

FORMULAÇÃO QUASI-EXACTA DA TEORIA DE TRANSPORTE

O tratamento prévio dos problemas de transporte foi demarcado simplesmente, baseado na existência de um tempo de relaxação que se pode calcular aproximadamente. Além disso, tratamos os colisões de forma deta-
lhada, desprezando as correlações entre os velocidades das moléculas antes e após uma colisão, i.e. desprezando a persistência do efeito de velocidade. Vamos agora requer uma abordagem mais rigorosa, dedu-
zindo uma equação para a função de distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ di-
rectamente em termos da seção eficaz de colisão σ para colisões
binárias entre os moléculas. Apesar da complexidade do equação
obtida, ela constituirá um ponto de partida rigoroso para uma
teoria geral de transporte, permitindo mesmo a demonstração de
teoremas gerais e o desenvolvimento de métodos sistemáticos
de aproximação.

Descrição do colisão entre duas partículas

Consideraremos que, se as moléculas não forem monoatômicas, os seus estados internos (de rotação, vibração, ...) não são afetados pela colisão. As duas moléculas que vão colidir são assim caracterizadas pelas respectivas massas m_1 e m_2 , vetores de forças \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , e velocidades \vec{v}_1 e \vec{v}_2 . Se as moléculas possuírem spins, considera-se que a interação entre elas não depende dos seus spins.

Vamos agora relembrar alguns resultados elementares sobre colisão binária. O momento total é conservado

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 \equiv \vec{P} = \text{cte.}$$

O que implica que $\vec{v}_1(t)$ e $\vec{v}_2(t)$ não são independentes. Outra quantidade importante é a velocidade relativa

$$\vec{v}_1 - \vec{v}_2 \equiv \vec{V}$$

Tem-se, então,

$$\vec{v}_1 = \vec{c} + \frac{m}{m_1} \vec{V} \quad \text{e} \quad \vec{v}_2 = \vec{c} - \frac{m}{m_2} \vec{V}$$

com

$$\vec{c} \equiv \frac{\vec{P}}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

a velocidade do centro de massa, e com

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

a massa reduzida.

A energia cinética total vem

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) c^2 + \frac{1}{2} \mu V^2$$

Considerar, então, uma colisão entre as duas moléculas, que possuem velocidades respectivas \vec{v}_1 e \vec{v}_2 antes da colisão, e \vec{v}'_1 e \vec{v}'_2 após. Conservação do momento linear implica que \vec{c} não é modificada pela colisão. A velocidade relativa para de \vec{V} a \vec{V}' mas, anunciando colisão elástica (em que as energias internas das moléculas permanecem inalteradas), a energia cinética conserva-se e a consequente constância de V^2 implica que $|\vec{V}'| = |\vec{V}|$.

O único efeito da colisão é, assim, rodar o vetor \vec{V} , mantendo-se o módulo deste. O processo de colisão pode ser descrito pela simples especificação dos ângulos polar θ' e azimutal φ' da velocidade relativa \vec{V}' em relação à velocidade relativa \vec{V} antes da colisão.

Note-se que, em termos do momento linear das moléculas,

$$\underline{\vec{P}_1 = m_1 \vec{c} + \mu \vec{V}} \quad \text{e} \quad \underline{\vec{P}_2 = m_2 \vec{c} - \mu \vec{V}}$$

onde

$$\underline{\vec{P}'_1 - \vec{P}_1 = \mu(\vec{V}' - \vec{V})} \quad \text{e} \quad \underline{\vec{P}'_2 - \vec{P}_2 = -\mu(\vec{V}' - \vec{V})}$$

Seções eficazes de colisão e propriedades de simetria

Moléculas que tenham inicialmente velocidades \vec{u}_1 e \vec{u}_2 podem ser defletidas no seu movimento relativo segundo vários ângulos θ' e φ' na sequência de uma colisão.

Se a única informação disponível são as velocidades iniciais \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , o resultado do processo colisional tem de ser descrito em termos estatísticos. Seja, então, a quantidade

$$\sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_1', \vec{v}_2') d^3v_1' d^3v_2'$$

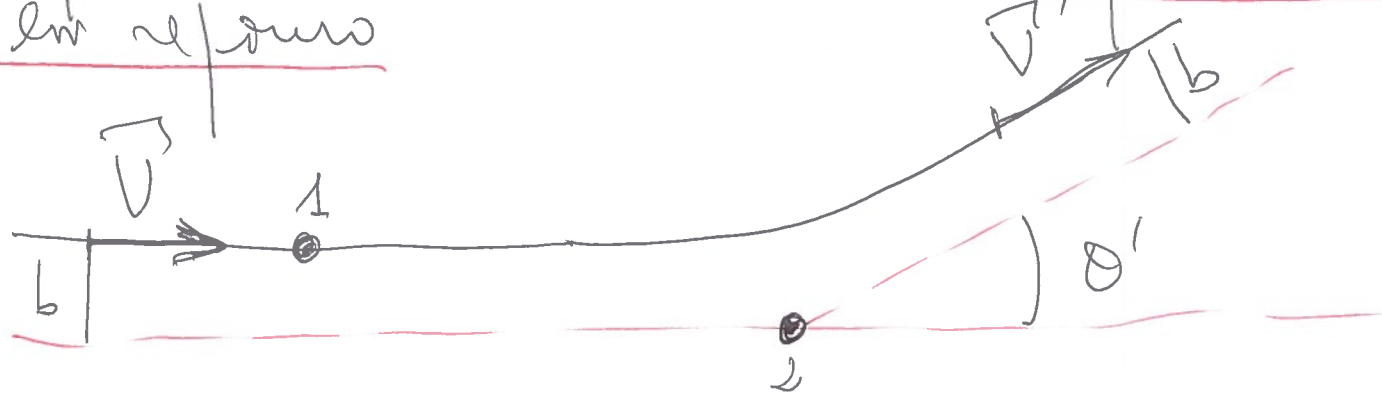
O número de moléculas que, por unidade de tempo (e) e por unidade de fluxo de moléculas do tipo 1 incidentes com velocidade relativa \vec{V} numa molécula do tipo 2, emergem, após colidirem, com velocidades finais respectivas entre \vec{v}_1' e $\vec{v}_1' + d\vec{v}_1'$ e entre \vec{v}_2' e $\vec{v}_2' + d\vec{v}_2'$. Tem-se

$$\vec{v}_1' = \vec{c}' + \frac{M}{m_1} \vec{V}' \quad \text{e} \quad \vec{v}_2' = \vec{c}' - \frac{M}{m_2} \vec{V}'$$

e, por conservação de momento e energia cinética

$$\vec{c}' = \vec{c} \quad \text{e} \quad |\vec{V}'| = |\vec{V}|$$

Isso significa que σ' deve anular-se quando \vec{v}'_1 e \vec{v}'_2 não obtem aquelas duas condições. No referencial em que a molécula 2 está em repouso



Note-se que diferentes parâmetros de impacto b resultam em diferentes deflexões θ' . \vec{v}' é especificado completamente em termos dos ângulos θ' e φ' em relação a \vec{v} . Pode-se definir a seção eficaz diferencial σ (menos simétrica, mas mais simples que σ') tal que $\sigma(\vec{v}') d\Omega'$ dá o número de moléculas que, por unidade de tempo (e por unidade de fluxo de moléculas do tipo 1 incidentes com velocidade relativa v numa molécula do tipo 2) emergem, após colidirem, com velocidade relativa final v' dirigida segundo o ângulo sólido $d\Omega'$ em torno de θ' e φ' .

Da forma geral, σ depende do módulo da velocidade relativa
 $|\vec{V}''| = |\vec{V}|$ e dos ângulos θ' e φ' , i.e. depende do módulo e da
direção de \vec{V}' . Tem-se a relação entre σ e σ' :

$$\sigma(\vec{V}') d\Omega' = \int \int_{\vec{c} \parallel \vec{V}''} \sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2$$

onde a integração é sobre todos os \vec{v}'_1 e \vec{v}'_2 tais que

$$\vec{c}' = \frac{m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}'_2}{m_1 + m_2} = \vec{c} \quad \text{e} \quad |\vec{V}''| = |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| = |\vec{V}|$$

Note-se que

$$d^3v_1 d^3v_2 = |J'| d^3c d^3V$$

com J' o Jacobiano da transformação

$$\vec{v}_1 = \vec{c} + \frac{m_2}{m_1} \vec{V} \quad \text{e} \quad \vec{v}_2 = \vec{c} - \frac{m_1}{m_2} \vec{V}$$

Explicitamente,

$$J' = \begin{vmatrix} 1 & \frac{\mu}{m_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\frac{\mu}{m_2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\mu}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{\mu}{m_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{\mu}{m_1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{\mu}{m_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{\mu}{m_1} \\ 1 & -\frac{\mu}{m_2} \end{vmatrix}^3 = \left[-\mu \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) \right]^3 = -1$$

e $|J'| = 1$, donde $d^3 w_1 d^3 w_2 = d^3 c d^3 V$. Da forma análoga, $d^3 w'_1 d^3 w'_2 = d^3 c' d^3 V'$. Como $\vec{c}' = \vec{c}$, $d^3 c' = d^3 c$, e como $|\vec{V}'| = |\vec{V}|$, $d^3 V' = d^3 V$ (pois os elementos de volume permanecem inalterados mediante simples rotacões das coordenadas), vem

$$\boxed{d^3 w'_1 d^3 w'_2 = d^3 w_1 d^3 w_2}$$

Como as interações entre as moléculas são essencialmente de natureza electromagnética, σ' deve reflectir as invariâncias (ou simetrias) básicas manifestadas nas equações do movimento, nomeadamente as invariâncias para inversões no tempo e no espaço. De facto, as equações do movimento são invariantes para uma inversão no tempo $t \rightarrow -t$ (o que implica também uma inversão nas velocidades, pois $\vec{v} = d\vec{r}/dt \rightarrow -\vec{v} = d\vec{r}/(-dt) = -d\vec{r}/dt$), levando a que uma colisão que resulte de uma inversão no tempo tem igual probabilidade que a colisão original:

$$\sigma'(-\vec{v}'_1, -\vec{v}'_2 \rightarrow \vec{v}_1, \vec{v}_2) d^3v_1 d^3v_2 = \sigma'(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) d^3v'_1 d^3v'_2$$

ou, dado que $d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3v_1 d^3v_2$,

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

Como as equações do movimento são também invariantes para uma inversão no espaço $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (o que implica também uma inversão nas velocidades, pois $\vec{v} = d\vec{r}/dt \rightarrow -\vec{v} = (-d\vec{r})/dt = -d\vec{r}/dt$), tem-se também

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

Combinando os dois resultados, tem-se então para a colisão inversa

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

Derivação da equação de Boltzmann

Já estamos de posse do conhecimento necessário sobre colisões moleculares para derivarmos uma forma explícita para o termo de colisão na equação de Boltzmann:

$$Df = D_c f$$

Para calcular a taxa D de f à qual f é modificada pelas colisões, faremos as seguintes hipóteses:

- O gás é suficientemente diluído para que apenas colisões binárias sejam tidas em conta;
- Quaisquer efeitos da força externa \vec{F} na seção eficaz são ignorados;
- A função de distribuição $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ não varia de forma apreciável durante um intervalo de tempo que é da ordem do tempo de duração de uma colisão molecular, nem sobre uma distância que é da ordem do alcance das forças intermoleculares;
- Numa colisão entre duas moléculas desprezam-se quaisquer correlações entre as suas velocidades iniciais, antes da colisão. Esta hipótese fundamental na teoria, é conhecida como a hipótese do "caso molecular", e é justificada quando a densidade do gás é suficientemente baixa. Nestas condições, o livre percurso médio é muito maior que o alcance das forças intermoleculares, e duas moléculas antes de colidirem encontram-se afastadas de uma distância que é da ordem de λ , assim, suficientemente grande para que qualquer correlação entre as suas velocidades iniciais seja desprezível.

Considerem-se, então, as moléculas que se encontram num elemento de volume
 d^3r entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$, e as colisões que lá ocorrem durante o intervalo de tempo
entre t e $t + dt$. (Note-se que $d\vec{r}$ é considerado grande se comparado com o
alcance das forças intermoleculares e dt grande comparado com a duração
de uma colisão, mas ambos infinitesimais se comparados com as escalas
espacial e temporal das variações de f , o que é permitido pela hipótese da
cinema). Queremos calcular a variação líquida $D_c f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v dt$
no número de tais moléculas com velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$, em
consequência das colisões. Primeiro, as moléculas em d^3r podem ser a-
tiradas para fora de d^3r em resultado de colisão com outras moléculas; o
resultante decréscimo durante o intervalo de tempo dt nessas moléculas
é $D_c^{(-)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v dt$. Segundo, moléculas em d^3r cuja velocidade
não está inicialmente entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$ podem ser atiradas para dentro
de d^3r como resultado de colisão com outras moléculas; seja
 $D_c^{(+)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v dt$ o incremento nessas moléculas durante o
intervalo de tempo dt . Então

$$D_c f = D_c^{(+)} f - D_c^{(-)} f$$

Para calcular $D_c^{(-)} f$, considerem-se as moléculas em d^3r com velocidade \vec{v} em d^3v e que são defletidas desta velocidade em consequência de colisões com outras moléculas no mesmo elemento de volume d^3r , mas com velocidade \vec{v}_1 em d^3v_1 . A probabilidade de ocorrência de uma colisão em que uma molécula com velocidade \vec{v} muda a sua velocidade para \vec{v}' , enquanto uma molécula com velocidade \vec{v}_1 muda a sua velocidade para \vec{v}'_1 é dado, por unidade de tempo (e por unidade de fluxo de moléculas com velocidade \vec{v} que incidem, com velocidade relativa $\vec{v} - \vec{v}_1$, numa molécula com velocidade \vec{v}_1) é dado por $\sigma(\vec{v}, \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}'_1) d^3v' d^3v'_1$. Sendo o fluxo de moléculas com velocidade \vec{v} que incide, com velocidade relativa $|\vec{v} - \vec{v}_1|$, numa molécula com velocidade \vec{v}_1 dado por $|\vec{v} - \vec{v}_1| f(\vec{v}, \vec{v}_1, t) d^3v_1$, e o número de moléculas com velocidade \vec{v}_1 em $d^3r d^3v_1$ dado por $f(\vec{v}_1, \vec{v}_1, t) d^3r d^3v_1$, o número de moléculas em d^3r que por unidade de tempo sai de d^3v em resultado de colisões com moléculas em d^3r e d^3v_1 , e que aparecem, respectivamente, com velocidades em d^3v' e $d^3v'_1$ é

$$|\vec{v} - \vec{v}_1| f(\vec{v}, \vec{v}_1, t) d^3v_1 \times f(\vec{v}, \vec{v}_1, t) d^3r d^3v_1 \times \sigma(\vec{v}, \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}'_1) d^3v' d^3v'_1$$

Note-se que se fez uso, acima, da hipótese fundamental do caso molecular, pois escreveu-se a probabilidade da presença simultânea em d^3r de moléculas com velocidades respectivas \vec{v} e \vec{v}_1 , como sendo proporcional ao produto $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v \times f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d^3v_1$, o que pressupõe a ausência de quaisquer correlações entre as velocidades iniciais \vec{v} e \vec{v}_1 , sendo estas tratadas como estatisticamente independentes. Para termos o número total de moléculas em d^3r que, por unidade de tempo e em consequência de colisões com outras moléculas, sai de d^3v , falta apenas integrar sobre todas as velocidades \vec{v}_1 das moléculas com que podem colidir e sobre todas as possíveis velocidades finais \vec{v}' e \vec{v}'_1 :

$$D_c^{(-)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v = \iint \int |\vec{v} - \vec{v}_1| f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d^3r d^3v_1 \times \\
 \times \sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}'_1) d^3v' d^3v'_1$$

donde

$$D_c^{(+)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \iint \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}'_1) d^3r d^3v_1 d^3v'$$

Para obter $D_c^{(+)} f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, há que contabilizar o número de moléculas em d^3r que, em consequência de colisões com outras moléculas, acabam por se encontrar com velocidade em d^3v , terminando a outra molécula com velocidade em d^3v_1 , encontrando-se as respectivas velocidades antes da colisão em d^3v' e $d^3v'_1$, havendo que somar sobre todos os valores possíveis de \vec{v}_1, \vec{v}'_1 e \vec{v}' :

$$D_c^{(+)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \iiint_{\vec{v}_1, \vec{v}'_1, \vec{v}'} f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) |\vec{v}' - \vec{v}'_1| \sigma'(\vec{v}', \vec{v}'_1 \rightarrow \vec{v}, \vec{v}_1) d^3v_1 d^3v'_1 d^3v' =$$

$$= \iiint_{\vec{v}_1, \vec{v}'_1, \vec{v}'} f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) |\vec{v} - \vec{v}'_1| \sigma'(\vec{v}, \vec{v}'_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}_1) d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'$$

Finalmente,

$$D_c f(\vec{r}, \vec{v}, t) = D_c^{(+)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) - D_c^{(-)} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \iiint_{\vec{v}_1, \vec{v}'_1, \vec{v}'} [f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)] \times |\vec{v} - \vec{v}'_1| \sigma'(\vec{v}, \vec{v}'_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}_1) d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'$$

Fazendo

$$V \equiv |\vec{v}| = |\vec{v} - \vec{v}_1|$$

$$f \equiv f(\vec{r}, \vec{v}, t), \quad f_1 \equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$$

$$f' \equiv f(\vec{r}, \vec{v}', t), \quad f'_1 \equiv f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t)$$

$$D_t f = \iiint_{\vec{v}_1, \vec{v}'_1, \vec{v}'} (f' f'_1 - f f_1) V \sigma'(\vec{v}, \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}', \vec{v}'_1) d^3 v_1 d^3 v'_1 d^3 v'$$

ou ainda, fazendo a seccao eficaz diferencial

$$D_t f = \iint_{\vec{v}_1, \vec{v}'} (f' f'_1 - f f_1) V \sigma d\Omega' d^3 v_1$$

A equacao de Boltzmann vem, entao,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \iint_{\vec{v}_1, \vec{v}'} (f' f'_1 - f f_1) V \sigma d\Omega' d^3 v_1$$

$$\text{com } \sigma \equiv \sigma(\vec{v}') = \sigma(V; \Omega')$$