O teorema H de Boltzmann

A Termodinâmica e a Física Estatística têm que ver essencialmente com as propriedades do equilíbrio dos sistemas, e há sempre a ideia subjacente de que, desde que se espere um tempo suficientemente longo, qualquer sistema isolado acabará por evoluir para o equilíbrio. Contudo, como prová-lo? Como provar que, de facto, há uma flecha no tempo?

Tal foi introduzido pela hipótese do caos molecular, de que as velocidades das moléculas antes das colisões não estão correlacionadas. Imediatamente após uma colisão, é razoável aceitar que as velocidades das moléculas que acabaram de colidir estejam correlacionadas, até pelas leis de conservação. Mas, à medida que elas se afastam, a correlação vai enfraquecendo, sobretudo se o gás for diluído e o livre percurso médio muito maior que o alcance das forças intermoleculares.

Além disso, cada molécula irá colidir, quase de certeza, com uma molécula diferente daquela com que acabou de colidir, e se elas se encontrarem separadas por uma distância muito grande (tipicamente um livre percurso médio) não há razão para não admitir que as suas velocidades não estejam correlacionadas antes da colisão.

Sendo assim, considere-se a quantidade

$$H(t) \equiv \iint d^3r\, d^3v\, f(\vec{r},\vec{v},t) \ln f(\vec{r},\vec{v},t)$$

Note-se a semelhança com a definição geral de entropia

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$$

tendo-se pois $S = -k_B H$. O teorema H, demonstrado por Boltzmann em 1872, diz que H nunca pode aumentar com o tempo, o que é reconfortante, pois S nunca pode diminuir.

Calcule-se, então,

$$\frac{dH}{dt} = \iint d^3r\, d^3v \left(\ln f + 1\right)\frac{\partial f}{\partial t} = \iint d^3r\, d^3v\, \ln f \frac{\partial f}{\partial t}$$

pois

$$\iint d^3r\, d^3v \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{d}{dt}\iint d^3r\, d^3v\, f = \frac{dN}{dt} = 0$$

Utilize-se, agora, a equação de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + D_c f$$

Ora,

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

$$= \int d^3v\, \vec{v}\cdot\Big[\underbrace{f \ln f\, \vec{e}\,\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int d^3r\, \frac{f}{f}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = -\int d^3v\, \vec{v}\cdot \underbrace{f\,\vec{e}\,\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} = 0$$

$$\iint d^3r\, d^3v \ln f\, \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d^3r\, \frac{\vec{F}}{m}\cdot \int d^3v \ln f\, \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} =$$

$$= \int d^3r\, \frac{\vec{F}}{m}\cdot \Big[\underbrace{f \ln f\, \vec{e}\,\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \int d^3v\, \frac{f}{f}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \Big] = -\int d^3r\, \frac{\vec{F}}{m}\cdot \underbrace{f\, \vec{e}\,\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} = 0$$

donde dH/dt ser governado apenas pelo termo de colisões

$$\frac{dH}{dt} = \iint d^3r\, d^3v \ln f\, D_c f =$$

$$= \iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v'_1\, V\sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \to \vec{v}', \vec{v}'_1) \ln f \,(f' f'_1 - f f_1)$$

Troquemos as variáveis de acordo com $\vec{v} \leftrightarrow \vec{v}_1$ e $\vec{v}' \leftrightarrow \vec{v}_1'$:

$$\frac{dH}{dt} = \iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v_1\, d^3v'\, d^3v_1'\, V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}_1') \ln f_1 (f' f_1' - f f_1)$$

e, somando as duas expressões,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v_1'\, V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}_1') \ln(f f_1)(f' f_1' - f f_1)$$

Troquemos, de seguida, $\vec{v} \leftrightarrow \vec{v}'$ e $\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}_1'$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v_1'\, V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}_1') \ln(f' f_1')(f f_1 - f' f_1')$$

onde se relembrou que $\sigma'(\vec{v}',\vec{v}_1' \to \vec{v},\vec{v}_1) = \sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}_1')$

Somando de novo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v'_1\, V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}'_1)\times$$

$$\times\left[\ln(ff_1)-\ln(f'f'_1)\right](f'f'_1-ff_1) =$$

$$= -\frac{1}{4}\iiiint\!\!\int d^3r\, d^3v\, d^3v'\, d^3v_1\, d^3v'_1\, V\sigma'(\vec{v},\vec{v}_1 \to \vec{v}',\vec{v}'_1)\times$$

$$\times\left[\ln(ff_1)-\ln(f'f'_1)\right](ff_1-f'f'_1)$$

A última linha da integranda é da forma $(\ln x-\ln y)(x-y)$ e, como $\ln x$ é uma função monotonicamente crescente de x, aquela expressão nunca é negativa, pois $\ln x-\ln y$ terá sempre o mesmo sinal de $x-y$.

Conclui-se, então, que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dS}{dt} \geq 0$$

e assim aparece a famosa flecha no tempo! Foi na hipótese do caos molecular que a simetria no tempo foi quebrada. Se nós tivéssemos um $\sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \leftarrow \vec{v}', \vec{v}'_1)$ que descreve a probabilidade de, tendo as moléculas emergido da colisão com velocidades $\vec{v}'$ e $\vec{v}'_1$, elas se encontrarem antes da colisão com velocidades $\vec{v}$ e $\vec{v}_1$, e tivéssemos dito que as velocidades após a colisão não estão correlacionadas, chegaríamos ao resultado $dH/dt \geq 0$

Note-se que o equilíbrio $dH/dt = 0$ é atingido quando

$$f^{eq}(\vec{r}, \vec{v}) f^{eq}(\vec{r}, \vec{v}_1) = f^{eq}(\vec{r}, \vec{v}') f^{eq}(\vec{r}, \vec{v}'_1)$$

A condição anterior, conhecida como de balanço detalhado, pode-se escrever na forma

$$\boxed{\ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v}) + \ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v}_1) = \ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v}') + \ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v}_1')}$$

o que implica que $\ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v})$ é uma quantidade que se conserva nas colisões entre duas moléculas, ou seja, tem de ser função das quantidades elementares que se conservam numa colisão binária, i.e. constantes, momento e energia. De forma geral, então:

$$\boxed{\ln f^{eq}(\vec{r},\vec{v}) = \beta\left(\mu - \frac{1}{2} m v^2 + m\,\vec{u}\cdot\vec{v}\right)}$$

com β, μ e $\vec{u}$ constantes, donde

$$\boxed{f^{eq}(\vec{r},\vec{v}) = e^{\beta\mu}\, e^{-\beta m u^2/2}\, e^{-\beta m(\vec{v}-\vec{u})^2/2}}$$

Escolhendo μ para normalizar devidamente f^{eq}:

$$f^{eq}(\vec{r},\vec{v}) \equiv f^{eq}(\vec{v}) = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta m(\vec{v}-\vec{u})^2/2}$$

que é a conhecida distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann, se se identificar β com a temperatura. Como conclusão, vimos que o termo de colisões conduz à distribuição de equilíbrio adequada. Por outras palavras, o efeito das colisões é restaurar o equilíbrio.

— // —