

# Física estatística

## A equação de Boltzmann

MEFT, IST

“A equação de Boltzmann, a equação mais bela do mundo”

Cédric Villani

# Equação de Boltzmann

Queremos encontrar uma expressão para  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.}$

- Gás rarefeito: só consideramos colisões *binárias*.
- Negligenciamos o efeito das forças exteriores durante a colisão.
- A função de distribuição  $f$  não varia apreciavelmente durante o intervalo de tempo da ordem da colisão molecular nem na distância espacial típica da interacção (*locais e instantâneas*,  $\tau_{col} \ll \tau$ ).

Relembrar:

$$I \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = n |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\theta, \varphi) d\Omega$$

é o número de moléculas 2 incidentes difundidas por uma partícula 1 no elemento de ângulo sólido  $d\Omega$  em torno de  $(\theta, \phi)$  por unidade de tempo.

# Função de correlação

Se tivermos várias partículas 1, o número de transições  $(1, 2) \rightarrow (1', 2')$  num elemento de volume  $d^3 r$  em torno de  $\vec{r}$  devidas às colisões num intervalo  $\delta t$  é

$$dN_{12} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') d^3 p_1' d^3 p_2' \delta t$$

$dN_{12}$  é número de pares com momentos nos elementos  $d^3 p_1 d^3 p_2$  em torno de  $(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$  colidindo em  $d^3 r$ ,

$$dN_{12} = F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) d^3 r d^3 p_1 d^3 p_2$$

e  $F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$  é a *função de correlação* de duas partículas.

Das definições,  $\sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') d^3 p_1' d^3 p_2' = \sigma(\theta', \varphi') d\Omega'$ , onde  $\vec{p}_1', \vec{p}_2'$  são compatíveis com  $(\theta', \varphi')$ .

[notar que conhecendo  $\vec{p}_1$  e  $\vec{p}_2$  e  $(\theta', \varphi')$  conhecemos  $\vec{p}_1'$  e  $\vec{p}_2'$  !]

## Integral de colisão: $R_{out}$

Relembrar:

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

$R_{out} \delta t d^3 r d^3 p$  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  $(\vec{r}, \vec{p})$ ,

$$R_{out} \delta t d^3 r d^3 p_1 = \delta t d^3 r d^3 p_1 \int d^3 p_2 d^3 p_1' d^3 p_2' \times \\ \times |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$$

$$R_{out} = \int d^3 p_2 d^3 p_1' d^3 p_2' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$$

# Colisões inversas

Colisão inversa: é a colisão em que se trocam os estados final e inicial.

- Como as equações do movimento são invariantes na simetria  $t \rightarrow -t$ , temos

$$\sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') = \sigma'(-\vec{p}_1', -\vec{p}_2' \rightarrow -\vec{p}_1, -\vec{p}_2)$$

- Como as equações do movimento são invariantes na simetria  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , temos

$$\sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') = \sigma'(-\vec{p}_1, -\vec{p}_2 \rightarrow -\vec{p}_1', -\vec{p}_2')$$

⇒ Relação de microrreversibilidade:

$$\sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') = \sigma'(\vec{p}_1', \vec{p}_2' \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

## Integral de colisão: $R_{in}$

Analogamente a  $R_{out}$ ,

$$R_{in} = \int d^3 p_2 d^3 p_1' d^3 p_2' |\vec{v}_1' - \vec{v}_2'| \sigma'(\vec{p}_1', \vec{p}_2' \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2) F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t)$$

onde  $R_{in} \delta t d^3 r d^3 p$  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  $(\vec{r}, \vec{p})$ .

Como  $|\vec{v}_1' - \vec{v}_2'| = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$  (e usando a relação de microrreversibilidade)

$$R_{in} = \int d^3 p_2 d^3 p_1' d^3 p_2' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2') F(\vec{r}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t)$$

# Hipótese do *caos molecular*

Os momentos de duas moléculas no elemento de volume  $d^3r$  não estão correlacionados no instante antes da colisão,

$$F(\vec{r}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) \simeq f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)f(\vec{r}, \vec{p}_2, t)$$

A hipótese é justificada no caso de um gas suficientemente rarefeito, onde o livre percurso médio é muito maior que o alcance das forças intermoleculares.

# O integral de colisão

Simplificando a notação,

$$f_1 \equiv f(\vec{r}, \vec{p}_1, t); \quad f_1' \equiv f(\vec{r}, \vec{p}_1', t); \quad \dots$$

$$\sigma'_{1,2 \rightarrow 1',2'} \equiv \sigma'(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}_1', \vec{p}_2')$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} = \int d^3 p_2 d^3 p_1' d^3 p_2' |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma'_{1,2 \rightarrow 1',2'} (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

Substituindo  $\sigma'_{1,2 \rightarrow 1',2'} d^3 p_1' d^3 p_2' = \sigma(\theta', \varphi') d\Omega'$  e definindo  $g = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} = \int d^3 p_2 d\Omega' g \sigma(\theta', \varphi') (f_1' f_2' - f_1 f_2)}$$

Usar este integral de colisão  $\equiv$  equação de Boltzmann!