Equação para a evolução de valores médios

Pretende-se calcular a evolução do valor médio da quantidade microscópica $\chi(\vec{r},\vec{v},t)$:

$$\overline{\chi(\vec{r},t)} \equiv \frac{1}{n(\vec{r},t)} \int d^3v \; f(\vec{r},\vec{v},t)\,\chi(\vec{r},\vec{v},t).$$

Multiplique-se, então, a equação de Boltzmann

$$Df = D_c f$$

por $\chi(\vec{r},\vec{v},t)$ e integre-se nas velocidades

$$\int d^3v\, Df\,\chi = \int d^3v\, D_c f\,\chi$$

com

$$\int d^3v\, Df\,\chi \equiv \int d^3v\, \frac{\partial f}{\partial t}\chi + \int d^3v\, \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\chi + \int d^3v\, \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\chi$$

e

$$C(\chi) \equiv \int d^3v\, D_c f\, \chi = \iiint d^3v\, d^3v_1\, d\Omega' (f' f_1' - f f_1)\, V\sigma\, \chi$$

sendo esta a taxa, por unidade de volume, a que χ varia devido às colisões. Calcule-se, então, cada um dos termos, relembrando que $\vec{r}$, $\vec{v}$ e t são variáveis independentes e que $\vec{F}(\vec{r},t)$ não depende de $\vec{v}$:

$$\int d^3v\, \frac{\partial f}{\partial t}\chi = \int d^3v \left[\frac{\partial}{\partial t}(f\chi) - f\frac{\partial \chi}{\partial t}\right] = \frac{\partial}{\partial t}\int d^3v\, f\chi - \int d^3v\, f\frac{\partial \chi}{\partial t} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}(n\overline{\chi}) - n\overline{\frac{\partial \chi}{\partial t}}$$

$$\int d^3v\, \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\chi = \int d^3v \left[\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\vec{v} f\chi) - \vec{v}\cdot f\frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}}\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\int d^3v\, f\vec{v}\chi - \int d^3v\, f\vec{v}\cdot\frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(n\overline{\vec{v}\chi}) - n\overline{\vec{v}\cdot\frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}}}$$

$$\int d^3v\, \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \chi = \int d^3v \left[\frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \left(\frac{\vec{F}}{m} f \chi \right) - \frac{\vec{F}}{m} \cdot f \frac{\partial \chi}{\partial \vec{v}} \right] =$$

$$= \frac{\vec{F}}{m} f \chi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int d^3v\, f \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{v}} = -n \overline{\frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{v}}}$$

dado que $f(\vec{v} \to \pm\infty) \longrightarrow 0$. Definindo

$$D\chi \equiv \frac{\partial \chi}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{v}}$$

tem-se

$$\int d^3v\, D f \chi = \frac{\partial}{\partial t} (n \overline{\chi}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (n \overline{\vec{v} \chi}) - n \overline{D\chi}$$

Passando ao cálculo do $C(\chi)$, é conveniente usar a forma mais simétrica em termos de $\sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \to \vec{v}', \vec{v}_1')$:

$$C(\chi) = \iiiint d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v_1' \, (f' f_1' - f f_1)\, V \sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \to \vec{v}', \vec{v}_1')\, \chi(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

Trocando $\vec{v}$ com $\vec{v}_1$ e $\vec{v}'$ com $\vec{v}'_1$, o que não altera σ', tem-se

$$\mathcal{C}(\chi)=\iiiint d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v'_1\,(f'f'_1-ff_1)\,V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1\to\vec{v}',\vec{v}'_1)\,\chi(\vec{r},\vec{v}_1,t)$$

donde, fazendo a semi-soma,

$$\mathcal{C}(\chi)=\frac{1}{2}\iiiint d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v'_1\,(f'f'_1-ff_1)\,V\sigma'(\chi+\chi_1)$$

Trocando agora $\vec{v}$ com $\vec{v}'$ e $\vec{v}_1$ com $\vec{v}'_1$, o que deixa σ' inalterado (pois trata-se da colisão inversa):

$$\iiiint d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v'_1\, f'f'_1\,V\sigma'(\chi+\chi_1)=\iiiint d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v'_1\, ff_1\,V\sigma'(\chi'+\chi'_1)$$

vindo então

$$\mathcal{C}(\chi)=\frac{1}{2}\iiiint d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v'_1\, ff_1\,V\sigma'(\chi'+\chi'_1-\chi-\chi_1)=$$

$$=\frac{1}{2}\iiiint d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v'_1\, ff_1\,V\sigma'\Delta\chi$$

com $\Delta\chi\equiv\chi'+\chi'_1-\chi-\chi_1$.

Ora, $\Delta\chi$ é a variação total na quantidade χ durante a colisão entre duas moléculas. Voltando à secção eficaz diferencial:

$$\mathcal{C}(\chi) = \frac{1}{2}\iiint d^3v \, d^3v_1 \, d\Omega' \, f f_1 V \sigma \, \Delta\chi .$$

Finalmente, a equação de evolução para $\overline{\chi}$ escreve-se

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n\overline{\chi}\right) = n\overline{D\chi} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \left(n\overline{\chi\vec{v}}\right) + \mathcal{C}(\chi)$$

Equações de conservação e hidrodinâmica

Na equação acima, se χ representar uma quantidade que é conservada nas colisões entre moléculas têm-se $\Delta\chi = 0$ e, consequentemente, $\mathcal{C}(\chi) = 0$, passando a equação de conservação a escrever-se

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n\overline{\chi}\right) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \left(n\overline{\chi\vec{v}}\right) = n\overline{D\chi}$$

Quantidades fundamentais conservadas numa colisão são: a massa m de uma molécula (ou qualquer outra constante), cada uma das componentes do momento linear total $\vec{p} = m\vec{v}$ e, numa colisão elástica, a energia cinética total das moléculas que colidem $\varepsilon = m v^2/2$. Haverá, então, cinco leis de conservação para o gás. Estas leis de conservação são bastante gerais e, em particular, não dependem da hipótese do caos molecular que nos levou a escrever uma probabilidade conjunta como um produto simples $f f_1$.

Conservação da massa

Fazendo $X = m$ na equação geral de conservação (sendo $Dm = 0$)

$$\frac{\partial}{\partial t}(n m) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (n m \overline{\vec{v}}) = 0$$

e, passando à velocidade média, de deriva, $\vec{u} \equiv \overline{\vec{v}}$ e introduzindo a densidade mássica $\rho(\vec{r},t) \equiv m\, n(\vec{r},t)$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

Obtivémos, desta forma, a equação de continuidade da hidrodinâmica que é a equação macroscópica para garantir a conservação da mas

Conservação do momento linear

Fazendo $X = m\vec{v}$ na equação geral de conservação, vem

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n m \overline{\vec{v}}\right) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\left(n m \overline{\vec{v}\vec{v}}\right) = n m \overline{D\vec{v}}$$

Ora,

$$D\vec{v} = \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{v}} = \frac{\vec{F}}{m} \equiv \vec{F}'$$

com $\vec{F}'$ a força por unidade de massa. Então,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\vec{u}\right) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(\rho\overline{\vec{v}\vec{v}}\right) = \rho\vec{F}'$$

Introduzindo a velocidade relativa $\vec{U} \equiv \vec{v} - \vec{u}$, e tendo-se $\overline{\vec{u}\vec{U}} = \vec{u}\overline{\vec{U}} =$

$$\overline{\vec{v}\vec{v}} = \overline{(\vec{u}+\vec{U})(\vec{u}+\vec{U})} = \overline{\vec{u}\vec{u}} + \overline{\vec{U}\vec{U}} + \overline{\vec{u}\vec{U}} + \overline{\vec{U}\vec{u}} = \overline{\vec{u}\vec{u}} + \overline{\vec{U}\vec{U}}.$$

Relembrando a definição do tensor das tensões

$$P_{\alpha\beta} \equiv \rho\,\overline{v_\alpha v_\beta} \quad \text{ou} \quad \overleftrightarrow{P} \equiv \rho\,\overline{\vec{v}\vec{v}}$$

tem-se, então,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\rho\vec{u}\vec{u}) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\overleftrightarrow{P} + \rho\vec{F}'$$

que é a equação de Euler para o movimento ~~da~~ hidrodinâmica.

De facto, desenvolvendo os termos no lado esquerdo da equação

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) = \vec{u}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\rho\vec{u}\vec{u}) = \vec{u}\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\rho\vec{u}) + \rho\vec{u}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}}$$

vem

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\rho\vec{u}\vec{u}) = \vec{u}\underbrace{\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot(\rho\vec{u})\right]}_{=0} + \rho\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}}\right) = \rho\frac{d\vec{u}}{dt}$$

onde se usou a equação da continuidade.

Finalmente,

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{\vec{P}} + \rho \vec{F}'$$

que diz que a força total exercida sobre um elemento do fluido é devida às forças de tensão do fluido circundante (incluindo a pressão normal) mais as forças externas que actuam no fluido.

Note-se que, para obter uma utilidade prática desta equação, é necessário ter expressões explícitas para o tensor $P_{\alpha\beta}$, quantidade que pode ser calculada em termos de quantidades moleculares, o que requer a resolução da equação de Boltzmann para obter f, sugerindo que as equações da hidrodinâmica podem ser obtidas a várias ordens de aproximação.