

Elementos da teoria cinética – 2

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel



Condições de validade

Em que condições podemos desprezar efeitos quânticos?

Do princípio de **incerteza de Heisenberg**

$$\Delta q \Delta p \gtrsim \hbar$$

$s_0 \rightarrow$ comprimento característico

$p_0 \rightarrow$ momento linear da partícula

Condição de validade clássica

$$s_0 p_0 \gg \hbar \quad \rightarrow \quad s_0 \gg \frac{\hbar}{p_0}$$

Velocidade mais provável (\tilde{v}):

$$\frac{1}{2} m \tilde{v}^2 = \kappa_B T \quad \rightarrow \quad \tilde{v} = \sqrt{\frac{2\kappa_B T}{m}}$$

$$p_0 \approx m \tilde{v} = \sqrt{2m\kappa_B T}$$

Condição de validade clássica

$$s_0 \gg \lambda_0$$

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\kappa_B T}}$$

Comprimento de **de Broglie**.



Condições de validade

Em que condições podemos **desprezar efeitos quânticos**?

Gás de N partículas num volume V ,

$$s_0^3 N = V \quad \rightarrow \quad s_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

Velocidade mais provável (\tilde{v}):

$$\frac{1}{2} m \tilde{v}^2 = \kappa_B T \quad \rightarrow \quad \tilde{v} = \sqrt{\frac{2\kappa_B T}{m}}$$

$$p_0 \approx m \tilde{v} = \sqrt{2m\kappa_B T}$$

Condição de validade clássica

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2m\kappa_B T}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1$$

- o gás é suficientemente diluído (**gás ideal**);
- a **temperatura T** é suficientemente **alta**;
- a **massa m** das moléculas **não é muito pequena**.

Condição de validade clássica

$$s_0 \gg \lambda_0$$

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\kappa_B T}}$$

Comprimento de **de Broglie**.



Condições de validade

- Gás hélio** {
- massa molar: 4 g/mol
 - temperatura ambiente: $T = 300\text{ K}$
 - pressão atmosférica: $\bar{p} = 1\text{ atm}$

$$\text{massa atômica} \rightarrow m = 4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ mol}}{6 \times 10^{23}} \approx 6.6 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Equação de gás ideal

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{\bar{p}}{\kappa_B T} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K } 300 \text{ K}} \\ &\approx 2.4 \times 10^{19} \text{ moléculas/cm}^3 \end{aligned}$$

$$\lambda_0 \approx 0.14 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad s_0 \approx 33 \text{ \AA}$$

$s_0 \gg \lambda_0$: não precisamos levar em conta qualquer efeito quântico para o gás hélio.



Condições de validade

- 1 o gás é suficientemente diluído (**gás ideal**);
- 2 a **temperatura T** é suficientemente **alta**;
- 3 a **massa m** das moléculas **não é muito pequena**;
- 4 **interações** entre as moléculas apenas **durante as colisões**;
- 5 **colisões elásticas** entre as moléculas e com as paredes;
- 6 apenas **um tipo de molécula**;
- 7 o **número** de moléculas é **elevado**.

Ao invés de acompanhar o movimento de uma única molécula, estamos interessados no **comportamento coletivo** do sistema.



Função distribuição

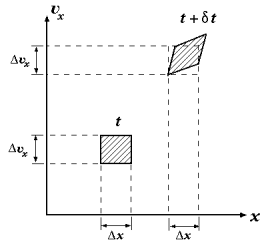
Número de moléculas num tempo t $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r} \text{ e } \mathbf{r} + d\mathbf{r} \\ \mathbf{v} \text{ e } \mathbf{v} + d\mathbf{v} \end{array} \right.$

Função distribuição

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v$$

Espaço μ (6 dimensões)

- um ponto representa o estado de uma única molécula
- estado de um sistema de N moléculas será representado por N pontos no espaço (6N dimensões)



$$N \approx \sum f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v$$

ou

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

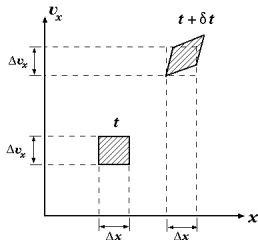


Objetivos da teoria cinética

- 1 Encontrar a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ para uma dada forma de interação molecular.
- 2 Derivar uma equação de evolução temporal para esta função distribuição: equação de Boltzmann.
- 3 O comportamento assintótico desta função distribuição, quando $t \rightarrow \infty$, representará as propriedades de equilíbrio do sistema.
- 4 Derivação da termodinâmica de um gás diluído.



Caso sem colisões



- cada molécula tem massa m e está sujeita a uma **força externa \mathbf{F}** , que **não depende da velocidade** da molécula;
- as **colisões** entre as moléculas **são desprezadas** (**seção de choque $\sigma = 0$**).

Evolução temporal ($\delta t \ll 1$):

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad e \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t$$

Conservação do número de moléculas

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) d^3 r' d^3 v' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 r d^3 v$$

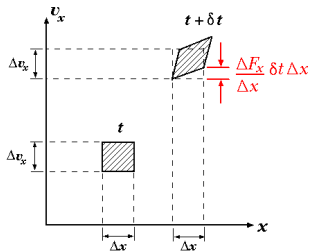
Evolução do elemento de volume

$$d^3 r' d^3 v' = |J| d^3 r d^3 v$$

onde J é o Jacobiano da transformação.



Caso sem colisões



$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad e \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t$$

$$\frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad \frac{\partial v'_\alpha}{\partial v_\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta t$$

$$\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta} = \frac{1}{m} \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \delta t \quad \frac{\partial v'_\alpha}{\partial v_\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

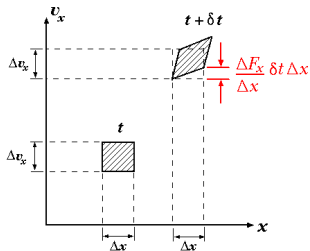
$$J = \frac{\partial(x', y', z', v'_x, v'_y, v'_z)}{\partial(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \delta t & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \delta t & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \delta t \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial x} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial y} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial z} \delta t & 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial x} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial y} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial z} \delta t & 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial x} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial y} \delta t & \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial z} \delta t & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= 1 + O(\delta t^2)$$



Caso sem colisões



$$d^3 r' d^3 v' = d^3 r d^3 v$$

Elemento de volume é um dos invariantes de Poincaré sob uma transformação canônica, ou seja, não muda a medida que o sistema evolui no tempo.

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad e \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t$$

$$\frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad \frac{\partial x'_\alpha}{\partial v_\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta t$$

$$\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta} = \frac{1}{m} \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \delta t \quad \frac{\partial v'_\alpha}{\partial v_\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

Equação de Boltzmann (sem colisões)

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$



Caso sem colisões

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad \rightarrow \quad f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0$$

Expandindo até a **primeira ordem** em δt ($\delta t \ll 1$):

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \delta t + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0$$

$$\left[\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} \right] \delta t = 0$$

$$\mathcal{D} \equiv \left[\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right]$$

Equação de Boltzmann

$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0$$

Na ausência de colisões, a equação de Boltzmann expressa a conservação da função distribuição durante a evolução temporal do sistema



Caso com colisões: colisões binárias

- o efeito das colisões é modificar a forma da função distribuição ao longo do tempo.

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \delta t$$

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \delta t$$

ou seja,

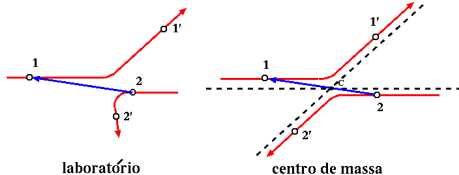
$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \rightarrow \mathcal{D} \equiv \left[\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right]$$

Como estimar $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$?

- O tempo entre colisões é muito maior do que o tempo envolvido numa colisão;
- apenas **colisões binárias** devem ser levadas em conta.



Caso com colisões: colisões binárias



$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{V} \equiv \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}$$

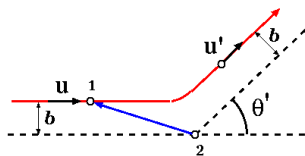
$$\mathbf{u} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$$

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \frac{\mu}{m_1} \mathbf{u}$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \frac{\mu}{m_2} \mathbf{u}$$

Referencial do CM



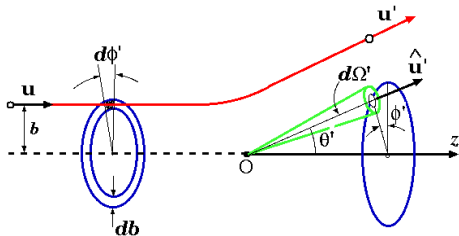
posição relativa $\rightarrow \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = \mu \frac{d^2 \mathbf{r}_{12}}{dt^2} = \mathbf{F}_{12}$$

Partícula 1 de massa μ sob a ação de uma força \mathbf{F}_{12}



Caso com colisões: colisões binárias



- Partículas incidentes 1:

Fluxo \mathcal{F}_1 (por unidade de área e unidade de tempo)

velocidade relativa \mathbf{u} (alvo 2 em repouso)

- Partículas 1 espalhadas por 2:

número dN (por unidade de tempo)

velocidade $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$ (alvo 2 em repouso)

elemento de ângulo sólido $d\Omega'$

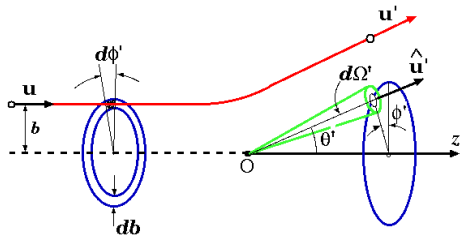
Se a colisão é do tipo elástica: $|\mathbf{u}'| = |\mathbf{u}|$:

$$dN = \mathcal{F}_1 \sigma d\Omega'$$

$\sigma = \sigma(|\mathbf{u}|; \mathbf{u}'/|\mathbf{u}'|) \rightarrow$ seção de choque diferencial (dimensão de área)



Caso com colisões: colisões binárias



- Partículas incidentes 1:

Fluxo \mathcal{F}_1 (por unidade de área e unidade de tempo)

velocidade relativa \mathbf{u} (alvo 2 em repouso)

- Partículas 1 espalhadas por 2:

número dN (por unidade de tempo)

velocidade $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$ (alvo 2 em repouso)

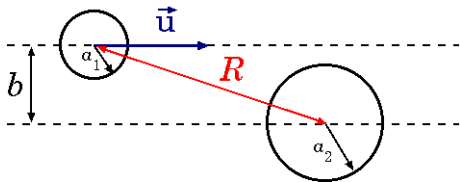
elemento de ângulo sólido $d\Omega'$

Número total de partículas espalhadas (por unidade de tempo) em todas as direções:

$$N = \int_{\Omega'} \mathcal{F}_1 \sigma d\Omega' = \mathcal{F}_1 \sigma_0 \rightarrow \sigma_0(|\mathbf{u}|) = \int_{\Omega'} \sigma(|\mathbf{u}|; \mathbf{u}'/|\mathbf{u}'|) d\Omega' \quad (\text{seção de choque total})$$



Caso com colisões: colisões binárias



Caso de esferas duras

$$V(R) = \begin{cases} 0 & \text{se } R > a_1 + a_2 \\ \infty & \text{se } R < a_1 + a_2 \end{cases}$$

Condição para que exista espalhamento: parâmetro de impacto $b < a_1 + a_2$

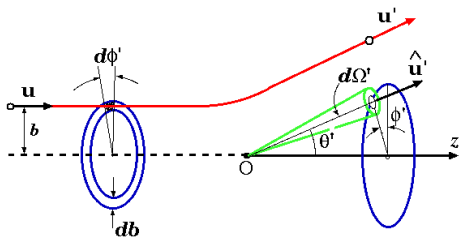
Fração de partículas incidentes espalhadas:

... somente aquelas dentro de uma área circular $\pi(a_1 + a_2)^2$:

$$\sigma_0 = \frac{N}{\mathcal{F}_1} = \pi(a_1 + a_2)^2$$



Caso com colisões: colisões binárias



Número de moléculas por unidade de tempo espalhadas (por unidade de fluxo incidente de moléculas 1, com velocidade \mathbf{u} , sobre moléculas 2) com **velocidades finais** entre \mathbf{v}'_1 e $\mathbf{v}'_1 + d\mathbf{v}'_1$ e entre \mathbf{v}'_2 e $\mathbf{v}'_2 + d\mathbf{v}'_2$:

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2$$

Número de moléculas por unidade de tempo espalhadas (por unidade de fluxo incidente de moléculas 1, com velocidade \mathbf{u} , sobre moléculas 2) com **velocidades finais** \mathbf{u}' , dentro do ângulo sólido $d\Omega'$:

$$\sigma(\mathbf{u}') d\Omega' = \int_{V'} \int_{\mathbf{u}} \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2$$



Caso com colisões: colisões binárias

Propriedades de simetria de σ' (simetrias das equações de Maxwell)



- Simetria de **inversão temporal** ($t \rightarrow -t$): colisão reversa

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \rightarrow -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2)$$

- Simetria de **inversão espacial** ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$):

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(-\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2 \rightarrow -\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2)$$

Colisão inversa: troca dos estados inicial e final (inversão temporal + inversão espacial)

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$$



Caso com colisões: colisões binárias

- o tempo entre colisões é muito maior do que o tempo envolvido numa colisão;
- apenas colisões binárias devem ser levadas em conta;
- paredes sem estrutura;
- seção de choque independente das forças externas;
- a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ não varia durante o tempo gasto numa colisão;
- a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ não varia dentro do alcance das forças moleculares;
- **as velocidades moleculares** das partículas envolvidas numa colisão **estão descorrelacionadas**: a probabilidade de encontrarmos no ponto \mathbf{r} e no tempo t uma molécula com velocidade \mathbf{v}_1 é **estatisticamente independente** da probabilidade de, no mesmo ponto e no mesmo instante de tempo, encontrarmos simultaneamente outra molécula com velocidade \mathbf{v}_2 [hipótese de **caos molecular** (ou *stosszahlansatz*)]:

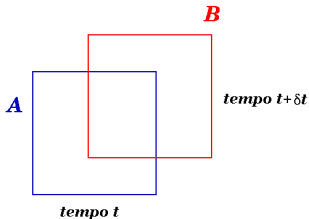
$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3r d^3v_1 d^3v_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t) d^3r d^3v_1 d^3v_2$$



Caso com colisões: colisões binárias

Moléculas dentro do elemento de volume d^3r , localizado entre r e $r + dr$

Elemento de volume no espaço μ



- moléculas em d^3r retiradas de \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (A):

$$R \delta t d^3r d^3v$$

- moléculas em d^3r adicionadas em \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (B):

$$\bar{R} \delta t d^3r d^3v$$

Taxa de variação da função distribuição f

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t$$

De que forma as colisões mudam o número de moléculas no elemento de volume dr^3 , dentro do intervalo de velocidades entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$?



Caso com colisões: colisões binárias

Moléculas dentro do elemento de volume d^3r , localizado entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$

- moléculas em d^3r retiradas de \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (A):

Partículas incidentes (em d^3r): velocidades próximas de \mathbf{v}

Partículas alvo (também em d^3r): velocidades \mathbf{v}_1

Velocidade finais (após colisão): \mathbf{v}' e \mathbf{v}'_1

$$R \delta t d^3r d^3v = \underbrace{[|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v]}_{\text{fluxo incidente}} \underbrace{[f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d^3r d^3v_1]}_{\text{moléculas alvo}} \underbrace{[\sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3v' d^3v'_1]}_{\text{probabilidade de transição}} \delta t$$

$$R = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$$



Caso com colisões: colisões binárias

Moléculas dentro do elemento de volume d^3r , localizado entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$

- moléculas em d^3r **adicionadas** em \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ (B):

$$\text{colisão inversa} \left\{ \begin{array}{l} \text{Partículas incidentes (em } d^3r \text{): velocidades próximas de } \mathbf{v}' \\ \text{Partículas alvo (também em } d^3r \text{): velocidades } \mathbf{v}'_1 \\ \text{Velocidade finais (após colisão): } \mathbf{v} \text{ e } \mathbf{v}_1 \end{array} \right.$$

$$\bar{R} \delta t d^3r d^3v = \underbrace{[|\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3v']}_{\text{fluxo incidente}} \underbrace{[f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) d^3r d^3v'_1]}_{\text{moléculas alvo}} \underbrace{[\sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) d^3v d^3v_1]}_{\text{probabilidade de transição}} \delta t$$

$$\bar{R} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$$



Caso com colisões: colisões binárias

$$R = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$$

$$\bar{R} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$$

Simetria da **colisão inversa** $\rightarrow \sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$

Velocidades relativas: $\mathbf{u} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$ e $\mathbf{u}' \equiv \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1 \rightarrow |\mathbf{u}'| = |\mathbf{u}| = u$ (Colisões elásticas)

Taxa de variação da função distribuição $f \rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'$$

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), & f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), & f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{aligned}$$



Caso com colisões: colisões binárias

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'_2} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3 v_1 d^3 v'_1 d^3 v'_2$$

mas, em termos da seção de choque diferencial $\sigma(\mathbf{u}')$,

$$\sigma(\mathbf{u}') d\Omega' = \int_{V'} \int_{\mathbf{u}'} \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d^3 v'_1 d^3 v'_2$$

teremos

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma(\Omega') d\Omega' d^3 v_1$$

Assim, de

$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \rightarrow \mathcal{D} \equiv \left[\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right]$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma(\Omega') d\Omega' d^3 v_1 \quad (\text{Equação de Boltzmann})$$



Equação de Boltzmann

Equação de transporte de Boltzmann

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma(\Omega') d\Omega' d^3v_1$$

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), & f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), & f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{aligned}$$

Hipóteses simplificadoras

- 1 **um tipo** de molécula: temos apenas uma função distribuição;
- 2 moléculas **sem spin**: se as moléculas têm spin, ou se elas forem excitadas pelos espalhamentos, os diferentes estados de spin ou os estados excitados devem ser considerados como novas espécies de moléculas;
- 3 hipótese do **caos molecular**: introduz a independência estatística. Se esta hipótese não for usada, teremos funções de correlação de duas moléculas, ou mesmo um conjunto de equações acopladas (hierarquia BBGKY, veja Huang).



Solução da Equação de Boltzmann

- 1 Boltzmann **nunca apresentou uma solução completa** para sua equação de transporte.

→ discutiu apenas o caso da **obtenção do estado de equilíbrio**:

... a **função distribuição** de velocidades **não é função explícita do tempo**;

... as **colisões entre as moléculas** do gás **não mudam a forma** da função distribuição **no equilíbrio**;

... se a função distribuição não é do tipo Maxwell, as colisões farão com que ela atinja um formato do tipo Maxwell no limite assintótico do tempo;

... é possível definir uma **quantidade relacionada à função distribuição de velocidades** (**teorema H de Boltzmann**) que **atinge um valor mínimo no equilíbrio**, quando a função distribuição é do tipo Maxwell-Boltzmann;

... esta **quantidade mínima** está relacionada com a **entropia termodinâmica** (máxima) do sistema.

- 2 A **primeira solução geral** para a Equação de Boltzmann foi dada por **David Enskog (1917)**.



Para uma leitura mais aprofundada:

- Boltzmann, Ludwig. *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*. Sitzungsberichte Akad. Wiss., Viena, part II, **66**, 275-370 (1872)
Tradução encontrada em: Stephen G. Brush. *An Anthology of Classical Papers with Historical Commentary (History of Modern Physical Sciences, Vol. 1)*. London: Imperial College Press, 2003. 647 p.
- Huang, Kerson. *Statistical Mechanics*. 2nd Edition. Cambridge: John Wiley & Sons, 2009. 493 p.
- Reif, Frederick. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Auckland: McGraw-Hill Book, 1985. 651 p.
- Harris, Stewart. *An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation*. New York: Holt, Rinehart, and Wilson. 1971

