advento de computadores poderosos tornou possível simular a evolução de coleções de grandes número de partículas, governadas por equações de movimento clássicas e reversíveis. Apesar das simulações serem atualmente limitadas a um número relativamente pequeno de partículas – a maioria dos trabalhos são entre 10^3 e 10^6 partículas, elas exibem os comportamentos macroscópicos irreversíveis semelhantes aos observados na natureza (normalmente envolvendo 10^{23} partículas). Por exemplo, partículas ocupando inicialmente a metade de uma caixa passam a ocupar de forma irreversível e uniforme a caixa inteira. Isso não tem nada a ver com limitações de precisão computacional; a mesma irreversibilidade macroscópica é observada em simulações baseadas em outras abordagem exatamente reversíveis, como com autômatos celulares. Assim, o origem das irreversibilidades observadas deve ser buscada na evolução clássica de grandes coleções de partículas.

A equação de Boltzmann é a primeira fórmula que encontramos que claramente não é reversível no tempo, conforme indicado pela eq. [2.49]. Podemos, portanto, fazer a pergunta de como nós obtivemos este resultado a partir das equações hamiltonianas de movimento. A chave para isso, é claro, reside nas aproximações fisicamente motivadas usadas para obter a eq. [2.41]. O primeiros passos da aproximação foram abandonar o termo de colisão de três corpos no lado direito da eq. [2.30], e a aproximação *coarse-grained* implícita da resolução no espaço e escalas temporais. Nenhuma dessas etapas viola explicitamente a simetria da reversão do tempo, e o termo de colisão na eq. ([2.37] mantém essa propriedade. A próxima etapa para chegar à eq. [2.41] é substituir a densidade de dois corpos $f_2(-)$, cal-

¹A equação de Schrödinger dependente do tempo é totalmente reversível no tempo. Se é possível escrever uma função de onda complicada que inclui o aparelho de observação (possivelmente o todo o universo), é difícil ver como qualquer irreversibilidade pode ocorrer.

culada antes da colisão, com o produto de duas densidades de um corpo de acordo com a eq. [2.32]. Isso trata as duas densidades corporais antes e após a colisão de forma diferente. Poderíamos ter expressado alternativamente a eq. [2.37] em termos das duas densidades corporais $f_2(+)$, calculadas após a colisão. Substituindo $f_2(+)$ pelo produto de duas densidades de uma partícula levaria então à conclusão oposta, $dH/dt \geq 0!!$ Para um sistema em equilíbrio, é difícil justificar uma escolha sobre a outra. No entanto, uma vez que o sistema está fora de equilíbrio, as coordenadas após a colisão são mais prováveis de serem correlacionado e, portanto, a substituição da eq. [2.32] por $f_2(+)$ não faz sentido. Simetria de reversão de tempo implica que também deve haver correlações sutis em $f_2(-)$ que são ignorados na chamada suposição de caos molecular.

Embora a suposição de caos molecular antes (mas não depois) das colisões seja a chave à irreversibilidade da equação de Boltzmann, a perda de informação resultante é melhor justificado em termos da aproximação *coarse-grained* do espaço e tempo: A equação de Liouville, e as equações que saem dela, contêm informações precisas sobre a evolução de um estado puro. Estas informações, entretanto, são inevitavelmente transportadas para escalas menores de tempo e espaço. Um exemplo útil é misturar dois fluidos imiscíveis. Enquanto os dois fluidos permanecem distintos em cada ponto, as transições no espaço de um para o outro ocorrem em resolução mais precisa na mixagem subsequente. Em algum ponto, uma resolução finita em qualquer aparelho de medição impedirá o acompanhamento dos dois componentes. Na equação de Boltzmann, a informação precisa do estado puro é perdido na escala das colisões. A densidade de um corpo resultante apenas descreve o espaço e resoluções de tempo mais longas do que as de uma colisão de dois corpos, tornando-se cada vez mais probabilística à medida que mais informações são perdidas.

2.5.2 Propriedades de Equilíbrio

Qual a natureza do estado de equilíbrio descrito por f_1 para um gás homogêneo?

(1) A distribuição de Equilíbrio

Após um gás atingir o equilíbrio, a função H não deve mais diminuir no tempo. Como o integrando em [2.48] é sempre positivo, uma condição necessária para $dH/dt = 0$ é que

$$f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1) = f_1(\vec{p}_1', \vec{q}_1) f_1(\vec{p}_2', \vec{q}_1), \quad (2.50)$$

ou seja, em cada ponto devemos ter

$$\ln f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) + \ln f_1(\vec{p}_2, \vec{q}_1) = \ln f_1(\vec{p}_1', \vec{q}_1) + \ln f_1(\vec{p}_2', \vec{q}_1). \quad (2.51)$$

O lado esquerdo da equação acima se refere aos momentos antes de uma colisão de dois corpos, e do lado direito para aqueles após a colisão.

A igualdade é assim satisfeita por qualquer quantidade aditiva que é conservada durante a colisão. Existem 5 quantidades conservadas para uma colisão elástica: o número de partículas, os três componentes do momento resultante, e a energia cinética. Portanto, uma solução geral para f_1 é

$$\ln f_1 = a(\vec{q}) - \vec{\alpha}(\vec{q}) \cdot \vec{p} - \beta(\vec{q}) \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (2.52)$$

A energia potencial $U(\vec{q})$ pode ser "acomodada" na solução acima,

$$f_1 = \mathcal{N}(\vec{q}) \exp \left[-\vec{\alpha}(\vec{q}) \cdot \vec{p} - \beta(\vec{q}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{q}) \right) \right]. \quad (2.53)$$

Vamos nos referir à distribuição acima como descrevendo o equilíbrio local. Enquanto esta forma é preservada durante as colisões, ela irá evoluir com o tempo longe das colisões, devido ao termos de corrente, a menos que $\{\mathcal{H}_1, f_1\} = 0$. A última condição é satisfeita para qualquer função f_1 que depende apenas de \mathcal{H}_1 , ou de qualquer outra quantidade que seja conservada por ele. Claramente, f_1 satisfaz esse requisito desde que \mathcal{N} e β sejam independentes de \vec{q} e $\vec{\alpha} = 0$.

De acordo com a eq. [2.16], a forma apropriada para f_1 é

$$\int d^2\vec{p} d^3\vec{q} f_1(\vec{p}, \vec{q}) = N. \quad (2.54)$$

Para N partículas em uma caixa de volume V , o potencial $U(\vec{q})$ é zero dentro da caixa, e infinito no exterior. O fator de normalização em [2.53] pode ser obtido de [2.54]

$$N = \mathcal{N}V \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp \left(-\alpha_i p_i - \frac{\beta p_i^2}{2m} \right) \right]^3 = \mathcal{N}V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{m\alpha^2}{2\beta} \right). \quad (2.55)$$

Então, a distribuição Gaussiana propriamente normalizada para os momentos é

$$f_1(\vec{p}, \vec{q}) = n \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\beta(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}{2m} \right], \quad (2.56)$$

onde $\vec{p}_0 = \langle \vec{p} \rangle = m\vec{\alpha}/\beta$ é o valor médio do momento do gás, que é zero para uma caixa estacionária, e $n = N/V$ é a densidade de partículas. Da forma gaussiana da distribuição, é direto concluir que a variância de cada componente do momento é $p_i = m/\beta$, e

$$\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle = \frac{3m}{\beta}. \quad (2.57)$$

Equilíbrio entre dois gases

Considere dois gases diferentes, (a) e (b), sob a ação do mesmo potencial U e que interagem através do potencial de dois corpos $\mathcal{V}(\vec{q}^{(a)} - \vec{q}^{(b)})$. Podemos

definir as densidades de uma partícula $f_1^{(a)}$ e $f_1^{(b)}$ para cada um dos gases. Em termos de uma integral de colisão generalizada,

$$C_{\alpha,\beta} = - \int d^3\vec{p}_2 d^2\Omega \left| \frac{d\sigma_{\alpha,\beta}}{d\Omega} \right| |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left[f_1^{(\alpha)}(\vec{p}_1, \vec{q}_1) f_1^{(\beta)}(\vec{p}_2, \vec{q}_1) - f_1^{(\alpha)}(\vec{p}_1', \vec{q}_1) f_1^{(\beta)}(\vec{p}_2', \vec{q}_1) \right], \quad (2.58)$$

a evolução destas densidades é governada pela generalização da equação de Boltzmann

$$\begin{cases} \frac{\partial f_1^{(a)}}{\partial t} = -\{f_1^{(a)}, \mathcal{H}_1^{(a)}\} + C_{a,a} + C_{a,b} \\ \frac{\partial f_1^{(b)}}{\partial t} = -\{f_1^{(b)}, \mathcal{H}_1^{(b)}\} + C_{b,a} + C_{b,b} \end{cases} \quad (2.59)$$

Se todos os 6 termos do lado direito das equações acima são zero as distribuições resultantes são estacionárias. Na ausência de colisão inter-espécies, ou seja, $C_{a,b} = C_{b,a}$, podemos obter distribuições estacionárias $f_1^{(a)} \propto \exp(-\beta_a \mathcal{H}_1^{(a)})$ e $f_1^{(b)} \propto \exp(-\beta_b \mathcal{H}_1^{(b)})$. Para que $C_{a,b}$ desaparece devemos ter o vínculo extra

$$f_1^{(a)}(\vec{p}_1) f_1^{(b)}(\vec{p}_2) - f_1^{(a)}(\vec{p}_1') f_1^{(b)}(\vec{p}_2') = 0 \Rightarrow$$

$$\beta_a \mathcal{H}_1^{(a)}(\vec{p}_1) + \beta_b \mathcal{H}_1^{(b)}(\vec{p}_2) = \beta_a \mathcal{H}_1^{(a)}(\vec{p}_1') + \beta_b \mathcal{H}_1^{(b)}(\vec{p}_2'). \quad (2.60)$$

Como a energia total $\mathcal{H}_1^{(a)} + \mathcal{H}_1^{(b)}$ é conservada em uma colisão, a equação acima pode ser satisfeita de $\beta_a = \beta_b = \beta$. Da eq. [2.57] isto implica na igualdade da energia cinética das duas espécies,

$$\left\langle \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle = \left\langle \frac{p_b^2}{2m_b} \right\rangle = \frac{3}{2\beta}. \quad (2.61)$$

Então, o parâmetro β faz o papel de uma temperatura empírica que descreve o equilíbrio entre os gases.

A equação de estado

Considere agora um gas composto de N partículas confinadas em uma caixa de volume V . A pressão do gás vem da força exercida pelas partículas colidindo com as paredes do recipiente. Considere um elemento de área A da parede perpendicular ao eixo- x . O número de partículas colidindo nesta área, com momentos no intervalo $[\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$, em um tempo δt , é

$$d\mathcal{N}(\vec{p}) = (f_1(\vec{p}) d^3\vec{p})(Av_x \delta t). \quad (2.62)$$

$Av_x \delta t$ nada mais é que o volume de um cilindro de altura $v_x \delta t$ perpendicular ao elemento de área A . Somente partículas dentro deste cilindro estão próximas o suficiente para colidir na parede durante δt . Como cada partícula

transfere um momento $2p_x$ para a parede a cada colisão, a força resultante é

$$F = \frac{1}{\delta t} \int_{-\infty}^0 dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f_1(\vec{p}) \left(A \frac{p_x}{m} \delta t \right) (2p_x). \quad (2.63)$$

Uma vez que somente partículas cujas velocidades apontem para a parede irão atingi-la, a primeira integral é somente sobre metade dos valores possíveis para p_x . Como o integrando é par com p_x , a restrição pode ser removida se dividirmos a integral no range completo por 2. A pressão P é então obtida da força por unidade de área como

$$\begin{aligned} P &= \frac{F}{A} = \int d^3\vec{p} f_1(\vec{p}) \frac{p_x^2}{m} \\ &= \frac{1}{m} \int d^3\vec{p} p_x^2 n \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \frac{n}{\beta}, \end{aligned} \quad (2.64)$$

onde a eq. [2.56] é utilizada como a forma de equilíbrio de f_1 . Comparando com a equação de estado do gas ideal, $PV = Nk_B T$, fica claro qe $\beta = 1/k_B T$.

Entropia

A função-H de Boltzmann está intimamente relacionada à informação contida na PDF de uma partícula, ρ_1 . Podemos então definir a entropia de Boltzmann correspondente,

$$S_B(t) = -k_B H(t), \quad (2.65)$$

onde a constante k_B reflete a origem histórica da entropia. O Teorema-H implica que S_B somente pode crescer com o tempo quando se aproxima do equilíbrio. Assim, S_B possui a vantagem adicional de ser definida a partir da eq. [htheorem] para situações que estão claramente fora do equilíbrio. Para um gas em equilíbrio em uma caixa de volume V , temos da eq. [equil3], calculamos

$$\begin{aligned} H &= V \int d^3\vec{p} f_1(\vec{p}) \ln f_1(\vec{p}) \\ &= V \int d^3\vec{p} \frac{N}{V} (2\pi m k_B T) \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \left[\ln\left(\frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right) - \frac{p^2}{2m k_B T} \right] \\ &= N \left[\ln\left(\frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right) - \frac{3}{2} \right], \end{aligned} \quad (2.66)$$

e a entropia é

$$S_B = -k_B H = N k_B \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) - \ln\left(\frac{N}{V}\right) \right]. \quad (2.67)$$

As relação termodinâmica, $TdS_B = dE + PdV$, implica em

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V &= T & \left. \frac{\partial S_B}{\partial T} \right|_V &= \frac{3}{2} N k_B \\ P + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T &= T & \left. \frac{\partial S_B}{\partial V} \right|_T &= \frac{N k_B T}{V}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

As propriedades de um gás ideal, $PV = Nk_B T$ e $E = 3Nk_B T/2$ podem ser obtidas das equações acima. Também percebe-se que, para este gás clássico, a entropia no limite de temperatura zero não depende da densidade n , como a eq. [2.67] mostra – violando a Terceira Lei da Termodinâmica.