

Física estatística

Teoria cinética dos gases

MEFT, IST

“Life is a series of collisions with the future; it is not the sum of what we have been, but what we yearn to be.”

Jose Ortega y Gasset (1883-1955)

Teoria cinética dos gases: o sistema em estudo

Sistema: gás rarefeito, N moléculas contidas numa caixa volume V .

- Temperatura suficientemente elevada e densidade suficientemente baixa para que o comprimento de onda de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$ seja muito menor que a separação média entre as partículas, $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$.
- Como $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}kT$,

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1.$$

Sistema em estudo (cont.)

Nestas condições:

- molécula \equiv partícula clássica (posição e momento bem definidos);
- moléculas são distinguíveis;
- moléculas interagem por *colisões*;
- detalhes da colisão são definidos pela *secção eficaz* diferencial de colisão σ .

Consideram-se as paredes da caixa como reflectoras ideais, *i.e.* ignora-se a estrutura atómica das paredes.

Considera-se ainda um único tipo de moléculas.

Função de distribuição

Não queremos seguir as trajetórias individuais das várias partículas!

Função de distribuição

$f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ tal que

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$$

é o número de moléculas que estão nos elementos d^3r e d^3p em torno de \vec{r} e \vec{p} , respectivamente, no instante t .

d^3r e d^3p são “pequenos” quando comparados com as dimensões macroscópicas envolvidas, mas contêm um grande número de partículas.

Espaço μ : espaço 6-dimensional (\vec{r}, \vec{p})

- Um ponto no espaço μ representa uma molécula.
- O estado do sistema é representado por N pontos no espaço μ .
- Se escolhermos um ponto O do espaço μ e considerarmos um volume d^3r e d^3p em torno de O , o número de pontos neste elemento de volume é $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$.

Podemos considerar $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ como uma função contínua dos argumentos:

$$\sum_{\mu} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p \simeq \int_{\mu} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$$

A função de distribuição e o objectivo da teoria cinética

Condição de normalização:

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

Se a distribuição for uniforme (f é independente de \vec{r}),

$$\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p = \frac{N}{V}$$

Objectivo da teoria cinética: encontrar $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ conhecida a forma da interacção molecular.

O limite $t \rightarrow \infty$ contém a informação sobre as propriedades de equilíbrio do sistema.

⇒ Teoria cinética deve ser capaz de deduzir a termodinâmica dos gases!

Equação para a função de distribuição

Supondo que não há colisões ($\sigma = 0$):

- um molécula que no instante t se encontra em (\vec{r}, \vec{p}) no espaço $\mu \dots$
 - \dots ao fim de um intervalo δt vai ter coordenadas $(\vec{r} + \delta\vec{r}, \vec{p} + \delta\vec{p})$, com $\delta\vec{r} = \vec{v}\delta t$ e $\delta\vec{p} = \vec{F}\delta t$.
 - \vec{F} é a *força exterior* que actua na molécula, $\vec{v} = \vec{p}/m$.
- \Rightarrow Todas as moléculas que estavam no elemento $d^3r d^3p$ em torno de (\vec{r}, \vec{p}) em t vão estar no elemento $d^3r' d^3p'$ em torno de $(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t)$:

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p$$

Equação para a função de distribuição

Mas se (\vec{r}, \vec{p}) são coordenadas canônicas conjugadas,
 $d^3r d^3p = d^3r' d^3p' !$

(...)

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

Se houver colisões ($\sigma \neq 0$),

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} \delta t$$

Expandindo o lado esquerdo à primeira ordem em δt ,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}}\right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.}$$

O termo de colisão

Precisamos de especificar $(\frac{\partial f}{\partial t})_{col.} \dots$

- A : elemento de volume $d^3r d^3p$ do espaço μ em torno de (\vec{r}, \vec{p}) no instante t .
- B : evolução de A num intervalo δt (se não houver colisões).
- A é suficientemente pequeno para que qualquer colisão no intervalo δt envolvendo uma molécula em A a retira de A (*i.e.*, não chega a B !).
- Também há moléculas fora de A que, devido às colisões, vão estar em B em $t + \delta t$.

O termo de colisão (cont.)

Então,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} \delta t = (R_{in} - R_{out}) \delta t \quad \text{☺}$$

$$R_{out} \delta t d^3 r d^3 p$$

é o número de colisões ocorrendo entre t e $t + \delta t$ em que uma das moléculas envolvidas está à partida no elemento $d^3 r d^3 p$ em torno de (\vec{r}, \vec{p}) ,

$$R_{in} \delta t d^3 r d^3 p$$

é o número de colisões ocorrendo entre t e $t + \delta t$ em que após a colisão uma das moléculas está no elemento $d^3 r d^3 p$ em torno de (\vec{r}, \vec{p}) .

O termo de colisão (cont.)

Nota: assumiu-se implicitamente que se uma das moléculas envolvidas na colisão está em $d^3r d^3p \dots$ a outra não está.

O erro desta aproximação é pequeno.

Admite-se ainda que só há *colisões binárias* (o que é uma boa aproximação no caso de um gás rarefeito).

Colisões binárias

Numa colisão elástica $(1, 2) \rightarrow (1', 2')$,

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2'$$

$$E = E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$$

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Decompomos a colisão no movimento do C.M. + movimento relativo,

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}, \quad \vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{M}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{R}$$

Colisões binárias

Temos, sucessivamente,

$$\vec{p} = \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{M}$$

$$\vec{p}_1 = \frac{m_1}{M}\vec{P} + \vec{p}, \quad \vec{p}_2 = \frac{m_2}{M}\vec{P} - \vec{p}$$

$$E = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}$$

A conservação de energia e momento escrevem-se:

$$\vec{P} = \vec{P}', \quad |\vec{p}| = |\vec{p}'|$$

⇒ a colisão apenas tem como efeito rodar o momento relativo

Ângulos de difusão

- Usando coordenadas esféricas, os ângulos de “espalhamento” ou “difusão” [scattering] θ e φ são os ângulos definindo \vec{p}' em torno de \vec{p} .
- Ângulo sólido: $d\Omega$ (contém θ e φ).
- Se o potencial for central, a difusão não depende de φ .

Secção eficaz diferencial

A dinâmica da colisão está contida na secção eficaz diferencial $\sigma(\theta, \varphi) \dots$

Como a determinar experimentalmente?

- Feixe de partículas 2, incidentes na partícula 1 (alvo).
- Fluxo incidente I : número de partículas incidentes por unidade de área e por segundo, do ponto de vista do alvo. Sendo n a densidade de partículas do feixe incidente,

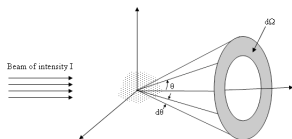
$$I = n|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$$

Secção eficaz diferencial (cont.)

Secção eficaz diferencial:

$$I\sigma(\theta, \varphi)d\Omega$$

é o número de moléculas incidentes difundidas por uma partícula 1 no elemento de ângulo sólido $d\Omega$ em torno de (θ, ϕ) por unidade de tempo.



Secções eficazes diferencial e total

A secção eficaz tem unidades de área: o número de moléculas difundidas para o elemento $d\Omega$ por unidade de tempo é igual ao número de moléculas do feixe incidente que atravessam a área $\sigma(\theta, \varphi)$ por unidade de tempo.

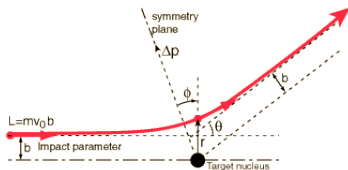
Secção eficaz total: o número de moléculas difundidas por unidade de tempo (independentemente do ângulo de espalhamento) é igual ao número de moléculas do feixe incidente que, por unidade de tempo, atravessam a área,

$$\sigma_{Tot} = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega .$$

Cálculo de secções eficazes

⇒ As secções eficazes podem calcular-se classicamente a partir do potencial intermolecular (!).

- Usamos o referencial do C.M.
($\vec{P} = 0$)
- Basta seguir uma das partículas:
é o problema de uma órbita difundida por um centro de força fixo
- Aproximação: momento relativo \vec{p} ; afastamento: \vec{p}'



$$I\sigma(\theta, \varphi)d\Omega = I b db d\varphi$$

A relação entre b e os ângulos de espalhamento obtém-se do estudo clássico das equações das órbitas!