

Capítulo 1

Teoria cinética (clássica) dos gases

O objetivo desta unidade é apresentar as aproximações de Boltzmann e de Gibbs para o problema da mecânica estatística. Começaremos apresentando a abordagem de Boltzmann, através da chamada teoria cinética dos gases diluídos. Tal descrição se baseia numa equação de movimento para a função distribuição que descreve a evolução do sistema através de um espaço de fases

1.1 Condições de validade da aproximação clássica

Sejam s_0 e p_0 uma distância e um momento linear quaisquer, respectivamente. Para que uma partícula caracterizada por estas quantidades possa ser descrita a partir de uma **abordagem clássica**, ou seja, que os efeitos quânticos possam ser desprezados, a seguinte condição deve ser verificada,

$$s_0 p_0 \gg \hbar \quad (1.1)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck. A condição (1.1) é consequência direta do princípio de incerteza de Heisenberg,

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

relação que expressa a limitação inerente da abordagem quântica no que se refere à localização de uma partícula. Usando (1.1),

$$s_0 \gg \frac{\hbar}{p_0}. \quad (1.2)$$

O momento p_0 de uma partícula de massa m , de um gás à temperatura T , pode ser obtido a partir da velocidade mais provável desta partícula,

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

onde $\kappa_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann. Assim,

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

que substituído em (1.2) resulta na condição de validade clássica,

$$s_0 \gg \lambda_0, \quad (1.3)$$

onde

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\kappa_B T}} \quad (1.4)$$

é o comprimento de onda de de Broglie. Assim, se a condição (1.3) for verificada, o caráter ondulatório da onda de matéria da partícula caracterizada por λ_0 torna-se desprezível.

Podemos refinar ainda mais a condição de validade clássica (1.3), avaliando a distância típica s_0 . Para tanto, imagine que cada partícula do gás esteja localizada no centro de um cubo microscópico de lado s_0 , de tal forma que o volume total disponível para o gás de N partículas seja V , ou seja,

$$s_0^3 N = V, \quad \text{ou} \quad s_0 = \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (1.5)$$

Com isto, a condição de validade da aproximação clássica se reduz para

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2m\kappa_B T}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1. \quad (1.6)$$

Como consequência imediata da condição (1.6), cada molécula do gás pode ser considerada como uma partícula clássica (posição e momento bem definidos), perfeitamente distinguível das demais. Além disto, as condições em que tal relação é verificada são listadas abaixo:

- ⇒ o gás é suficientemente diluído ($N \rightarrow 0$ ou $N/V \rightarrow 0$): limite de gás ideal;
- ⇒ a temperatura T é suficientemente alta;
- ⇒ a massa m das moléculas não é muito grande.

Estimativa numérica da condição de validade:

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

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

Usando a equação de gás ideal, $\bar{p}V = N\kappa_B T$, podemos ter uma idéia da densidade envolvida,

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

Com isto, podemos avaliar o comprimento de onda de de Broglie e s_0 a partir das Eqs. (1.4) e (1.5), respectivamente, ou seja,

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

Neste caso vemos claramente que $s_0 \gg \lambda_0$, de tal forma que não precisamos levar em conta qualquer efeito quântico na descrição deste gás hélio.

- (2) Elétrons de condução no cobre (Cu) nas mesmas condições de temperatura e pressão:

Tomando a massa do elétron como $m \approx 10^{-27}$ g, podemos calcular seu comprimento de onda de de Broglie, $\lambda_0 \approx 12 \text{ \AA}$. Se considerarmos que existe 1 elétron de condução por átomo no metal e que a distância entre estes átomos é da ordem de 2 \AA , teremos $s_0 \approx 2 \text{ \AA}$, ou seja, a abordagem quântica torna-se claramente necessária neste caso.

As interações entre as moléculas do gás são levadas em conta apenas no momento em que estas colidem (através de uma seção de choque σ) entre si. A interação com as paredes do recipiente é simplificada enormemente, uma vez que a teoria considera apenas uma reflexão elástica das moléculas do gás quando estas colidem com as paredes, ou seja, estas não possuem estrutura atômica (não existe um potencial de interação). Finalmente, na aproximação clássica apenas um tipo de molécula é considerado.

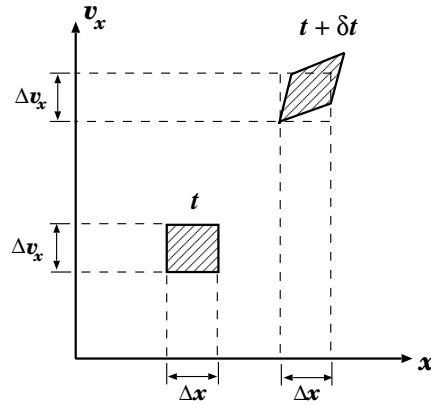


Figura 1.1: Evolução de um elemento de volume (projeção em duas dimensões) no espaço μ .

1.2 Função distribuição

Quando um número grande de constituintes são reunidos, o comportamento coletivo torna-se relevante, como veremos mais adiante. Assim, a teoria cinética não está preocupada na descrição do movimento individual de cada partícula do sistema. De fato, num sistema termodinâmico típico o número de componentes é da ordem do número de Avogadro ($\sim 10^{23}$), o que inviabiliza a solução exata ou mesmo aproximada das equações de movimento. Ao invés disto, é a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ que torna-se relevante, ou seja,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v \quad (1.7)$$

representa o número de moléculas que num tempo t possuem posição entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, e velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Na Eq. (1.7) os elementos de volume d^3r e d^3v não são infinitésimos no sentido matemático usual do cálculo, e sim elementos microscópicos, quando comparados com as dimensões do sistema macroscópico estudado, que contém um número muito grande de partículas.

Do ponto de vista formal, definimos um espaço de 6 dimensões (3 de posição e 3 de velocidade), chamado de espaço μ , formado pelas coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{v}) da molécula. Assim, um ponto neste espaço representa o estado de uma única molécula. Já o estado de um sistema de N moléculas será representado por N pontos no espaço μ ¹.

Se definirmos um elemento de volume $d^3r d^3v$ em torno de um dado ponto, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v$ representará o número de pontos neste volume, conforme projeção bidimensional da Fig. 1.1. Com isto, se percorrermos todo o espaço μ teremos, numa primeira aproximação,

$$N \approx \sum f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v, \quad (1.8)$$

onde a soma deve ser realizada sobre todos os elementos de volume. Evidentemente, podemos lançar mão dos conceitos do cálculo integral, escolhendo $d^3r d^3v$ de tal forma a conter um número grande de pontos. Com isto, a expressão acima pode ser reescrita como

$$N = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v, \quad (1.9)$$

desde que a densidade destes pontos não varie significativamente de elemento para elemento, ou seja, a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ deve ser contínua.

¹O espaço do sistema de N moléculas é $6N$ -dimensional.

Objetivo da teoria cinética: Pode-se dizer que o objetivo fundamental da teoria cinética é encontrar a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ para uma dada forma de interação molecular. Evidentemente, o *comportamento assintótico* desta função quando $t \rightarrow \infty$ representará as propriedades de *equilíbrio do sistema*. Portanto, podemos dizer também que a derivação da termodinâmica de um gás diluído faz parte dos objetivos da teoria cinética clássica.

1.3 Equação de Boltzmann para a função distribuição

Antes de obter a solução assintótica para a função distribuição, é preciso definir como esta varia no tempo, ou seja, precisamos obter uma equação de movimento para ela. Começemos com o caso mais simples, ou seja, na ausência de colisões,

1.3.1 Caso na ausência de colisões

Fazemos as seguintes hipóteses simplificadoras:

\Rightarrow cada molécula tem massa m e está sujeita a uma força externa \mathbf{F} (gravidade, por exemplo), que não depende da velocidade da molécula² (a força magnética está excluída, portanto);

\Rightarrow as colisões entre as moléculas são desprezadas ($\sigma = 0$).

Considere, então, que as moléculas num dado tempo t têm posições e velocidades no elemento $d^3r \, d^3v$, em torno de \mathbf{r} e \mathbf{v} , respectivamente. Num instante $t + \delta t$ estas moléculas terão novas coordenadas, $(\mathbf{r}', \mathbf{v}')$, em função de seu movimento sob a influência da força \mathbf{F} , ou seja,

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad e \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t . \quad (1.10)$$

Com isto, na ausência de colisões, as moléculas serão encontradas num elemento $d^3r' \, d^3v'$, em torno das novas coordenadas $(\mathbf{r}', \mathbf{v}')$, ou seja,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) \, d^3r' \, d^3v' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \, d^3r \, d^3v , \quad (1.11)$$

uma vez que o número de moléculas dentro de um dado elemento de volume se conserva durante a evolução do mesmo (todas as moléculas dentro do elemento estão sujeitas a mesma força \mathbf{F} e não existem colisões).

A transformação (1.10) também definirá como o elemento de volume evoluirá no tempo. Evidentemente, tal volume pode sofrer deformações durante seu movimento, conforme por exemplo a projeção da Fig. 1.1³. Entretanto, podemos relacionar os elementos de volume a tempos diferentes através da seguinte relação,

$$d^3r' \, d^3v' = |J| \, d^3r \, d^3v , \quad (1.12)$$

onde J é o Jacobiano da transformação (1.10), conforme discussão apresentada no apêndice A. As derivadas parciais do determinante da Eq. (A.14) para a transformação proposta, Eq. (1.10), podem ser escritas como

$$\begin{aligned} \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\beta} &= \delta_{\alpha\beta} , & \frac{\partial x'_\alpha}{\partial v_\beta} &= \delta_{\alpha\beta} \, dt , \\ \frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta} &= \frac{1}{m} \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \, dt , & \frac{\partial v'_\alpha}{\partial v_\beta} &= \delta_{\alpha\beta} , \end{aligned} \quad (1.13)$$

²Veja F. Ref. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, página 501, onde é discutido como incluir forças dependentes do tempo

³Uma prova rigorosa de tal deformação pode ser encontrada em W. Kaplan, *Advanced Calculus*, página 392, e em I. S. Sokolnikoff, *Advanced Calculus*, capítulo V

onde $\beta = 1, 2, 3$. Nota que a hipótese da não dependência da força com a velocidade simplifica enormemente o cálculo das derivadas acima. Com isto, o Jacobiano da transformação (1.10) pode ser escrito como

$$J = \frac{\partial(x', y', z', v'_x, v'_y, v'_z)}{\partial(x, y, z, v_x, v_y, v_z)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & dt & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & dt & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & dt \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial x} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial y} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial z} dt & 1 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (1.14)$$

onde os termos representados por \dots são todos proporcionais a dt . Com isto, não é difícil verificar que

$$J = 1 + \mathcal{O}(dt^2), \quad (1.15)$$

ou seja, $J = 1$ se tomarmos dt como infinitesimal. Temos, então, a partir da Eq. (1.12), que

$$d^3 r' d^3 v' = d^3 r d^3 v. \quad (1.16)$$

A equação acima poderia ter sido facilmente obtida se, ao invés da velocidade, tivéssemos considerado o momento \mathbf{p} como a variável canonicamente conjugada à posição \mathbf{r} , ou seja,

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ -\dot{p}_i &= \frac{\partial H}{\partial q_i}, \\ -\frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{\partial H}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

onde $H(q, p, t) = \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}, t)$ é o Hamiltoniano e $L(q, \dot{q}, t)$ é o Lagrangiano do sistema. Neste caso, não é difícil mostrar que o elemento de volume no espaço de fases é um dos *invariantes de Poincaré* sob uma transformação canônica⁴, ou seja, não muda a medida que o sistema evolui no tempo.

Temos, então, condições de escrever a equação de Boltzmann na ausência de colisões, Eq. (1.11), como

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (1.18)$$

Podemos refinar ainda mais esta equação, reescrevendo-a como

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \quad (1.19)$$

Expandindo até a primeira ordem em δt , teremos,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \delta t + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0 \\ \left[\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} \right] \delta t = 0. \end{aligned} \quad (1.20)$$

De maneira mais compacta, podemos escrever a equação de Boltzmann na ausência de colisões como

$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0, \quad (1.21)$$

⁴Veja, por exemplo, Goldstein, seção 9-4, página 397

onde \mathcal{D} é um operador definido como

$$\mathcal{D} \equiv \left[\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right], \quad (1.22)$$

e $\nabla_{\mathbf{r}}$, $\nabla_{\mathbf{v}}$ são, respectivamente, os operadores gradiente com respeito a \mathbf{r} e \mathbf{v} .

A Eq. (1.21) expressa a condição de que a função distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ permanece inalterada a medida que acompanhamos a evolução das moléculas através do espaço de fases, na ausência de colisões.

1.3.2 Caso com colisões: colisões binárias

Para incluir as colisões entre as moléculas, podemos iniciar a partir da Eq. (1.18), ou seja,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} \delta t. \quad (1.23)$$

Seguindo o mesmo procedimento que levou à Eq. (1.21), teremos

$$\mathcal{D}f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}, \quad (1.24)$$

onde o operador \mathcal{D} é dado pela Eq. (1.22). Precisamos agora especificar o termo devido às colisões. Como estamos estudando sistemas suficientemente diluídos, ou seja, o número de moléculas é muito pequeno, podemos usar as seguintes aproximações:

- (a) cada molécula consome uma fração relativamente grande de seu tempo a distâncias grandes de outras moléculas, de tal forma que ela não interage com estas.

“O tempo entre colisões é muito maior do que o tempo envolvido numa colisão”.

- (b) a probabilidade de que mais do que duas moléculas estejam localizadas suficientemente próximas a qualquer tempo, de modo que interajam com outras moléculas simultaneamente, é desprezível frente à probabilidade de que somente duas moléculas estejam envolvidas numa colisão.

“Colisões triplas ou com um maior número de moléculas ocorrem muito raramente, ou seja, apenas colisões binárias devem ser levadas em conta”.

Dito isto, nossa descrição de uma colisão binária é a mais simples possível: as moléculas são descritas como partículas (sem spin) de massas m_1 e m_2 , vetores posição \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , e velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 , que colidem elasticamente. A conservação do momento total se aplica, ou seja,

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = \mathbf{P} = \text{constante}. \quad (1.25)$$

Já a velocidade da molécula 1 relativa à molécula 2 pode ser escrita como

$$\mathbf{u} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (1.26)$$

Com isto,

$$\begin{aligned} m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 + m_2 \mathbf{v}_1 - m_2 \mathbf{v}_1 &= \mathbf{P} \\ (m_1 + m_2) \mathbf{v}_1 - m_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) &= \mathbf{P} \\ (m_1 + m_2) \mathbf{v}_1 &= \mathbf{P} + m_2 \mathbf{u}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Seguindo o mesmo procedimento anterior, não é difícil mostrar que

$$(m_1 + m_2) \mathbf{v}_2 = \mathbf{P} - m_1 \mathbf{u}. \quad (1.28)$$

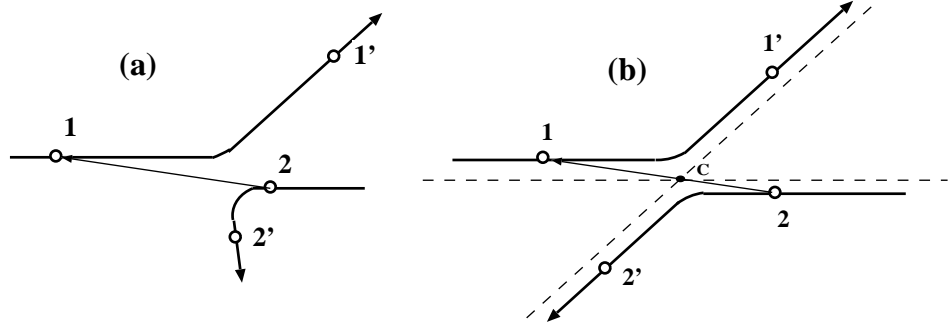


Figura 1.2: Uma colisão binária vista nos referenciais do (a) laboratório e do (b) centro de massa, identificado na figura por C.

A Eq. (1.27) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} (m_1 + m_2)\mathbf{v}_1 &= m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 + \frac{m_1}{m_1} m_2\mathbf{u} \\ \mathbf{v}_1 &= \mathbf{V} + \frac{\mu}{m_1} \mathbf{u}, \end{aligned} \quad (1.29)$$

onde

$$\mathbf{V} \equiv \frac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \quad \text{e} \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.30)$$

são a velocidade do centro de massa (CM) e a massa reduzida das partículas, respectivamente. Da mesma forma,

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \frac{\mu}{m_2} \mathbf{u}. \quad (1.31)$$

Com estas definições, podemos escrever a energia cinética total como

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 V^2 + \frac{1}{2} m_1 2 \frac{\mu}{m_1} \mathbf{V} \cdot \mathbf{u} + \frac{1}{2} m_1 \frac{\mu^2}{m_1^2} u^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2} m_2 V^2 - \frac{1}{2} m_2 2 \frac{\mu}{m_2} \mathbf{V} \cdot \mathbf{u} + \frac{1}{2} m_2 \frac{\mu^2}{m_2^2} u^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) V^2 + \frac{1}{2} \mu u^2 \end{aligned} \quad (1.32)$$

A figura 1.2 representa esquematicamente uma colisão binária típica, nos referenciais do (a) laboratório e do (b) centro de massa. As velocidades das moléculas *antes* da colisão são \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 , enquanto que \mathbf{v}'_1 e \mathbf{v}'_2 são as respectivas velocidades *após* o evento da colisão. A conservação do momento total garante que a velocidade do CM, \mathbf{V} , permaneça inalterada. Já a velocidade relativa \mathbf{u} , *antes* da colisão, assume o novo valor \mathbf{u}' . Como estamos, por hipótese, assumindo que as colisões são elásticas, temos que a energia cinética se conserva. Assim, $|\mathbf{u}| = |\mathbf{u}'|$, ou seja, a colisão muda apenas a direção do vetor velocidade relativa, como pode ser visto na figura 1.3(a).

Como nossa descrição é puramente clássica, podemos em princípio localizar precisamente as posições das moléculas. Assim, definimos o vetor posição do CM como

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (1.33)$$

e o vetor posição da molécula 1 relativo à molécula 2 (associado com \mathbf{u}) como

$$\mathbf{r}_{12} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (1.34)$$

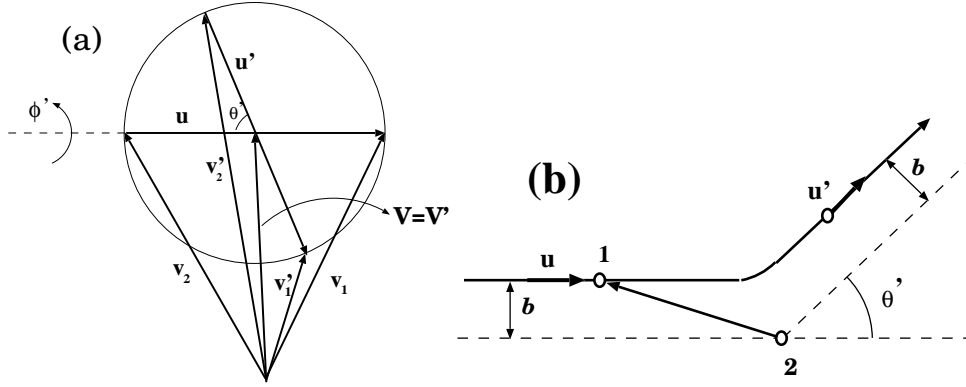


Figura 1.3: (a) Interpretação geométrica da conservação da energia e momento numa colisão binária. Os vetores \mathbf{u} e \mathbf{u}' estão sempre ao longo do diâmetro da esfera. Na figura, θ e ϕ são os ângulos de espalhamento. (b) Processo de espalhamento relativo à molécula 2, tomada como fixa.

Com isto, das Eqs. (1.29) e (1.31), podemos definir também os vetores posição relativos ao CM, ou seja,

$$\mathbf{r}_1^* \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{\mu}{m_1} \mathbf{r}_{12}, \quad (1.35)$$

e

$$\mathbf{r}_2^* \equiv \mathbf{r}_2 - \mathbf{R} = -\frac{\mu}{m_2} \mathbf{r}_{12}. \quad (1.36)$$

Estas duas equações podem ser reunidas, de tal forma que,

$$m_1 \mathbf{r}_1^* = -m_2 \mathbf{r}_2^*, \quad (1.37)$$

ou seja, no referencial do CM da Fig. 1.2(b) os vetores \mathbf{r}_1^* e \mathbf{r}_2^* têm sempre direções opostas e

$$\frac{|\mathbf{r}_1^*|}{|\mathbf{r}_2^*|} = \frac{m_2}{m_1}. \quad (1.38)$$

O vetor posição relativa \mathbf{r}_1^* passa sempre pelo CM, conforme Fig. 1.2(b). Além disto, se multiplicarmos a Eq. (1.29) pela massa m_1 da molécula, teremos,

$$\mathbf{p}_1 = m_1 \mathbf{V} + \mu \mathbf{u} = m_1 \mathbf{V} + \mu \frac{d\mathbf{r}_{12}}{dt}. \quad (1.39)$$

Assim,

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = \mu \frac{d^2 \mathbf{r}_{12}}{dt^2} = \mathbf{F}_{12}, \quad (1.40)$$

onde \mathbf{F}_{12} é a força (interna ao sistema) exercida pela molécula 2 sobre a molécula 1. Além disto, na derivação acima tomamos $d\mathbf{V}/dt = 0$, uma vez que o CM se move com velocidade constante (lembre-se que nas colisões binárias as forças são internas ao sistema e atuam apenas durante a colisão).

Esta última equação descreve o movimento da molécula 1 (através de \mathbf{r}_{12}) relativa à molécula 2 [veja figura 1.3(b)], como sendo equivalente ao movimento de uma partícula de massa μ , sob a ação de uma força \mathbf{F}_{12} , ou seja, no referencial do CM precisamos apenas analisar o movimento de umas das moléculas envolvidas na colisão, já que a outra se move sempre de maneira oposta. O problema reduz-se, então, ao espalhamento de uma molécula por um centro de forças fixo, representado na figura 1.4 pelo centro O. Esta molécula se aproxima de O com velocidade \mathbf{u} , com uma distância perpendicular à linha que passa por O igual a b , o chamado parâmetro de impacto.

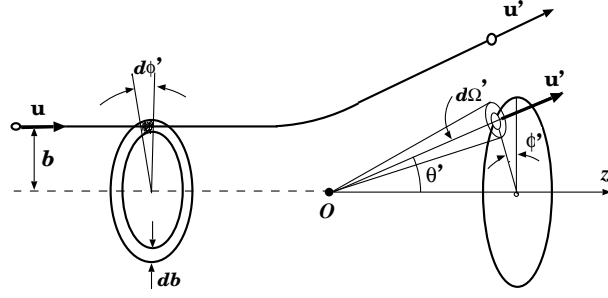


Figura 1.4: Espalhamento de uma molécula por um centro de força fixo O .

Neste sistema de referência, como resultado do processo de espalhamento, uma certa quantidade de partículas do tipo 1 emergirá por unidade de tempo a uma grande distância do alvo fixo 2, com velocidades no intervalo \mathbf{u}' e $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$. Dito de outra forma, podemos definir um elemento de ângulo sólido $d\Omega'$, com direção do vetor unitário $\hat{\mathbf{u}}' \equiv \mathbf{u}'/|\mathbf{u}'|$ do feixe espalhado, conforme pode ser visto na figura 1.4. O ângulo sólido Ω' , por outro lado, depende dos ângulos de espalhamento polar θ' e azimutal ϕ' , de \mathbf{u}' em relação à \mathbf{u} .

Evidentemente, as velocidades iniciais \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 não definem totalmente o evento de colisão. É preciso que se defina também o parâmetro de impacto b . Com isto, dadas estas velocidades, especificamos uma classe de eventos de colisão (todos com uma mesma velocidade de centro de massa), representados na figura 1.4 pelas trajetórias correspondentes aos diversos valores de parâmetro de impacto b , ou a todos os possíveis ângulos de espalhamento. Neste sentido, o resultado de uma colisão deve ser analisado em termos estatísticos. Isto pode ser feito, definindo a quantidade σ' , de tal forma que

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2 \quad (1.41)$$

representa o número de moléculas por unidade de tempo (por unidade de fluxo de moléculas do tipo 1 incidentes com velocidade \mathbf{u} sobre uma molécula do tipo 2) que emergem após a colisão, com velocidades entre \mathbf{v}'_1 e $\mathbf{v}'_1 + d\mathbf{v}'_1$ e entre \mathbf{v}'_2 e $\mathbf{v}'_2 + d\mathbf{v}'_2$.

Como o evento de colisão que estamos estudando conserva o momento total e a energia cinética, é razoável usar a descrição da figura 1.4, ou seja, imaginamos um feixe de partículas do tipo 1, com velocidade inicial \mathbf{u} , uniformemente distribuídas no espaço, que incidem sobre o centro de força O em 2. A velocidade de espalhamento, neste caso, é determinada totalmente pelos ângulos θ' e ϕ' (ambos medidos em relação à \mathbf{u}). Definimos, então, o fluxo uniforme de partículas incidentes 1 como \mathcal{F}_1 , por unidade de área e por unidade de tempo. Já o número de partículas por unidade de tempo que, em função do processo de espalhamento, possuem velocidades compreendidas entre \mathbf{u}' e $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$ no ângulo sólido $d\Omega'$, definimos como $d\mathcal{N}$. Assim,

$$d\mathcal{N} = \mathcal{F}_1 \sigma d\Omega', \quad (1.42)$$

onde $\sigma = \sigma(u; \mathbf{u}'/|\mathbf{u}'|)$ é definida como a seção de choque diferencial⁵, que possui unidades de área. Da mesma forma,

$$\sigma(\mathbf{u}') d\Omega' \quad (1.43)$$

representará o número de moléculas por unidade de tempo espalhadas com velocidade final \mathbf{u}' com uma direção compreendida pelo ângulo sólido $d\Omega'$. Reunindo esta última equação com (1.41), podemos mostrar que

$$\sigma(\mathbf{u}') d\Omega' = \int_{V'} \int_{\mathbf{u}} \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2, \quad (1.44)$$

onde usamos na derivação acima transformações semelhantes às Eqs. (1.29) e (1.31) para as velocidades \mathbf{v}'_1 e \mathbf{v}'_2 .

⁵A seção de choque total é definida como $\sigma_{\text{total}} = \int_{\Omega'} \sigma(\Omega') d\Omega'$.

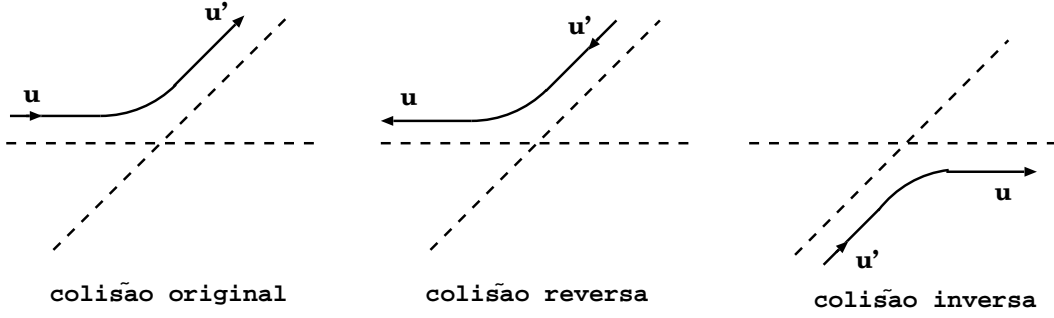


Figura 1.5: Representação esquemática das trajetórias relativas clássicas envolvidas nas simetrias envolvidas durante uma colisão binária.

O cálculo da seção de choque (diferencial ou total) exige que o potencial intermolecular seja conhecido. Além disto, mesmo que estejamos tratando as moléculas como entidades clássicas, o cálculo da seção de choque deve ser realizado usando o ferramental da mecânica quântica. A razão para tal exigência é que durante uma colisão ocorre a superposição (“overlap”) das funções de onda associadas com as moléculas. Com isto, devemos analisá-las como ondas planas, ao invés de pacotes de onda ⁶. A vantagem do uso da mecânica quântica reside no uso de importantes propriedades de simetria apresentadas pelas interações moleculares, de caráter eminentemente eletromagnéticas. Nos limitaremos a listá-las aqui.

(a) Simetria de inversão temporal : *colisão reversa*

as equações de movimento das moléculas são invariantes frente a uma inversão temporal do tipo $t \rightarrow -t$. Com isto, todas as velocidades são revertidas e o processo de colisão seria simplesmente invertido. Isto se reflete na seguinte igualdade para a seção de choque,

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \rightarrow -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2). \quad (1.45)$$

(b) Simetria frente a uma rotação e reflexão:

como as interações eletromagnéticas possuem estas propriedades de simetria, a seção de choque diferencial será invariante frente a estas transformações,

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(\mathbf{v}_1^*, \mathbf{v}_2^* \rightarrow \mathbf{v}'_1^*, \mathbf{v}'_2^*), \quad (1.46)$$

onde \mathbf{v}^* é o vetor obtido de \mathbf{v} após uma rotação no espaço ou uma reflexão com relação a um dado plano, ou uma combinação de ambas.

(c) Simetria de inversão espacial : *colisão inversa*

as equações de movimento são invariantes sob uma transformação que inverte o sinal das coordenadas espaciais do tipo $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Como as velocidades são definidas a partir dos vetores de posição, o sinal das mesmas deve também trocar de sinal, ou seja, $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$. Do ponto de vista da colisão, a inversão temporal, seguida de uma inversão das coordenadas, corresponde ao processo de espalhamento inverso, ou seja, a seção de choque permanece invariante frente ao espalhamento inverso,

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2). \quad (1.47)$$

Estas propriedades (duas delas) de simetria estão representadas na figura 1.5.

⁶Uma discussão mais elaborada sobre o caráter quântico do processo de espalhamento pode ser encontrada em K. Huang, *Statistical Mechanics*, página 58.

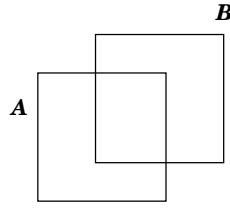


Figura 1.6: Evolução de um dado elemento de volume no espaço μ entre os instantes de tempo t e $t + \delta t$.

Derivação da equação de Boltzmann:

A fim de derivar uma forma explícita para o termo devido às colisões na Eq. (1.24), $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$, precisamos fazer além das aproximações listadas no início da seção 1.3.2, as seguintes hipóteses:

- as paredes do recipiente que contém o gás não interagem com as moléculas do mesmo, ou seja, não é preciso considerar um potencial de interação;
- qualquer efeito da força externa sobre a seção de choque é ignorada;
- a velocidade de uma molécula é descorrelacionada de sua posição. Dito de outra forma, ignoramos qualquer correlação entre as velocidades iniciais das moléculas envolvidas na colisão, de tal forma que, num dado elemento de volume d^3r em torno de \mathbf{r} , o número de pares de moléculas com respectivas velocidades em d^3v_1 em torno de \mathbf{v}_1 , e d^3v_2 em torno de \mathbf{v}_2 , é dado por

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d^3r d^3v_1 d^3v_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t) d^3r d^3v_1 d^3v_2. \quad (1.48)$$

Esta hipótese é conhecida como *caos molecular*⁷: 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 .

Evidentemente, a hipótese de caos molecular (voltaremos a falar dela durante a discussão do teorema H) só é válida para o caso de um gás suficientemente diluído, uma vez que o aumento da densidade faz com que as interações moleculares entre as partículas tornem-se relevantes. Neste caso, as velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 passam a apresentar forte correlação, fazendo com que a Eq. (1.48) deixe de ser válida.

Considere agora um dado elemento de volume d^3r . Na figura 1.6 o quadrado A representa este elemento em $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, enquanto B representa a evolução de A para o ponto $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)\delta t, t + \delta t)$. Se considerarmos a região A suficientemente pequena, qualquer colisão entre as moléculas existentes dentro da região *retira* um certo número de moléculas de A . Assim, num dado intervalo de tempo δt esta fração de moléculas retiradas de A por colisão **não** será encontrada em B . Portanto, podemos definir

$$R \delta t d^3r d^3v \quad (1.49)$$

como o número de colisões que ocorrem no intervalo entre t e $t + \delta t$, no qual uma das moléculas está inicialmente no elemento de volume $d^3r d^3v$ em torno de (\mathbf{r}, \mathbf{v}) . É este número de colisões que definirá a fração de moléculas *removidas* do volume A .

Da mesma forma, as moléculas inicialmente a tempo t *fora* da região A podem, devido às colisões, ser encontradas dentro da região B , ou seja,

$$\bar{R} \delta t d^3r d^3v \quad (1.50)$$

representa o número de colisões que ocorrem no intervalo entre t e $t + \delta t$, no qual uma das moléculas estará dentro de $d^3r d^3v$ em torno de (\mathbf{r}, \mathbf{v}) , ou seja, na região B . É este número de colisões que definirá a fração de moléculas *adicionadas* ao elemento de volume.

⁷Também conhecida como hipótese da independência estatística ou “stosszahlansatz”.

Podemos, então, reunir as Eqs. (1.49) e (1.50) para escrever uma forma para o termo devido às colisões na Eq. (1.24), ou seja,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t. \quad (1.51)$$

Com isto, o número de moléculas em B no tempo $t + \delta t$, quando $\delta t \rightarrow 0$, é igual ao número de moléculas originalmente em A no tempo t , mais o ganho líquido de moléculas devido às colisões, que é a essência da Eq. (1.24).

Começemos pela redução no número de moléculas. Num dado elemento de volume d^3r um certo número A de moléculas, com velocidades em torno de \mathbf{v} , são espalhadas por outras A_1 moléculas (que estão dentro do mesmo volume) com velocidade \mathbf{v}_1 . Definimos este número inicial de pares $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ que colidem através da Eq. (1.48), ou seja, usamos explicitamente a hipótese do *caos molecular*. Em função do espalhamento, as A moléculas têm sua velocidade modificada de \mathbf{v} para \mathbf{v}' , enquanto que as A_1 moléculas mudam de \mathbf{v}_1 para \mathbf{v}'_1 , com uma probabilidade de transição dada pela Eq. (1.41), ou seja,

$$\sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3v' d^3v'_1. \quad (1.52)$$

Na Eq. (1.48) o termo $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d^3r d^3v_1$ representa o número de moléculas “alvo” A_1 . Por outro lado, se multiplicarmos (1.48) por $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$, o módulo da velocidade relativa, definiremos o fluxo relativo das A moléculas incidentes sobre as A_1 moléculas “alvo”, ou seja,

$$I \equiv |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v. \quad (1.53)$$

Com isto, o número de transições $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ num dado elemento de volume d^3r em torno de \mathbf{r} que, num dado intervalo de tempo δt , *retiram* moléculas de d^3r é dado por

$$[|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v] [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d^3r d^3v_1] [\sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3v' d^3v'_1] \delta t. \quad (1.54)$$

Integrando esta última equação sobre todos os valores de \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}' e \mathbf{v}'_1 , podemos relacioná-la com a Eq. (1.49),

$$\begin{aligned} R \delta t d^3r d^3v &= \delta t d^3r d^3v \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \times \\ &\times f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1), \end{aligned} \quad (1.55)$$

ou seja,

$$R = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1), \quad (1.56)$$

Para calcular o acréscimo de moléculas devido às colisões, Eq. (1.50), consideramos o mesmo elemento de volume d^3r . Após o espalhamento, uma certa quantidade de moléculas, inicialmente fora do volume em questão, terão velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, o intervalo de velocidades que define o elemento de volume d^3v usado na derivação da Eq. (1.56). De fato, este espalhamento corresponde à **colisão inversa** do caso anterior, representado na figura 1.5. Para ser mais preciso, consideramos todas as moléculas em d^3r com velocidades iniciais \mathbf{v}' e \mathbf{v}'_1 , de tal forma que, em função do espalhamento, uma delas adquire uma velocidade (fixa) no intervalo entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, enquanto a outra adquire qualquer velocidade entre \mathbf{v}_1 e $\mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$.

O número de moléculas por unidade de tempo que emergem após a colisão, neste caso, é dado por

$$\sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) d^3v d^3v_1. \quad (1.57)$$

Já o fluxo relativo de moléculas com velocidade inicial em torno de \mathbf{v}' é dado por

$$I \equiv |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3v', \quad (1.58)$$

sendo este fluxo espalhado por $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) d^3r d^3v'_1$ moléculas “alvo”, com velocidades em torno de \mathbf{v}'_1 . Seguindo o mesmo procedimento do caso anterior, não é difícil mostrar que a Eq. (1.50) pode ser reescrita como

$$\bar{R} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1). \quad (1.59)$$

Nota que não integramos sobre \mathbf{v} , uma vez que esta velocidade tem valor bem definido no elemento de volume considerado.

Antes de escrevermos o termo devido às colisões, podemos fazer algumas simplificações nas expressões de R e \bar{R} acima. Primeiro, usando a simetria da colisão inversa vista anteriormente,

$$\sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1). \quad (1.60)$$

Além disto, definindo as velocidades relativas como

$$\mathbf{u} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 \quad e \quad \mathbf{u}' \equiv \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1, \quad (1.61)$$

e, usando a conservação da energia para as colisões elásticas que estamos considerando, pode-se mostrar que

$$|\mathbf{u}'| = |\mathbf{u}| = u. \quad (1.62)$$

Com isto,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d^3v_1 d^3v'_1 d^3v', \quad (1.63)$$

onde

$$\begin{aligned} f &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), & f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \\ f' &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), & f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t). \end{aligned} \quad (1.64)$$

Usando a Eq. (1.44) e integrando sobre o ângulo sólido $d\Omega'$, podemos obter finalmente a equação de Boltzmann para o caso com colisões binárias, Eq. (1.24),

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f = \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega'} (f' f'_1 - f f_1) u \sigma(\Omega') d\Omega' d^3v_1. \quad (1.65)$$

A equação de Boltzmann é do tipo integro-diferencial, de caráter não-linear. Para sua obtenção, algumas aproximações foram feitas. A primeira delas é ter considerado apenas um tipo de molécula sem spin. Se outros tipos de moléculas fossem considerados, teríamos que definir uma função distribuição para cada espécie. Além disto, se estes diferentes tipos de moléculas se envolvessem em espalhamentos mútuos, o acoplamento entre as diferentes funções distribuição se daria através do termo de colisão. Por outro lado, se as moléculas tivessem spin, ainda poderíamos usar a Eq. (1.65), contanto que os estados de spin fossem igualmente ocupados, uma vez que a função distribuição, neste caso, seria independente do número quântico de spin. Se isto não fosse verdade, teríamos que considerar os diferentes estados de spin (ou estados excitados) como um tipo diferente de molécula. Por último, se a hipótese de caos molecular não fosse usada, o termo $(\partial f / \partial t)_{\text{col}}$ não seria expresso em termos da função distribuição f apenas. Ao invés disto, a Eq. (1.65) seria substituída por uma equação que relaciona f com uma função de correlação de duas partículas. No caso mais geral, teríamos um conjunto de equações acopladas, que é a essência da hierarquia BBGKY⁸.

⁸De Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon. Veja por exemplo K. Huang, *Statistical Mechanics*, segunda edição, página 65.

1.4 Estado de equilíbrio de um gás ideal

Por definição, a função distribuição de equilíbrio é a solução da equação de Boltzmann independente do tempo. Além disto, é a forma assintótica da função distribuição, quando $t \rightarrow \infty$. Para encontrar esta solução assintótica, começamos supondo que não existem forças externas, de tal forma que a função distribuição é independente da posição \mathbf{r} , ou seja, pode ser expressa simplesmente por $f(\mathbf{v}, t)$. Definimos, então, a função distribuição de equilíbrio, $f_0(\mathbf{v})$, como a solução de $\partial f(\mathbf{v}, t)/\partial t = 0$, ou seja, $f_0(\mathbf{v})$ satisfaz a equação

$$0 = \int d^3v_1 \int d\Omega' \sigma(\Omega') u [f'_0(\mathbf{v}') f'_0(\mathbf{v}'_1) - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1)] , \quad (1.66)$$

onde \mathbf{v} é uma dada velocidade. Como, em geral, $\sigma \neq 0$ e $u \neq 0$, uma condição *suficiente* para o equilíbrio, a partir da Eq. (1.66), é dada pela relação

$$f'_0(\mathbf{v}') f'_0(\mathbf{v}'_1) - f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1) = 0 , \quad (1.67)$$

onde $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1\} \rightarrow \{\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1\}$ representa um processo de espalhamento qualquer.

Teorema H de Boltzmann

Para mostrar que a Eq. (1.67) também é uma condição *necessária* para o equilíbrio, começamos definindo o funcional $H(t)$ como

$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t) . \quad (1.68)$$

A seguir, derivamos em relação ao tempo,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \ln f(\mathbf{v}, t)] , \quad (1.69)$$

uma vez que $f(\mathbf{v}, t)$ é o único fator que depende do tempo (não temos forças externas). Assim, da definição de equilíbrio e da Eq. (1.69) temos que

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dH}{dt} = 0 , \quad (1.70)$$

ou seja, a condição *necessária* para o equilíbrio ($\partial f(\mathbf{v}, t)/\partial t = 0$) corresponde à

$$\frac{dH}{dt} = 0 . \quad (1.71)$$

Para mostrar que esta equação equivale à condição (1.67), começamos utilizando a equação de Boltzmann para as hipóteses que estamos usando,

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d^3v_1 \int d\Omega' \sigma(\Omega') u (f' f'_1 - f f_1) . \quad (1.72)$$

Com isto, podemos escrever a Eq. (1.69) como

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \sigma(\Omega') u (f' f'_1 - f f_1) [1 + \ln f] . \quad (1.73)$$

A equação de Boltzmann foi obtida tomando o fluxo incidente com velocidade \mathbf{v} , de tal forma que a integração no lado direito da Eq. (1.65) foi realizada sobre todas as velocidades \mathbf{v}_1 da partícula alvo. A mesma análise poderia ter sido feita tomando a situação inversa, ou seja, tomando o fluxo incidente com velocidade \mathbf{v}_1 sobre as partículas alvo com velocidade \mathbf{v} . Isto corresponderia a uma troca de variáveis de integração na Eq. (1.73). Como $\sigma(\Omega')$ é invariante frente a esta troca, teríamos como resultado o mesmo valor de dH/dt , ou seja,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v \int d\Omega' \sigma(\Omega') u (f' f'_1 - f f_1) [1 + \ln f_1] , \quad (1.74)$$

pode ser somada com (1.73), de tal forma que

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \sigma(\Omega') u (f' f'_1 - f f_1) [2 + \ln(f f_1)] . \quad (1.75)$$

Podemos usar a simetria de inversão espacial, ou seja, a colisão inversa obtida na troca entre $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1\}$ e $\{\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1\}$, e escrever uma equação análoga à Eq. (1.73),

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v' \int d^3v'_1 \int d\Omega' \sigma'(\Omega') u' (f f_1 - f' f'_1) [2 + \ln(f' f'_1)] . \quad (1.76)$$

Como $d^3v' d^3v'_1 = d^3v d^3v_1$, $u' = u$ e $\sigma'(\Omega') = \sigma(\Omega')$, e levando em conta que dH/dt nas Eqs. (1.75) e (1.76) são iguais, não é difícil mostrar que a metade da soma destas duas equações resulta em

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3v \int d^3v_1 \int d\Omega' \sigma(\Omega') u (f' f'_1 - f f_1) [\ln(f f_1) - \ln(f' f'_1)] . \quad (1.77)$$

Tomando $f' f'_1 = x$ e $f f_1 = y$, podemos analisar o comportamento de dH/dt em (1.77). De fato, seu integrando tem a forma

$$(x - y) \ln \frac{y}{x} . \quad (1.78)$$

- Se $x > y$: $(x - y) > 0$ e $\ln \frac{y}{x} < 0$. Com isto, o produto $(x - y) \ln \frac{y}{x} < 0$ sempre;
- Se $x < y$: $(x - y) < 0$ e $\ln \frac{y}{x} > 0$. Logo, $(x - y) \ln \frac{y}{x} < 0$.
- Se $x = y$: neste caso, $(x - y) \ln \frac{y}{x} = 0$

Vemos, então, que o integrando em (1.77) nunca é positivo. Esta é a essência do **teorema H de Boltzmann**:

Se $f(\mathbf{v}, t)$ é solução da equação de Boltzmann, então a função $H(t)$, definida pela Eq. (1.68) obedece a desigualdade

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 . \quad (1.79)$$

A igualdade $dH/dt = 0$ corresponde à condição *necessária* para o equilíbrio. Tal condição se verifica somente se

$$f'_0(\mathbf{v}') f'_0(\mathbf{v}'_1) = f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}_1) , \quad (1.80)$$

onde usamos explicitamente a função $f_0(\mathbf{v})$ como uma função distribuição de equilíbrio. Com isto, vemos que a Eq. (1.67) é a condição *necessária e suficiente* para a definição do equilíbrio termodinâmico.

1.5 A Função distribuição de Maxwell-Boltzmann

Mostramos anteriormente que se uma função distribuição $f_0(\mathbf{v})$ é de equilíbrio, deve satisfazer a condição suficiente (1.67). Vejamos então como obter esta função, seguindo a argumentação do problema 14.6 encontrado em F. Reif, "Fundamentals of Statistical Physics".

Primeiro, a condição de equilíbrio (1.67) pode ser reescrita como

$$\ln f'_0(\mathbf{v}') + \ln f'_0(\mathbf{v}'_1) = \ln f_0(\mathbf{v}) + \ln f_0(\mathbf{v}_1) , \quad (1.81)$$

isto é, a soma das quantidades antes da colisão é igual a soma das correspondentes quantidades após a colisão. Sabemos que as únicas quantidades conservadas numa colisão, além de uma constante, são as três componentes do momento da molécula e sua energia cinética. Assim, a condição de equilíbrio (1.81) é satisfeita por uma expressão da forma

$$\ln f_0 = A + B_x m v_x + B_y m v_y + B_z m v_z + C \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) , \quad (1.82)$$

onde os coeficientes A , B_x , B_y , B_z e C são constantes. A mesma equação pode ser reescrita como

$$\ln f_0 = A + m\mathbf{B} \cdot \mathbf{v} + C \left(\frac{1}{2}mv^2 \right), \quad (1.83)$$

onde \mathbf{B} é um vetor constante qualquer. Com isto,

$$f_0(\mathbf{v}) = D e^{m\mathbf{B} \cdot \mathbf{v} + C(\frac{1}{2}mv^2)}, \quad (1.84)$$

onde fizemos $e^A = D$, já que A é uma constante.

Ao invés de usar a forma (1.84), façamos algumas manipulações algébricas nesta equação, como por exemplo somando e subtraindo $CmB^2/(2C^2)$ no argumento da sua exponencial, de tal forma que

$$f_0(\mathbf{v}) = D e^{\frac{1}{2}mC \left[(\mathbf{v} + \frac{\mathbf{B}}{C})^2 - \frac{B^2}{C^2} \right]}. \quad (1.85)$$

Da condição de normalização, usando o fato da função distribuição de equilíbrio depender apenas da velocidade, teremos,

$$\begin{aligned} N &= V \int d^3v f_0(\mathbf{v}) \\ n &= D e^{-\frac{mB^2}{2C}} \int d^3v e^{\frac{1}{2}mC(\mathbf{v} + \frac{\mathbf{B}}{C})^2}. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Fazemos então a troca de variável $\mathbf{v} + \frac{\mathbf{B}}{C} = \mathbf{u}$, já que $d^3v = d^3u$ (o vetor \mathbf{B} é constante). Com isto,

$$n = D e^{-\frac{mB^2}{2C}} \int d^3u e^{\frac{1}{2}mCu^2} = D e^{-\frac{mB^2}{2C}} 4\pi \int_0^\infty du u^2 e^{\frac{1}{2}mCu^2}, \quad (1.87)$$

onde usamos coordenadas polares esféricas em $d^3u = u^2 \sin\theta du d\theta d\phi$. Nota que esta integral diverge, a menos que a constante C seja negativa, de tal forma que n dado pela Eq. (1.87) seja finito. Fazemos isto tomando $C \rightarrow -|C|$. Assim,

$$n = 4\pi D e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int_0^\infty du u^2 e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2}. \quad (1.88)$$

A integral gaussiana do tipo

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (1.89)$$

pode ser aplicada na equação para n acima, de tal forma que

$$n = D e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \left(\frac{2\pi}{m|C|} \right)^{3/2}, \quad (1.90)$$

ou seja,

$$D = n \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{mB^2}{2|C|}}. \quad (1.91)$$

Calculamos agora a velocidade média $\langle \mathbf{v} \rangle$ da molécula

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v} \rangle &\equiv \frac{1}{n} \int d^3v \mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) \\ &= \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3v \mathbf{v} e^{-\frac{1}{2}m|C|(\mathbf{v} - \frac{\mathbf{B}}{|C|})^2}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

onde usamos explicitamente a condição de normalização $\int d^3v f = n$, e mantivemos a constante como D por conveniência. Fazendo a mesma troca de variável acima, teremos

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v} \rangle &= \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3u \left(\mathbf{u} + \frac{\mathbf{B}}{|C|} \right) e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2} \\ &= \frac{D}{n} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3u \mathbf{u} e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2} + \frac{D}{n} \frac{\mathbf{B}}{|C|} e^{\frac{mB^2}{2|C|}} \int d^3u e^{-\frac{1}{2}m|C|u^2}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

A segunda integral em (1.93) já foi feita anteriormente. Já a primeira, não é difícil mostrar que se anula,

$$\begin{aligned} \int d^3u \mathbf{u} e^{-au^2} &= \mathbf{i} \int_{-\infty}^{\infty} du_x \int_{-\infty}^{\infty} du_y \int_{-\infty}^{\infty} du_z u_x e^{-au^2} + \mathbf{j} \int_{-\infty}^{\infty} du_x \int_{-\infty}^{\infty} du_y \int_{-\infty}^{\infty} du_z u_y e^{-au^2} + \\ &+ \mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} du_x \int_{-\infty}^{\infty} du_y \int_{-\infty}^{\infty} du_z u_z e^{-au^2} . \end{aligned} \quad (1.94)$$

Como $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$, as integrais acima ficam independentes. Com isto, não é difícil perceber que todos os termos se anulam, uma vez que as integrais do tipo

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-ax^2} \quad (1.95)$$

têm integrando ímpar, se anulando portanto quando integradas de $-\infty$ a ∞ . Assim, a Eq. (1.93) se reduz para

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{D}{n} e^{\frac{mE^2}{2|C|}} \frac{\mathbf{B}}{|C|} \left(\frac{2\pi}{m|C|} \right)^{3/2} . \quad (1.96)$$

Mas da Eq. (1.91) podemos usar o valor da constante D , ou seja, a equação acima se reduz para

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\mathbf{B}}{|C|} . \quad (1.97)$$

Substituindo este valor na Eq. (1.91) teremos

$$D = n \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2} \langle \mathbf{v} \rangle^2} , \quad (1.98)$$

como também na Eq. (1.85) para a função distribuição,

$$\begin{aligned} f_0(\mathbf{v}) &= D e^{-\frac{1}{2}m|C|[(\mathbf{v}-\langle \mathbf{v} \rangle)^2 - \langle \mathbf{v} \rangle^2]} \\ &= n \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2} \langle \mathbf{v} \rangle^2} e^{-\frac{1}{2}m|C|(v^2 - 2\mathbf{v} \cdot \langle \mathbf{v} \rangle)} \\ &= n \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2} [v^2 - 2\mathbf{v} \cdot \langle \mathbf{v} \rangle + \langle \mathbf{v} \rangle^2]} , \end{aligned} \quad (1.99)$$

ou seja,

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|C|}{2} (\mathbf{v}-\langle \mathbf{v} \rangle)^2} . \quad (1.100)$$

Precisamos ainda encontrar o valor da constante C . Para tanto, calculemos a energia cinética média ϵ de uma molécula,

$$\epsilon \equiv \frac{1}{n} \int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f_0(\mathbf{v}) . \quad (1.101)$$

Por simplicidade, podemos tomar $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$. Com isto,

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{m}{2} \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} \int d^3v v^2 e^{-\frac{m|C|}{2} v^2} \\ &= \frac{m}{2} \left(\frac{m|C|}{2\pi} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} dv v^4 e^{-\frac{m|C|}{2} v^2} \\ &= \frac{3}{2|C|} \quad \rightarrow \quad |C| = \frac{3}{2\epsilon} . \end{aligned} \quad (1.102)$$

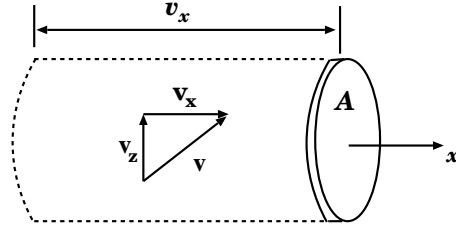


Figura 1.7: Disco de área unitária usado no cálculo da pressão.

Assim, a Eq. (1.100) se reduz para

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{3m}{4\pi\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\frac{3m}{4\epsilon}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}. \quad (1.103)$$

Precisamos agora obter o valor da energia ϵ da molécula, por exemplo, em termos da energia térmica $\kappa_B T$. Podemos obter tal relação verificando a pressão exercida pelas moléculas de um gás ideal sobre as paredes do recipiente que o contém. Considere para tanto a figura 1.7. A pressão neste caso é definida através da força média por unidade de área que é exercida pelas moléculas do gás sobre uma das faces expostas ao mesmo (as paredes refletem elasticamente as moléculas), como o disco A de área unitária da figura 1.7. Neste caso, uma molécula só pode atingir a face A se sua velocidade tem componente $v_x > 0$. Logo, a perda de momento é dada por $\Delta p_x = 2mv_x$. Já o número de moléculas refletidas por segundo é dado pelo número de moléculas dentro da região definida pelo cilindro, ou seja,

$$v_x f_0(\mathbf{v}) d^3 v, \quad \text{com} \quad v_x > 0. \quad (1.104)$$

Portanto, a pressão, para um gás com velocidade média zero, é dada por

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} (2mv_x) v_x f_0(\mathbf{v}) d^3 v \\ &= 2mn \left(\frac{3m}{4\pi\epsilon} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv_x v_x^2 \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z e^{-\frac{3m}{4\epsilon} v^2} \\ &= 2mn \left(\frac{3m}{4\pi\epsilon} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv_x v_x^2 e^{-\frac{3m}{4\epsilon} v_x^2} \int_{-\infty}^\infty dv_y e^{-\frac{3m}{4\epsilon} v_y^2} \int_{-\infty}^\infty dv_z e^{-\frac{3m}{4\epsilon} v_z^2}. \end{aligned} \quad (1.105)$$

As integrais são todas gaussianas. Assim,

$$P = \frac{2}{3} n \epsilon. \quad (1.106)$$

Como o gás é ideal, podemos usar sua equação de estado,

$$P = n \kappa_B T, \quad (1.107)$$

ou seja, podemos escrever a energia de cada molécula em função da temperatura do gás,

$$\epsilon = \frac{3}{2} \kappa_B T. \quad (1.108)$$

Este resultado é o famoso teorema da equipartição da energia: “Para cada grau de liberdade, a energia se divide em $\frac{1}{2} \kappa_B T$ por grau”. Como estamos considerando apenas translação (as moléculas são monoatômicas), são três graus de liberdade. Se as moléculas fossem diatômicas, teríamos que incluir mais dois graus de rotação, ou seja, a energia por molécula seria $\epsilon = \frac{5}{2} \kappa_B T$.

Podemos, finalmente, reunir todas as expressões derivadas acima para escrever a função distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann, para um gás diluído na ausência de forças externas, como

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}. \quad (1.109)$$

Se estivermos sob a ação de uma força externa conservativa ($\mathbf{F} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$), podemos analisar o que acontece com a função distribuição de um gás diluído, reescrevendo a função distribuição como

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_0(\mathbf{v})e^{-\phi(\mathbf{r})/\kappa_B T}, \quad (1.110)$$

onde $f_0(\mathbf{v})$ é a função distribuição de equilíbrio na ausência de forças externas. Nota que a Eq. (1.110) também é solução da equação de Boltzmann, uma vez que $\partial f/\partial t = 0$ ($\phi(\mathbf{r})$ independe do tempo, assim como $f_0(\mathbf{v})$) e $(\partial f/\partial t)_{\text{col}} = 0$ ($f_0(\mathbf{v})$ é solução da Eq. (1.67) e $\phi(\mathbf{r})$ independe de \mathbf{v}). Com isto, é só mostrar que

$$\left[\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 0. \quad (1.111)$$

Podemos reescrever (1.110), então, como

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2}, \quad (1.112)$$

onde

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n e^{-\phi(\mathbf{r})/\kappa_B T}. \quad (1.113)$$

Por fim, podemos obter algumas relações da termodinâmica de um gás diluído. A energia interna U , por exemplo, é dada por

$$U = N\epsilon = \frac{3}{2}N\kappa_B T, \quad (1.114)$$

e é função da temperatura do gás apenas. Com isto, o calor específico a volume constante, c_V , pode ser escrito como

$$c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2}N\kappa_B. \quad (1.115)$$

A segunda lei pode ser obtida de maneira análoga. Para verificar isto, substituímos na definição da função H a função distribuição de equilíbrio, ou seja, calculamos H no equilíbrio, H_0 ,

$$\begin{aligned} H_0 &= n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \right] \int d^3v e^{-m(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2/2\kappa_B T} - \\ &\quad - n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \frac{m}{2\kappa_B T} \int d^3v (\mathbf{v} - \langle\mathbf{v}\rangle)^2 e^{-m(\mathbf{v}-\langle\mathbf{v}\rangle)^2/2\kappa_B T}. \end{aligned} \quad (1.116)$$

Como as integrais acima têm uma forma gaussiana apropriada, não é difícil verificar que H_0 pode ser escrita como

$$H_0 = n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\} \quad (1.117)$$

Para verificar que relação tal equação tem com a segunda lei da termodinâmica, comecemos multiplicando-a por $-\kappa_B V$,

$$-\kappa_B V H_0 = -\kappa_B N \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}\kappa_B N, \quad (1.118)$$

onde usamos explicitamente $n = N/V$. Mas da equação de estado de um gás ideal,

$$PV = N\kappa_B T \quad \rightarrow \quad \kappa_B T = \frac{PV}{N}, \quad (1.119)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} -\kappa_B V H_0 &= -\kappa_B N \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi} \frac{N}{PV} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \kappa_B N \\ &= -\kappa_B N \ln \left[\left(\frac{1}{P^3 V^5} \right)^{1/2} \right] - \kappa_B N \ln \left[N \left(\frac{mN}{2\pi} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \kappa_B N . \end{aligned} \quad (1.120)$$

Podemos reunir os últimos dois termos numa constante qualquer, ou seja,

$$-\kappa_B V H_0 = \frac{3}{2} \kappa_B N \ln (PV^{5/3}) + \text{constante} . \quad (1.121)$$

Precisamos agora calcular a entropia de um gás ideal. Temos duas possibilidades: calculando-a a partir da função de partição, não estudada ainda, ou usando as leis da termodinâmica. Usemos esta última opção, escrevendo

$$TdS = dQ = dU + PdV , \quad (1.122)$$

onde usamos explicitamente a relação entre o calor dQ e entropia e a primeira lei da termodinâmica. Com isto,

$$dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T} . \quad (1.123)$$

Mas para um gás ideal temos que $U = \frac{3}{2} N \kappa_B T$ e $PV = N \kappa_B T$,

$$dS = \frac{3}{2} N \kappa_B \frac{dT}{T} + N \kappa_B \frac{dV}{V} . \quad (1.124)$$

Como a entropia é uma variável de estado, dU pode ser integrada para obter a entropia U , ou seja,

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \frac{3}{2} N \kappa_B \int \frac{dT}{T} + N \kappa_B \int \frac{dV}{V} \\ &= \frac{3}{2} N \kappa_B \ln T + N \kappa_B \ln V + \text{constante} \\ &= N \kappa_B \ln T^{3/2} + N \kappa_B \ln V + \text{constante} \\ &= N \kappa_B \ln (T^{3/2} V) + \text{constante} . \end{aligned} \quad (1.125)$$

Usando a equação de gás ideal, $T = PV/N\kappa_B$,

$$S(T, V) = N \kappa_B \ln (P^{3/2} V^{5/2}) + \text{constante} , \quad (1.126)$$

onde absorvemos na constante os termos em N e κ_B . Com isto, podemos reescrever a equação acima numa forma semelhante à Eq. (1.121), ou seja,

$$S(T, V) = N \kappa_B \ln (PV^{5/3})^{3/2} + \text{constante} . \quad (1.127)$$

Comparando esta equação com (1.121), vemos que

$$-\kappa_B V H_0 = S , \quad (1.128)$$

ou seja,

$$H_0 = -\frac{S}{\kappa_B V} . \quad (1.129)$$

Portanto, o teorema H afirma que para um volume fixo (gás isolado), a **entropia nunca diminui**, que é exatamente o enunciado da segunda lei da termodinâmica.

1.6 Distribuições de velocidades e valores médios

A função distribuição de equilíbrio que obtivemos é função do módulo da velocidade. Poderíamos, entretanto, estar interessados na distribuição de velocidades para uma dada componente, como por exemplo a componente x . Neste caso, definimos a quantidade

$$g(v_x)dv_x \quad (1.130)$$

como o número médio de moléculas por unidade de volume, com a componente x da velocidade no intervalo v_x e $v_x + dv_x$, independentemente dos valores de velocidade para as outras componentes. Assim, tomando $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$,

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= \int f_0(\mathbf{v}) d^3v \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} dv_x \int \int e^{-(m/2\kappa_B T)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_z^2} \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_x^2} dv_x \left(\sqrt{\frac{2\pi\kappa_B T}{m}} \right)^2, \end{aligned} \quad (1.131)$$

ou

$$g(v_x)dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\kappa_B T}v_x^2} dv_x. \quad (1.132)$$

A condição de normalização, evidentemente, se escreve através da seguinte relação,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x)dv_x = n. \quad (1.133)$$

Assim, a Eq. (1.132) indica que a componente da velocidade na direção x se distribui numa forma Gaussiana, simétrica em torno do valor médio

$$\langle v_x \rangle = 0, \quad (1.134)$$

uma vez que para cada valor negativo de v_x existe um correspondente valor positivo, com a *mesma* probabilidade de ocorrência. Assim, na *média*, v_x é nulo. Isto pode ser mostrado matematicamente, usando a definição do valor médio de v_x ,

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x g(v_x) v_x. \quad (1.135)$$

Pode-se mostrar, usando o mesmo procedimento acima, que este resultado também é válido para as outras componentes de \mathbf{v} , ou seja,

$$\langle v_i^k \rangle = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{e } k \text{ é um inteiro ímpar qualquer.} \quad (1.136)$$

Outra quantidade de interesse é o valor médio de v_x^2 , definido como

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x g(v_x) v_x^2. \quad (1.137)$$

Seguindo os mesmos passos usados na obtenção de $\langle v_x \rangle$, é fácil mostrar que

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\kappa_B T}{m}. \quad (1.138)$$

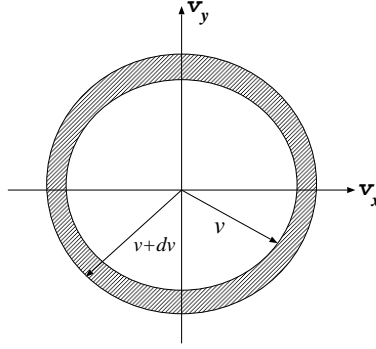


Figura 1.8: Representação bidimensional da casca no espaço de velocidades contendo todas as moléculas com velocidades v , tal que $v < |\mathbf{v}| < v + dv$.

A raiz quadrada desta quantidade,

$$\Delta v_x^* \equiv \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\kappa_B T}{m}}, \quad (1.139)$$

é chamada de dispersão⁹ rms (aqui rms é a abreviação de *root-mean-square*), uma medida linear da largura da região sobre a qual os valores de v_x estão distribuídos. Assim, por exemplo, quanto menor a temperatura T , mais estreita será a região.

O mesmo procedimento pode ser usado para as outras componentes, uma vez que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, de tal forma que

$$\frac{f_0(\mathbf{v})}{n} d^3v = \left[\frac{g(v_x)}{n} dv_x \right] \left[\frac{g(v_y)}{n} dv_y \right] \left[\frac{g(v_z)}{n} dv_z \right], \quad (1.140)$$

ou seja, a probabilidade de que a velocidade esteja entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ é igual ao produto das probabilidades de que suas componentes estejam distribuídas em seus respectivos intervalos. Logo, dizemos que as componentes de \mathbf{v} são *estatisticamente independentes*.

Podemos também analisar o que acontece com a distribuição relativa ao módulo da velocidade, ou seja,

$$F(v) dv \quad (1.141)$$

representa o número médio de moléculas, por unidade de volume, com velocidade $v \equiv |\mathbf{v}|$ entre v e $v + dv$, ou seja,

$$F(v) dv = \int f_0(\mathbf{v}') d^3v', \quad (1.142)$$

onde a integral deve ser realizada sobre todas as velocidades, contanto que

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv. \quad (1.143)$$

Esta restrição nos valores de v implica que a velocidade está limitada a uma casca esférica de raios v e $v + dv$ no espaço de velocidades, conforme representação esquemática da figura 1.8. Por outro lado, como a função distribuição depende apenas do módulo da velocidade, ao invés de resolvermos explicitamente a integral em (1.142), podemos simplesmente reconhecer que ela é exatamente o valor de f multiplicada pelo volume $4\pi v^2 dv$ da casca esférica, ou seja,

$$F(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi\kappa T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2\kappa T} v^2} dv. \quad (1.144)$$

⁹Nota que estamos tomando $\langle v_x \rangle = 0$. De maneira mais geral, a dispersão ou *variância* de uma variável u é definida como

$$\langle (\Delta u)^2 \rangle \equiv \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2,$$

também é conhecida como o segundo momento de u em torno de sua média. O primeiro momento é o valor médio.

1.6. DISTRIBU

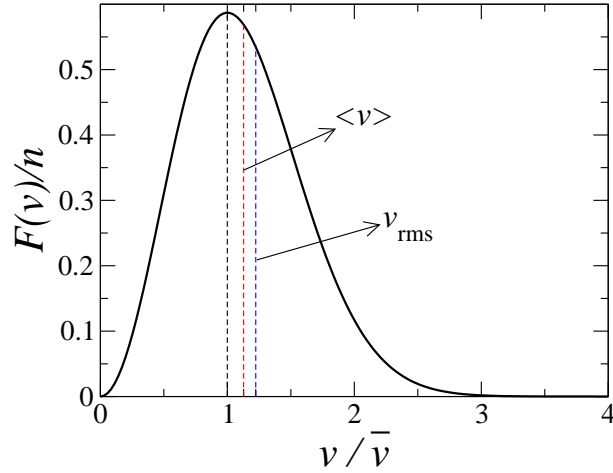


Figura 1.9: Distribuição Maxwelliana de velocidades moleculares. A velocidade v é expressa em unidades da velocidade mais provável, \bar{v} , onde $F(v)$ atinge um máximo

A condição de normalização, neste caso, é dada por

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n . \quad (1.145)$$

Podemos também calcular o valor médio de v , ou seja,

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int d^3v f_0(v)v , \quad (1.146)$$

ou, em termos de $F(v)$,

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v)v dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\kappa T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m}{2\kappa T}v^2} dv \\ &= \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi m}} . \end{aligned} \quad (1.147)$$

Já o valor quadrático médio de v , é dado por

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v)v^2 dv . \quad (1.148)$$

Ao invés de resolver a integral acima, podemos usar a seguinte relação para a energia cinética média,

$$\left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle . \quad (1.149)$$

Mas $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, ou seja,

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle , \quad (1.150)$$

tal que

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2} \kappa T = \frac{3\kappa T}{m} , \quad (1.151)$$

ou

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\kappa T}{m} . \quad (1.152)$$

A raiz quadrada desta quantidade define a chamada velocidade rms, v_{rms} , ou seja,

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 \frac{\kappa T}{m}}. \quad (1.153)$$

Finalmente, a velocidade mais provável \tilde{v} da molécula, é dada pelo máximo de $F(v)$,

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

ou

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2\kappa T}{m}}. \quad (1.154)$$

Estas velocidades estão representadas na figura 1.9. Nota que todas as velocidades são proporcionais a $(\kappa T/m)^{1/2}$. Com isto, podemos estimar para um dado gás as várias velocidades, uma vez que cada uma delas é proporcional a um dado fator, de acordo com a tabela 1.1. Por exemplo, para o nitrogênio (N_2) à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$), usando $m = 28/6 \times 10^{23} \text{ g}$, teremos uma velocidade rms de $v_{\text{rms}} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm/s}$, ou $v_{\text{rms}} \approx 500 \text{ m/s}$, da ordem da velocidade do som num gás.

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

Tabela 1.1: Fatores de proporcionalidade para as várias velocidades de um gás.

Apêndice A

Cálculo do Jacobiano de uma transformação

O cálculo do Jacobiano está relacionado à troca de variáveis durante uma integração. Para o caso em uma dimensão, esta troca se simplifica, vez que,

$$\int_a^b f(x) dx = \int_c^d f[g(t)]g'(t) dt \quad (\text{A.1})$$

permite a troca de variáveis de x para t , onde $a = g(c)$ e $b = g(d)$, desde que a função g tenha derivada contínua no intervalo $[a, b]$ e que a função f seja contínua no conjunto de valores assumidos $g(t)$, quando t varia no intervalo $[c, d]$.

Para os casos de integrais multidimensionais, tal transformação não é tão simples. Considere o caso em duas dimensões, por exemplo. Queremos relacionar as variáveis x e y com outras duas variáveis quaisquer, u e v , por exemplo, através das seguintes relações,

$$\begin{aligned} u &= f_1(x, y), \\ v &= f_2(x, y), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde as funções f_1 e f_2 e suas derivadas parciais (com respeito a x e y) são contínuas em alguma região no plano xy . Além disto, supomos que as Eqs. (A.2) podem ser resolvidas para x e y em termos de u e v , ou seja,

$$\begin{aligned} x &= \phi_1(u, v), \\ y &= \phi_2(u, v). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Assim, se u e v assumirem os valores fixos u_0 e v_0 , as equações

$$\begin{aligned} u_0 &= f_1(x, y), \\ v_0 &= f_2(x, y), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

definem duas curvas que se interceptam num ponto (x_0, y_0) , definido através da Eq. (A.3), ou seja,

$$\begin{aligned} x_0 &= \phi_1(u_0, v_0), \\ y_0 &= \phi_2(u_0, v_0). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dizemos, então, que existe uma correspondência (“mapping”) um a um entre os pontos (u_0, v_0) e (x_0, y_0) .

Podemos extrapolar a correspondência acima, dizendo que se para u e v forem atribuídos os valores constantes

$$(u_1, v_1), (u_2, v_2) \dots, (u_n, v_n), \dots, \quad (\text{A.6})$$

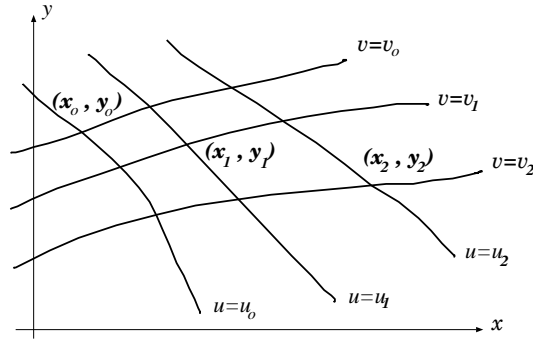


Figura A.1: Pontos (x, y) obtidos a partir das curvas $u = \text{constante}$ e $v = \text{constante}$.

definiremos uma rede de curvas que se interceptarão nos pontos

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots, (x_n, y_n), \dots, \quad (\text{A.7})$$

ou seja, para cada ponto (x, y) existirá um par de curvas $u = \text{constante}$ e $v = \text{constante}$ que se cruzam neste ponto, conforme Fig. A.1.

Considere agora um elemento de área dA no espaço (u, v) , como por exemplo o quadrilátero formado pelos vértices $P_1 P_2 P_3 P_4$ na Fig. A.2, e limitado pelas curvas

$$\begin{aligned} u &= f_1(x, y), & u + du &= f_1(x, y), \\ v &= f_2(x, y), & v + dv &= f_2(x, y). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

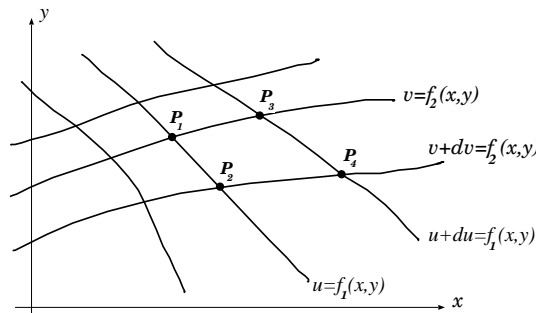


Figura A.2: Um elemento de área no espaço (u, v) formado pelos pontos P_1, P_2, P_3 e P_4 .

A partir das Eqs. (A.3) podemos encontrar as coordenadas (x, y) dos vértices do quadrilátero,

$$\begin{aligned} x_1 &= \phi_1(u, v), \\ y_1 &= \phi_2(u, v), \\ x_2 &= \phi_1(u, v + dv), \\ y_2 &= \phi_2(u, v + dv), \\ x_3 &= \phi_1(u + du, v), \\ y_3 &= \phi_2(u + du, v), \\ x_4 &= \phi_1(u + du, v + dv), \\ y_4 &= \phi_2(u + du, v + dv). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

As quantidades positivas du e dv podem ser escolhidas suficientemente pequenas, de tal forma que podemos escrever¹

$$\begin{aligned} x_2 &= \phi_1(u, v + dv) = \phi_1(u, v) + \frac{\partial \phi_1}{\partial v} dv, \\ y_2 &= \phi_2(u, v + dv) = \phi_2(u, v) + \frac{\partial \phi_2}{\partial v} dv, \\ x_3 &= \phi_1(u + du, v) = \phi_1(u, v) + \frac{\partial \phi_1}{\partial u} du, \\ y_3 &= \phi_2(u + du, v) = \phi_2(u, v) + \frac{\partial \phi_2}{\partial u} du. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Na Fig. A.2 vemos que a área dA do quadrilátero $P_1 P_2 P_3 P_4$, expresso em termos das coordenadas (u, v) , é aproximadamente igual a duas vezes a área do triângulo $P_1 P_2 P_3$, expresso em termos das coordenadas (x, y) , aproximação que torna-se tanto melhor a medida que du e dv forem tomados suficientemente pequenos. Assim, podemos calcular a área do triângulo $P_1 P_2 P_3$ através do cálculo do determinante²

$$\pm \frac{1}{2} \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix},$$

onde o fator \pm deve ser escolhido de tal forma que a área seja positiva.

Substituindo as coordenadas dos pontos P_1 , P_2 e P_3 , teremos

$$\pm \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 & 1 \\ \phi_1 + \frac{\partial \phi_1}{\partial v} dv & \phi_2 + \frac{\partial \phi_2}{\partial v} dv & 1 \\ \phi_1 + \frac{\partial \phi_1}{\partial u} du & \phi_2 + \frac{\partial \phi_2}{\partial u} du & 1 \end{vmatrix} = \pm \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial v} & \frac{\partial \phi_2}{\partial v} \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial u} & \frac{\partial \phi_2}{\partial u} \end{vmatrix} du dv.$$

Uma vez que a área dA no espaço das coordenadas (u, v) é aproximadamente igual a duas vezes a área do triângulo calculado acima, podemos escrever

$$dA = \pm J(u, v) du dv, \quad (\text{A.11})$$

onde

$$J(u, v) \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial u} & \frac{\partial \phi_2}{\partial u} \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial v} & \frac{\partial \phi_2}{\partial v} \end{vmatrix} \quad (\text{A.12})$$

é chamado de Jacobiano da transformação.

A dedução para o caso em 3 dimensões segue a mesma sequência de transformações, lembrando que uma terceira variável, w por exemplo, deve ser introduzida. Assim, um elemento de volume dV sofre a seguinte transformação,

$$dV = |J| du dv dw, \quad (\text{A.13})$$

onde

$$J(u, v, w) = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial u} & \frac{\partial \phi_2}{\partial u} & \frac{\partial \phi_3}{\partial u} \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial v} & \frac{\partial \phi_2}{\partial v} & \frac{\partial \phi_3}{\partial v} \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial w} & \frac{\partial \phi_2}{\partial w} & \frac{\partial \phi_3}{\partial w} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.14})$$

¹Veja o teorema do valor médio do cálculo.

²Lembre-se que o cálculo da área de um paralelogramo de lados \mathbf{A} e \mathbf{B} é dado por $|\mathbf{A} \times \mathbf{B}|$ ou, em termos das componentes, $A_i B_j - B_i A_j$, que é exatamente a expansão do determinante de segunda ordem.