Elementos da teoria cinética – 3

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel

Equação de Boltzmann e a obtenção do equilíbrio

O equilíbrio para Boltzmann

Formulação original de Boltzmann (1872)

A equação de Boltzmann

"If there are no external forces, and conditions are uniform throughout the gas, this equation takes the form:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \, \frac{f(x+x'-\zeta,t)}{\sqrt{(x+x'-\xi)}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \, \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \sqrt{xx'} \, \psi(x,x',\xi) \, dx' \, d\xi$$

where the variables x and x' denote the energies of two molecules before a collision, and ξ and $(x+x'-\xi)$ denote their energies after the collision; $\psi(x,x',\xi)$ is a function which depends on the nature of the forces between the molecules."

... no equilíbrio

"If the velocity distribution is given by Maxwell's formula

$$f(x,t) = (constant) \, \sqrt{x} \, e^{-hx}$$

then the expression in brackets in the above equation will vanish, and the time derivative of $f(x,t)$ will be zero. This is essentially the result already obtained in another way by Maxwell: once this velocity distribution has been reached, it will not be disturbed by collisions."

Equação de Boltzmann e a obtenção do equilíbrio

A equação de Boltzmann

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

... com as hipóteses de Boltzmann:

- ausência de forças externas: $\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\nabla_{\mathbf{v}} = 0$
- a função distribuição de velocidades é independente da posição: $\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$

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

... resulta no equilíbrio ($\partial f/\partial t = 0$):

$$0 = \int d^3v_1 \int d\Omega'\; \sigma(\Omega')\, u\, [f_0'(\mathbf{v}') f_0'(\mathbf{v}_1') - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1)] \qquad (\sigma \neq 0 \text{ e } u \neq 0)$$

ou seja, a condição suficiente para o equilíbrio é dada pela relação

$f_0'(\mathbf{v}') f_0'(\mathbf{v}_1') - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1) = 0$ $f_0(\mathbf{v}) \;\rightarrow\;$ Função distribuição de equilíbrio

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Condição suficiente para o equilíbrio: $f_0'(\mathbf{v}')f_0'(\mathbf{v}_1') = f_0(\mathbf{v})f_0(\mathbf{v}_1)$

$$\ln f_0'(\mathbf{v}') + \ln f_0'(\mathbf{v}_1') = \ln f_0(\mathbf{v}) + \ln f_0(\mathbf{v}_1)$$

Quantidades conservadas numa colisão:

- uma constante
- as três componentes do momento
- a energia cinética

$$\ln f_0 = A + m\mathbf{B}\cdot\mathbf{v} + C\left(\frac{1}{2}mv^2\right) \quad \rightarrow \quad f_0(\mathbf{v}) = D\, e^{m\mathbf{B}\cdot\mathbf{v}+C\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}$$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$f_0(\mathbf{v}) = D\, e^{m\mathbf{B}\cdot\mathbf{v}+C\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}$$

Somando e subtraindo $CmB^2/(2C^2)$

$$f_0(\mathbf{v}) = D\, e^{m\mathbf{B}\cdot\mathbf{v}+C\left(\frac{1}{2}mv^2\right)+\frac{CmB^2}{2C^2}-\frac{CmB^2}{2C^2}} = D\, e^{\frac{1}{2}mC\left[\left(\mathbf{v}+\frac{\mathbf{B}}{C}\right)^2-\frac{B^2}{C^2}\right]}$$

Condição de normalização: $N = \int d^3r \int d^3v\, f_0(\mathbf{v}) = V \int d^3v\, f_0(\mathbf{v})$

$$\frac{N}{V} = n = De^{-\frac{mB^2}{2C}} \int d^3v\, e^{\frac{1}{2}mC\left(\mathbf{v}+\frac{\mathbf{B}}{C}\right)^2}$$

Troca de variável $\mathbf{v} + \frac{\mathbf{B}}{C} = \mathbf{u}$ $\quad\rightarrow\quad$ $n = De^{-\frac{mB^2}{2C}} \int d^3u\, e^{\frac{1}{2}mCu^2}$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Usando coordenadas polares esféricas, com $C < 0$ (n é finito),

$$n = 4\pi D e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int_0^\infty du\; u^2 e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2}$$

Integral gaussiana $\rightarrow$ $\int_0^\infty e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

$$n = D e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \left(\frac{2\pi}{m|C|}\right)^{3/2} \quad \rightarrow \quad D = n\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{mB^2}{2|C|}}$$

$$f_0(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{mB^2}{2|C|}}\; e^{m\mathbf{B}\cdot\mathbf{v} - |C|\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}$$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Velocidade média $\langle \mathbf{v} \rangle$ da molécula

$$\langle \mathbf{v} \rangle \equiv \frac{1}{n} \int d^3v\, \mathbf{v}\, f_0(\mathbf{v}) = \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3v\, \mathbf{v}\, e^{-\frac{1}{2}m|C|\left(\mathbf{v} - \frac{\mathbf{B}}{|C|}\right)^2}$$

Troca de variável $\mathbf{v} - \frac{\mathbf{B}}{|C|} = \mathbf{u}$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v} \rangle &= \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3u \left(\mathbf{u} + \frac{\mathbf{B}}{|C|} \right) e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2} \\ &= \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \underbrace{\int d^3u\, \mathbf{u}\, e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2}}_{=\,0,\ \text{integrando ímpar}} + \frac{D}{n} \frac{\mathbf{B}}{|C|} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \underbrace{\int d^3u\, e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2}}_{\text{gaussiana}} \end{aligned}$$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{D}{n}\,\frac{\mathbf{B}}{|C|}\,e^{\frac{mB^2}{2|C|}}\left(\frac{2\pi}{m|C|}\right)^{3/2} \qquad \text{mas} \qquad D = n\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{mB^2}{2|C|}}$$

ou

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\mathbf{B}}{|C|} \quad \rightarrow \quad D = n\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2}\langle \mathbf{v} \rangle^2}$$

$$f_0(\mathbf{v}) = D\,e^{-\frac{1}{2}m|C|\left[\left(\mathbf{v}-\frac{\mathbf{B}}{|C|}\right)^2-\frac{B^2}{C^2}\right]} \quad \rightarrow \quad f_0(\mathbf{v}) = D\,e^{-\frac{m|C|}{2}\left[(\mathbf{v}-\langle \mathbf{v} \rangle)^2-\langle \mathbf{v} \rangle^2\right]}$$

ou seja

$$f_0(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2}(\mathbf{v}-\langle \mathbf{v} \rangle)^2}$$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Energia cinética média ϵ de uma molécula,

$$\epsilon \equiv \frac{1}{N}\int d^3r \int d^3v \frac{1}{2}mv^2\, f_0(\mathbf{v}) = \frac{1}{n}\int d^3v \frac{1}{2}mv^2\, f_0(\mathbf{v})$$

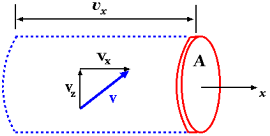
Tomando $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$

$$\epsilon = \frac{m}{2}\left(\frac{m|C|}{2\pi}\right)^{3/2} \underbrace{\int d^3v v^2\, e^{-\frac{m|C|}{2}v^2}}_{\text{gaussiana}} \quad \rightarrow \quad |C| = \frac{3}{2\epsilon}$$

$$f_0(\mathbf{v}) = n\left(\frac{3m}{4\pi\epsilon}\right)^{3/2} e^{-\frac{3m}{4\epsilon}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}$$

Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Pressão P sobre parede A



Perda de momento $\Delta p_x = 2mv_x$

Número de moléculas refletidas por segundo

$$v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v\,, \qquad \text{com} \qquad v_x > 0$$

$$P = \int_{v_x>0} (2mv_x) v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v$$

ou

$$P = \frac{2}{3} n\epsilon$$

Equação de gás ideal: $PV = N\kappa_B T$

Equipartição da energia: $\epsilon = \frac{3}{2}\kappa_B T$

"Para cada grau de liberdade, a energia se divide em $\frac{1}{2}\kappa_B T$ por grau"

Função distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

$$f_0(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}$$

Função distribuição e valores médios

Número médio de moléculas por unidade de volume, com a componente x da velocidade no intervalo v_x e $v_x + dv_x$

$$g(v_x)dv_x = \int f_0(\mathbf{v})\, d^3v$$

Para $\langle \mathbf{v} \rangle = 0 \rightarrow$

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} dv_x \int\int e^{-(m/2\kappa_B T)(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\, dv_y\, dv_z \\ &= n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_x^2}\, dv_x \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_y^2}}_{\text{gaussiana}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_z^2}}_{\text{gaussiana}} \\ &= n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_x^2}\, dv_x \end{aligned}$$

"A componente da velocidade na direção x está distribuída numa forma gaussiana em torno do valor médio."

Função distribuição e valores médios

Valor médio de v_x^2

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \, g(v_x) \, v_x^2 \\ &= \frac{1}{n} n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \int\int\int e^{-(m/2\kappa_B T)(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \, v_x^2 \, dv_x \, dv_y \, dv_z \\ &= \frac{\kappa_B T}{m} \end{aligned}$$

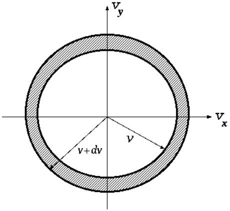
Dispersão (desvio padrão) na componente x $\rightarrow \Delta v_x^\star \equiv \sqrt{\langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2} = \sqrt{\frac{\kappa_B T}{m}}$

Independência estatística das componentes de $\vec{v}$

$$\frac{f_0(\mathbf{v})}{n} d^3 v = \left[\frac{g(v_x)}{n} dv_x \right] \left[\frac{g(v_y)}{n} dv_y \right] \left[\frac{g(v_z)}{n} dv_z \right]$$

Função distribuição e valores médios

Número médio de moléculas, por unidade de volume, com módulo da velocidade $v \equiv |\vec{v}|$ entre v e $v + dv$



$$
\begin{aligned}
F(v)dv &= \int f_0(\mathbf{v}) d^3v \\
&= \int n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T} v^2} d^3v \\
&= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T} v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi
\end{aligned}
$$

Volume da casca esférica: $4\pi v^2 dv$

integrando em θ (0 a π) e ϕ (0 a 2π)

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2\kappa_B T} v^2} dv$$

Função distribuição e valores médios

Valor médio de v

$$\begin{aligned}\langle v\rangle &= \frac{1}{n}\int_0^\infty F(v) v dv \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v^2} dv \\ &= \sqrt{\frac{8\kappa_B T}{\pi m}}\end{aligned}$$

Valor quadrático médio de v

$$\langle v^2\rangle = \frac{1}{n}\int_0^\infty F(v) v^2 dv$$

da independência estatística de v_x, v_y e v_z

$$\langle v^2\rangle = \frac{3\kappa_B T}{m}$$

Velocidade rms

$$v_{\rm rms} \equiv \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3\kappa_B T}{m}}$$

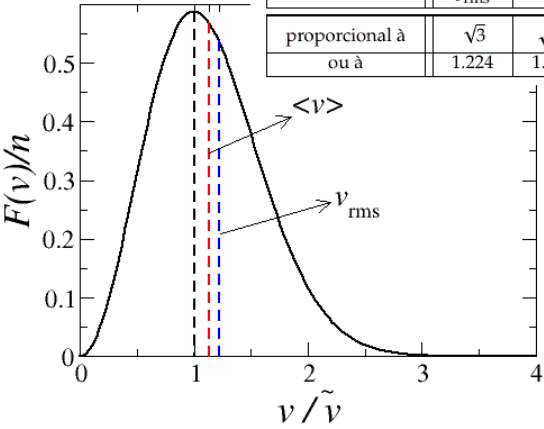
Velocidade mais provável $\tilde{v}$

$$\begin{aligned}\left.\frac{dF(v)}{dv}\right|_{v=\tilde{v}} &= 0 \\ 2\tilde{v} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}\tilde{v}^2} + \tilde{v}^2\left(-\frac{m}{\kappa_B T}\tilde{v}\right) e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}\tilde{v}^2} &= 0\end{aligned}$$

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

Função distribuição e valores médios

	v_{rms}	$\langle v \rangle$	$\tilde{v}$
proporcional à	$\sqrt{3}$	$\sqrt{\frac{8}{\pi}}$	$\sqrt{2}$
ou à	1.224	1.128	1



O Teorema H de Boltzmann

Formulação original de Boltzmann (1872)

A equação de Boltzmann fora do equilíbrio

"With the aid of the partial differential equation for f, we are able to go further and prove that if the distribution of states is not Maxwellian, it will tend toward the Maxwellian distribution as time goes on."

... condição a ser satisfeita durante a evolução temporal

"[...] This proof consists in showing that a quantity defined in terms of f,

$$E = \int_0^\infty f(x,t) \left[\log\left(\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \right) - 1 \right] dx$$

can never increase but must always decrease or remain constant, if f satisfies the above differential equation. E must approach a minimum value and remain constant thereafter, and the corresponding final value of f will be the Maxwell distribution."

... relação com a Termodinâmica no equilíbrio

"[...] Since E is closely related to the thermodynamic entropy in the final equilibrium state, our result is equivalent to a proof that the entropy must always increase or remain constant, and thus provides a microscopic interpretation of the second law of thermodynamics."

O Teorema H de Boltzmann

S. Chapman. Boltzmann's H-Theorem. Nature **139**, 931 (1937)

When Boltzmann first published the celebrated theorem now generally known as the H-theorem, he used the symbol E (presumably as the first letter of entropy), not H. It has been suggested that when H was first used for this theorem it was intended to be the capital Greek letter eta: but the first paper known to me in which H is used for Boltzmann's entropy function is one by Burbury [1], who seems to have changed Boltzmann's symbol E to H for no special reason; later Burbury used B for an almost identical function [2], which he called Boltzmann's minimum function. Boltzmann himself wrote E so late as 1893 [3], but in 1895 [4] he used the letter H. This use of H must have seemed mysterious to many generations of students, and it would be interesting to know whether any reader can account for its use or give an earlier instance of it.

[1] *Phil. Mag.*, **30**, 301 (1890)
[2] *Nature*, **49**, 151 (1893). *Phil. Mag.*, **37**, 157 (1894)
[3] *Phil. Mag.*, **35**, 161 (1893)

[4] *Phil. Mag.*, **51**, 414 (1895)

O Teorema H de Boltzmann

$$E = \int_0^\infty f(x,t)\left[\log\left(\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}}\right) - 1\right] dx \quad \rightarrow \quad x = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{e} \quad f(x,t) = C\sqrt{x}e^{-hx}$$

Funcional $H(t)$ $\quad \rightarrow \quad$ $H(t) \equiv \int d^3v\, f(\mathbf{v},t)\, \ln f(\mathbf{v},t)$

Variação temporal do funcional H:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v\, \frac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t}\, [1 + \ln f(\mathbf{v},t)]$$

Da definição de equilíbrio para a função f: $\quad \dfrac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t} = 0$

segue a condição necessária para o equilíbrio em termos de H: $\quad \dfrac{dH}{dt} = 0$

O Teorema H de Boltzmann

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}_1$ (com função $f_1(\mathbf{v}_1, t)$)

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \, \frac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t} \, [1 + \ln f(\mathbf{v},t)]$$

onde (equação de Boltzmann na ausência de forças externas)

$$\frac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t} = \int d^3v_1 \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f' f_1' - f f_1)$$

Com isto, a variação de H com o tempo se escreve como

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f' f_1' - f f_1) \, [1 + \ln f]$$

O Teorema H de Boltzmann

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}_1$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}$ (com função $f(\mathbf{v}, t)$)

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \, \frac{\partial f_1(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} \left[1 + \ln f_1(\mathbf{v}_1, t)\right]$$

onde (equação de Boltzmann na ausência de forças externas)

$$\frac{\partial f_1(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = \int d^3v \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f_1' f' - f_1 f)$$

Com isto, a variação de H com o tempo se escreve como

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f_1' f' - f_1 f) \left[1 + \ln f_1\right]$$

O Teorema H de Boltzmann

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}_1$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f' f_1' - f f_1) \, [1 + \ln f]$$

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}_1$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f_1' f' - f_1 f) \, [1 + \ln f_1]$$

que somadas resulta em

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u \, (f' f_1' - f f_1) \, [2 + \ln(f f_1)]$$

$$\frac{dH}{dt} > 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dH}{dt} < 0 \quad \text{, dependendo se} \quad f' f_1' > f f_1 \quad \text{ou} \quad f' f_1' < f f_1$$

O Teorema H de Boltzmann

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}'$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}_1'$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v' \int d^3v_1' \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u' \, (f f_1 - f' f_1') \, [1 + \ln f']$$

Fluxo incidente com velocidade $\mathbf{v}_1'$ sobre alvos com velocidade $\mathbf{v}'$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1' \int d^3v' \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u' \, (f_1 f - f_1' f') \, [1 + \ln f_1']$$

que somadas resulta numa colisão inversa: $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1\} \to \{\mathbf{v}', \mathbf{v}_1'\}$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v' \int d^3v_1' \int d\Omega' \, \sigma(\Omega') \, u' \, (f f_1 - f' f_1') \, [2 + \ln(f' f_1')]$$

$\frac{dH}{dt} > 0$ ou $\frac{dH}{dt} < 0$, dependendo se $f f_1 > f' f_1'$ ou $f f_1 < f' f_1'$

O Teorema H de Boltzmann

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega'\,\sigma(\Omega')\,u\,(f' f_1' - f f_1)\,[2 + \ln(f f_1)]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3v' \int d^3v_1' \int d\Omega'\,\sigma(\Omega')\,u'\,(f f_1 - f' f_1')\,[2 + \ln(f' f_1')]$$

Somando as duas, com $u = u'$ (colisões elásticas)

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega'\,\sigma(\Omega')\,u\,(\underbrace{f' f_1'}_{x} - \underbrace{f f_1}_{y})\,[\ln(f f_1) - \ln(f' f_1')]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega'\,\sigma(\Omega')\,u\,(x-y)\ln\frac{y}{x}$$

- Se $x > y$: $(x-y) > 0$ e $\ln\frac{y}{x} < 0$ $\rightarrow$ $\frac{dH}{dt} < 0$
- Se $x < y$: $(x-y) < 0$ e $\ln\frac{y}{x} > 0$ $\rightarrow$ $\frac{dH}{dt} < 0$
- Se $x = y$: $(x-y)\ln\frac{y}{x} = 0$ $\rightarrow$ $\frac{dH}{dt} = 0$

O Teorema H de Boltzmann: enunciado

Se $f(\mathbf{v}, t)$ é solução da equação de Boltzmann, o funcional

$$H(t) \equiv \int d^3v\, f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t)$$

obedece a desigualdade

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

A igualdade $dH/dt = 0$ corresponde à condição necessária para o equilíbrio, enquanto

$$f_0'(\mathbf{v}')f_0'(\mathbf{v}_1') - f_0(\mathbf{v})f_0(\mathbf{v}_1) = 0$$

é a condição suficiente para a definição do equilíbrio termodinâmico

O Teorema H de Boltzmann: enunciado

Se $f(\mathbf{v},t)$ é solução da equação de Boltzmann, considere o funcional

$$H(t) \equiv \int d^3v\, f(\mathbf{v},t)\, \ln f(\mathbf{v},t)\ .$$

Se num dado instante t o estado de um gás satisfaz a hipótese de caos molecular, então no instante seguinte $t+\delta t$ $(\delta t \to 0)$,

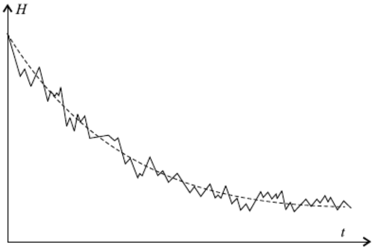
$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \text{, se e somente se } f(\mathbf{v},t) \text{ é do tipo Maxwell-Boltzmann}$$

Corolário: O funcional H tem uma direção preferencial de evolução no tempo.

O Teorema H de Boltzmann: significado físico

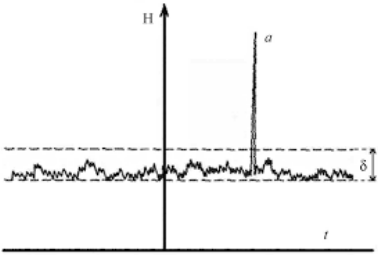
Estado inicial fora do equilíbrio



Linha tracejada: comportamento "médio" previsto pela equação de Boltzmann.

Pico local: sistema está num estado de caos molecular.

Sistema em equilíbrio



Região de ruido δ: estados do sistema com funções distribuição do tipo Maxwell-Boltzmann.

Flutuação a: fora da região de ruido, é muito rara e quase nunca ocorre espontaneamente.

Formulação de Boltzmann para a 2ª lei da Termodinâmica

Considere a situação de equilíbrio, onde f é do tipo Maxwell-Boltzmann

$$f(\mathbf{v},t) = f_0(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}$$

Nesta situação, usamos f_0 na definição do funcional $H(t) = H_0$

$$H \equiv H_0 = \int d^3v\, f_0(\mathbf{v}) \ln f_0(\mathbf{v})$$

teremos, com $\langle\mathbf{v}\rangle = \mathbf{0}$,

$$\begin{aligned} H_0 &= n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} \ln\left[n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\right]\int d^3v\, e^{-mv^2/2\kappa_B T} \\ &\quad - n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\frac{m}{2\kappa_B T}\int d^3v\, v^2\, e^{-mv^2/2\kappa_B T} = n\left\{\ln\left[n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\right] - \frac{3}{2}\right\}\end{aligned}$$

Formulação de Boltzmann para a 2ª lei da termodinâmica

$$H_0 = n\left\{\ln\left[n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\right] - \frac{3}{2}\right\}$$

que multiplicada por $-\kappa_B V$, resulta em

$$-\kappa_B V H_0 = -\kappa_B N \ln\left[n\left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}\kappa_B N$$

Mas $\kappa_B T$ pode ser substituida por $\kappa_B T = PV/N$ (gás ideal), ou seja

$$\begin{aligned}
-\kappa_B V H_0 &= -\kappa_B N \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi}\frac{N}{PV}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}\kappa_B N \\
&= -\kappa_B N \ln\left[\left(\frac{1}{P^3 V^5}\right)^{1/2}\right] - \kappa_B N \ln\left[N\left(\frac{mN}{2\pi}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}\kappa_B N
\end{aligned}$$

$$-\kappa_B V H_0 = \frac{3}{2}\kappa_B N \ln\left(PV^{5/3}\right) + \text{constante}$$

Formulação de Boltzmann para a 2ª lei da termodinâmica

Entropia de gás ideal (abordagem Termodinâmica)

$$S = S(U, V) \quad \rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + P\frac{dV}{T} \qquad (N \text{ fixo})$$

Como $U = \frac{3}{2}N\kappa_B T$ e $PV = N\kappa_B T$

$$dS = \frac{3}{2}N\kappa_B\frac{dT}{T} + N\kappa_B\frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} S(T,V) &= \frac{3}{2}N\kappa_B\int\frac{dT}{T} + N\kappa_B\int\frac{dV}{V} = \frac{3}{2}N\kappa_B\ln T + N\kappa_B\ln V + \text{constante} \\ &= N\kappa_B\ln\left(T^{3/2}V\right) + \text{constante} \end{aligned}$$

Mas $T = PV/N\kappa_B$ ou

$$S(T,V) = N\kappa_B\ln\left(P^{3/2}V^{5/2}\right) + \text{constante}$$

Formulação de Boltzmann para a 2ª lei da termodinâmica

Entropia de gás ideal (abordagem Termodinâmica)

$$S(T,V) = N\kappa_B \ln\left(P^{3/2}V^{5/2}\right) + \text{constante}$$

Comparada com H_0 (abordagem microscópica de Boltzmann)

$$-\kappa_B V H_0 = \frac{3}{2}\kappa_B N \ln\left(PV^{5/3}\right) + \text{constante}$$

vemos que $-\kappa_B V H_0 = S$, ou

$$H_0 = -\frac{S}{\kappa_B V}$$

O Teorema H e a 2ª lei da Termodinâmica

O teorema H afirma que para um volume fixo (gás isolado) se $H = H_0$ é mínimo (e constante) no equilíbrio, a **entropia é máxima** neste ponto.

Enquanto H não é mínimo, a entropia sempre aumenta, como resultado das colisões entre as moléculas.

O Teorema H de Boltzmann: implicações

1. a hipótese do caos molecular não fixa a forma de $f(\mathbf{v}, t)$
   - apenas fixa a independência estatística entre as velocidades das moléculas
   - a função distribuição $f(\mathbf{v}, t)$ **nem sempre satisfaz** o caos molecular
2. se $f(\mathbf{v}, t)$ satisfaz o caos molecular, $H(t)$ está num pico local
   - as colisões são as responsáveis pela mudança de $H(t)$
   - as colisões podem criar ou destruir o caos molecular
3. as colisões ocorrem ao acaso
4. o funcional $H(t)$ tem seu menor valor possível quando $f(\mathbf{v}, t)$ é do tipo Maxwell-Boltzmann
   - H flutua em torno do mínimo, como um ruído branco
   - grandes flutuações em torno do mínimo são improváveis

Para uma leitura mais aprofundada:

- Boltzmann, Ludwig. *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*. (Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules). Sitzungsberichte Akad. Wiss., Viena, part II, **66**, 275-370 (1872)
- Boltzmann, Ludwig. *Über die Beziehung eines allgemeine mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Warmetheorie*. (On the Relation of a General Mechanical Theorem to the Second Law of Thermodynamics). Sitzungsberichte Akad. Wiss., Viena, part II, **75**, 67-73 (1877)
- Boltzmann, Ludwig. *Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo*. (Reply to Zermelo's Remarks on the Theory of Heat). Annalen der Physik **57**, 773-784 (1896).
- Boltzmann, Ludwig. *Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgange*. (On Zermelo's Paper "On the Mechanical Explanation of Irreversible Processes"). Annalen der Physik **60**, 392-398 (1897).

Traduções encontradas 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.

Para uma leitura mais aprofundada:

- Salinas, S. R. A. Introdução a Física estatística. São Paulo: EDUSP, 1997. 464 p.
- Huang, Kerson. Statistical Mechanics. 2nd Edition. Cambridge: John Wiley & Sons, 2009. 493 p.
- Tolman, Richard C. New York: Dover, 1979. 660 p.
- Cattani, M. e Bassalo, J. M. F. Entropia, reversibilidade, erreversibilidade, equação de transporte e teorema *H* de Boltzmann e o teorema de retorno de Poincaré. Revista Brasileira de Ensino de Física **30**, 2301 (2008).