

TEORIA CINÉTICA

Preambulo

Para as situações de equilíbrio até agora estudadas foi suficiente utilizar argumentos estatísticos de índole bastante geral, sem necessidade de investigar em detalhe os processos que conduziam ao equilíbrio. Contudo, certos problemas de interesse físico lidam com situações fora do equilíbrio, por exemplo tudo o que respeita a processos de transporte (energia, massa, corrente eléctrica, ...)

O objectivo será discutir alguns métodos aproximados, simples que conduzam a uma correcta dependência nos parâmetros físicos relevantes (temperatura, pressão, ...) e a valores numéricos que não difiram em mais de 50% dos resultados obtidos por cálculos mais rigorosos (eventualmente numéricos)

Focar notas, em particular, nos gases diluídos, o que pode incluir, também, os fenómenos de transporte em sólidos, (gases diluídos de electrões, fonões, ...)

Num gás, as moléculas interagem umas com as outras por meio de colisões, que são também responsáveis por fazer com que o gás atinja uma situação de equilíbrio em que prevalece a distribuição de velocidades de Maxwell.

No caso de um gás diluído verificam-se as seguintes características:

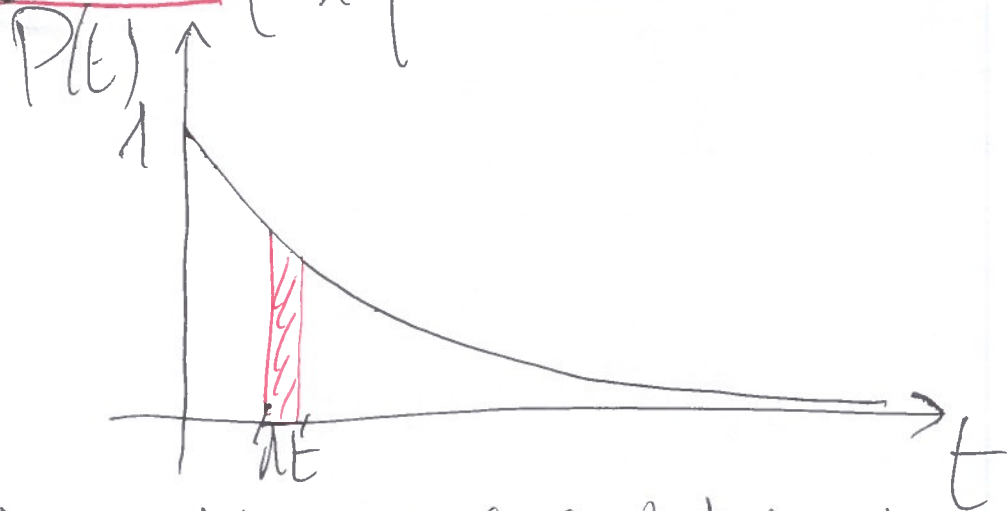
- i) Cada molécula passa uma grande fração do seu tempo longe das outras moléculas, sem com elas interagir, o que faz com que o tempo entre colisões seja muito maior que o tempo envolvido numa colisão.
- ii) A probabilidade de que mais do que duas moléculas se aproximem umas das outras num dado instante por forma a interagirem simultaneamente é desprezável comparada com a probabilidade de que apenas duas moléculas se aproximem suficientemente uma da outra para interagir, pelo que colisões ternárias (ou quaternárias, ...) ocorrem muito raramente mais raramente que colisões binárias, ficando a análise das colisões reduzida ao problema mecânico simples da interação entre duas partículas;

(iii) O comprimento da onda de Broglie médio é muito menor do que a distância média de separação entre as moléculas, pelo que o movimento de uma molécula entre colisões pode ser descrito classicamente, mesmo que a mecânica quântica tenha de ser utilizada para obter as seções eficazes de colisão entre duas moléculas.

Um último comentário sobre a distinção entre estados de equilíbrio e estacionário: um sistema isolado está em equilíbrio quando nenhum dos seus parâmetros macroscópicos depende do tempo; um sistema não-isolado está num estado estacionário quando os seus parâmetros macroscópicos são independentes do tempo. Contudo, nesta última situação o sistema isolado $A^{(0)}$ formado por A e o seu complementar A' não está em equilíbrio porque os parâmetros de A' variam no tempo.

Tempo de colisão

Considere-se uma molécula com velocidade \vec{v} e seja $P(t)$ a probabilidade de que a molécula sobreviva um tempo t sem sofrer uma colisão. Obviamente que $P(0) = 1$ (não há possibilidade de haver colisão quando $t \rightarrow 0$), diminuindo $P(t)$ à medida que t aumenta, tendo-se também $P(t) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$ ("é fatal como o destino!")



Seja ainda ωdt a probabilidade de que a molécula sofra uma colisão entre t e $t + dt$, sendo ω a probabilidade por unidade de tempo de que a molécula sofra uma colisão.

A quantidade ω é, assim, a taxa a que ocorrem colisões, também denominada de frequência de colisões. Assume-se que ω é independente da história passada da molécula apesar de, em geral, depender de v , $\omega = \omega(v)$.

A probabilidade $P(t+dt)$ de que uma molécula sobreviva um tempo $t+dt$ sem sofrer colisões é igual ao produto da probabilidade $P(t)$ de que sobreviva até t pela probabilidade $(1-\omega dt)$ de que não sofra nenhuma colisão no intervalo de tempo dt subsequente:

$$P(t+dt) = P(t)(1-\omega dt)$$

ou

$$P(t) + \frac{dP}{dt} dt = P(t) - \omega P(t) dt$$

ou ainda

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -\omega$$

Entre colisões (durante um tempo que é da ordem de ω^{-1}) a velocidade v da molécula não varia ou, se sujeita a campos de forças externas varia muito pouco (durante o curto intervalo de tempo ω^{-1}), pelo que podemos considerar $\omega(v)$ essencialmente constante, donde, recordando que $P(0) = 1$:

$$P(t) = e^{-\omega t}$$

A probabilidade de uma molécula sofrer uma colisão entre t e $t+dt$ depois de ter sobrevivido sem colisão até t é

$$B(t) dt = P(t) \omega dt = \omega e^{-\omega t} dt$$

sendo imediato verificar que $\int_0^{\infty} B(t) dt = 1$.

O tempo médio entre colisões τ vem então

$$\tau \equiv \bar{t} = \int_0^{\infty} t B(t) dt = \int_0^{\infty} \omega t e^{-\omega t} dt = \frac{1}{\omega}$$

τ é também chamado o tempo de colisão ou, ainda, o tempo de relaxação da molécula. Como $\omega = \omega(v)$, também $\tau = \tau(v)$

pode depender da velocidade da molécula. A distância média percorrida por uma molécula entre colisões dá-se o nome de livre percurso médio l :

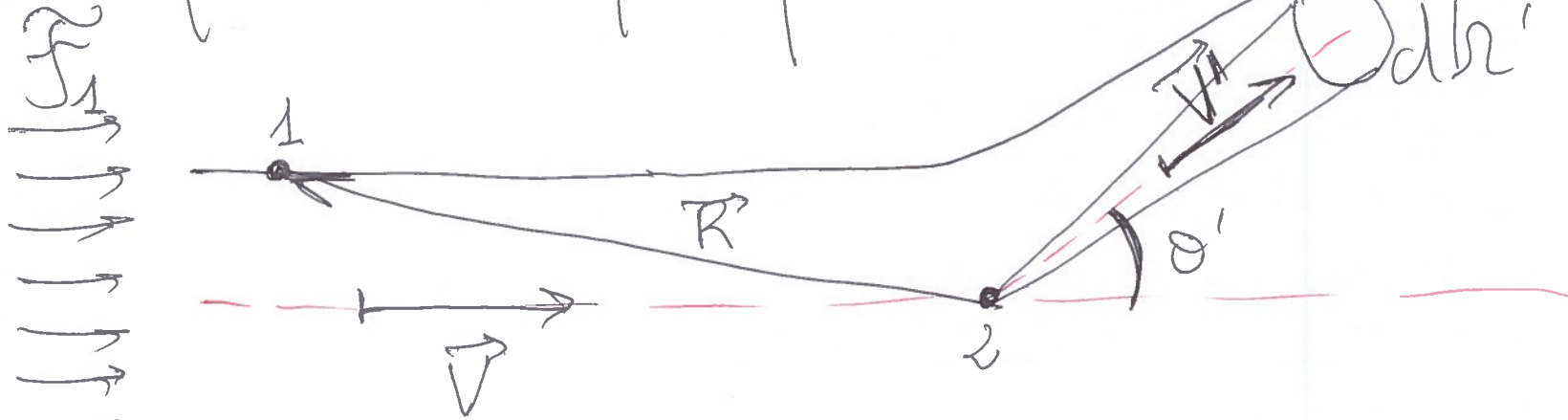
$$l(v) = v \tau(v)$$

Um gás de moléculas pode assim ser caracterizado pelo tempo de colisão, ou pelo livre percurso médio, das moléculas com velocidade média \bar{v} .

Tempo de colisão e seção eficaz de colisão

Considerem-se duas partículas com massas m_1 e m_2 , posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , e velocidades \vec{v}_1 e \vec{v}_2 que colidem uma com a outra.

No referencial em que a partícula 2 está em repouso:



com $\underline{R} \equiv \underline{r}_1 - \underline{r}_2$ e $\underline{V} \equiv \underline{v}_1 - \underline{v}_2$ as posições e velocidades relativas. Neste referencial considere-se que há um fluxo uniforme de partículas 1, F_1 , que incidem na partícula alvo 2, por unidade de área e por unidade de tempo. Como resultado da colisão um número dN de partículas do tipo 1 irá emergir, por unidade de tempo e a grandes distâncias da partícula 2, com velocidade relativa entre \underline{V}' e $\underline{V}' + d\underline{V}'$, a qual define um pequeno ângulo sólido $d\Omega' \equiv \sin\theta' d\theta' d\varphi'$ em torno da direção $\underline{V}' \equiv \underline{V}' / |\underline{V}'|$ segundo a qual as partículas são defletidas.

Se a colisão for elástica, $|\vec{V}'| = |\vec{V}|$ e a velocidade relativa é simplesmente rodada. Obviamente, $d\tilde{\Pi}$ é proporcional ao fluxo incidente \tilde{F}_1 e ao ângulo sólido $d\Omega'$:

$$d\tilde{\Pi} = \sigma \tilde{F}_1 d\Omega'$$

com σ a denominada seção eficaz de colisão diferencial. De forma geral, σ depende do módulo V da velocidade relati-
va da partícula incidente e da direção de deflexão \hat{V}' do feixe defletido em relação à direção incidente \hat{V} :

$$\sigma \equiv \sigma(V; \hat{V}')$$

que pode ser calculada (clássica ou quanticamente) uma vez conhe-
cido o potencial de interação entre as partículas. O número total
de partículas defletidas, por unidade de tempo, em todas as direções é:

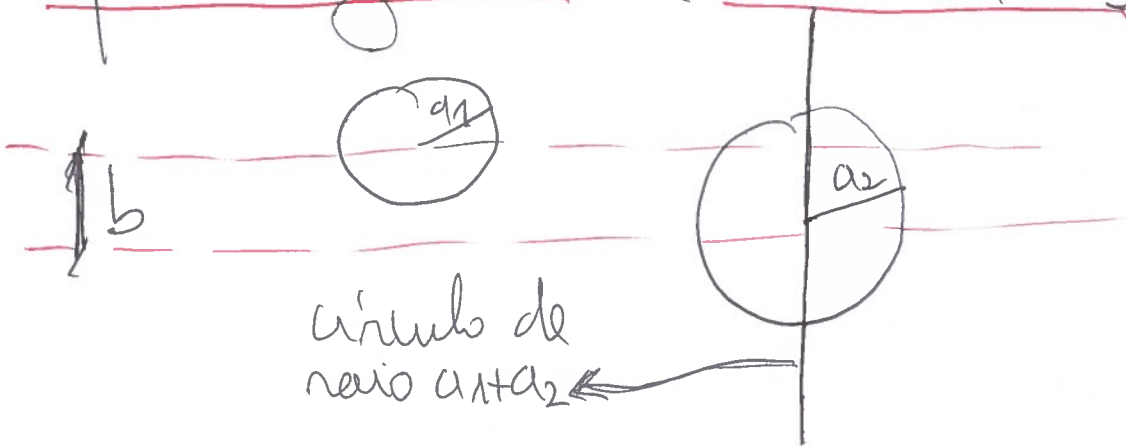
$$\tilde{\Pi} = \int d\tilde{\Pi} \equiv \tilde{F}_1 \tilde{\sigma}_0$$

com

$$\sigma_0 = \int \sigma(v; \vec{V}') d\Omega'$$

denominada a seção eficaz de colisões total, que depende de v ; $\sigma_0 \equiv \sigma_0(v)$.

Como exemplo, considere-se a seção eficaz de colisões entre duas esferas rígidas de raios a_1 e a_2 : o potencial de interação pode ser descrito em função do parâmetro de impacto b :



$$V(b) = \begin{cases} 0, & b > a_1 + a_2 \\ \infty, & b < a_1 + a_2 \end{cases}$$

Apenas as partículas incidentes tais que $b < a_1 + a_2$ serão refletidas, pois são aquelas que incidem numa área $\pi (a_1 + a_2)^2$ perpendicular ao movimento da partícula incidente.

O número de partículas Π que são defletidas por unidade de tempo é, então, o número de partículas que coincide na seção $\Pi(a_1 + a_2)^2$ por unidade de tempo, e este número é então

$$\Pi = \int_1 \Pi(a_1 + a_2)^2$$

donde, por definição

$$\sigma_0 = \Pi(a_1 + a_2)^2$$

Para duas partículas idênticas

$$\sigma_0 = \Pi d^2$$

É possível estabelecer uma relação entre seção eficaz e tempo de colisão. Considere-se, então, um gás constituído por um único tipo de moléculas e cuja densidade é n . Seja ainda \bar{v} a velocidade média das moléculas e \bar{v}_r uma velocidade relativa média, sendo σ_0 a seção eficaz de colisão total a esta velocidade.

Olhando para as moléculas com velocidade \bar{v}_1 , seja n_1 a densidade de certas moléculas. O fluxo relativo de moléculas incidentes é:

$$\mathcal{F}_1 = n_1 \bar{v} ;$$

O número total de moléculas 1 defletidas por unidade de tempo por uma molécula do gás é

$$\mathcal{N} = \mathcal{F}_1 \sigma_0 = n_1 \bar{v} \sigma_0 ;$$

O número total de moléculas 1 defletidas, por unidade de tempo por todas as moléculas do gás no elemento de volume d^3r é

$$(n_1 \bar{v} \sigma_0) (n d^3r)$$

O qual, dividido pelo número total $n d^3r$ de moléculas do tipo 1 que estão naquele elemento de volume, me dá a probabilidade de uma certa molécula ser defletida por unidade de tempo:

$$\omega = \frac{(n_1 \bar{v} \sigma_0) (n d^3r)}{n d^3r} = n \sigma_0 \bar{v} .$$

Como seria de esperar, a frequência de colisões aumenta com a densidade, a velocidade relativa e a seccção eficaz. O resultado mais rigoroso, que tem em conta o facto de as moléculas terem uma distribuição de velocidades, obtém-se por simples substituições:

$$n_1 \rightarrow f(\vec{v}_1) d^3v_1; \quad \bar{V} \rightarrow V; \quad \sigma_0 \rightarrow \sigma(V; \vec{v}') d\Omega'; \quad n \rightarrow f(\vec{v}) d^3v$$

donde

$$Z^{-1}(\vec{v}_1) = \frac{\int_V \int_{\Omega'} [f(\vec{v}_1) d^3v_1 V] \sigma(V; \vec{v}') d\Omega' [f(\vec{v}) d^3v d^3n]}{[f(\vec{v}_1) d^3v_1 d^3n]} =$$

$$= \int_V \int_{\Omega'} V \sigma(V; \vec{v}') f(\vec{v}) d\Omega' d^3v$$

Para o livre percurso médio

$$l = Z \bar{\sigma} = \frac{\bar{\sigma}}{V} \frac{1}{n \sigma_0}$$

onde $\bar{\sigma}/\sigma_0 \leq 1$

De fato,

$$\underline{\vec{V} \equiv \vec{v}_1 - \vec{v}_2} \quad \text{e} \quad \underline{V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}$$

vindo para os valores médios

$$\underline{\overline{V^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}$$

pois $\overline{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2} = \overline{v_1 v_2} \cos \theta = 0$ para moléculas que se movem
aleatoriamente em todas as direções. Aproximando os valores
quadráticos médios aos valores médios:

$$\underline{\overline{V} \approx \sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}} = \sqrt{2} \overline{v}}$$

pois $\overline{v_1} = \overline{v_2} \equiv \overline{v}$ para um gás de moléculas idênticas.
e, finalmente,

$$\underline{\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0}}$$

Curiosamente, é o resultado obtido para esferas rígidas se se
fizer uma média apropriada do cálculo rigoroso sobre uma Maxwelliana.

Ordens de grandeza para gases reais à temperatura ambiente de 300 K e à pressão atmosférica de 10^5 Pa , para os quais a densidade vem

$$n \approx \frac{P}{k_B T} \approx \frac{10^5}{1.4 \times 10^{-23} \times 300} \approx 2.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Um valor típico para d é $d \approx 2 \text{ \AA} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$

Agora

$$\sigma_0 \approx \pi d^2 \approx 12 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0} \approx 2.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Verifica-se $l \gg d$, o que justifica as aproximações baseadas na relativamente baixa frequência das colisões entre moléculas. Para azoto molecular N_2 , $\bar{v} \approx 500 \text{ m/s}$ e $\tau = l / \bar{v} = 6 \times 10^{-10} \text{ s}$, tendo-se ainda $\omega = \tau^{-1} \approx 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.