

Processos de transporte e funções de distribuição

Até agora, o estudo dos processos de transporte e de não-equilíbrio em gases diluídos foi feito de forma muito simplificada. Apesar da sua utilidade e de ter feito luz sobre os processos físicos fundamentais, as aproximações feitas foram demasiadamente cruas. Por exemplo, não foi tido em conta o facto de as velocidades das moléculas terem uma distribuição. Tentaremos agora formular uma teoria de transporte mais sofisticada, em particular que tenha em conta como a distribuição de velocidades das moléculas é modificada em situações de não-equilíbrio, e como tal influencia os processos de transporte. Contudo, por razões ainda algumas aproximações, por forma a termos uma teoria que seja ainda relativamente simples e útil na prática. Tal teoria terá a vantagem, por um lado, de providenciar uma forma sistemática de formular o problema e de claramente isolar as suposições essenciais em que um dado cálculo é baseado e, por outro, de permanecer tractável, mesmo em casos em que uma teoria mais rigorosa se revela excessivamente difícil de ser aplicada.

Uma teoria geral de fenômenos de transporte é baseada no facto de a função de distribuição molecular $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ fornecer, em situações que de forma geral não são de equilíbrio, uma descrição completa do estado macroscópico do gás (ponto de parte fornece perturbações de não-equilíbrio nos graus de liberdade internos das moléculas e de permitir, assim, calcular todas as quantidades físicas relevantes (coeficientes de viscosidade, condutividades térmicas, ...). Qualquer problema de transporte pode, então, ser resolvido começando por tentar calcular a função de distribuição para o problema físico em questão.

Defina-se, então, $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v$ como o número médio de moléculas cujos centros de massa estão, no instante t , localizados entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$ e cujas velocidades estão compreendidas entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$. Integrando sobre todas as velocidades tem-se

$$n(\vec{r}, t) d^3r \equiv \int_{\vec{v}} d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r$$

que é o número médio de moléculas que (independentemente da sua velocidade) estão localizados entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$ no instante t .

Uma dizer que

$$n(\vec{r}, t) = \int d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

é a densidade local de moléculas. Seja ainda $\chi(\vec{r}, \vec{v}, t)$ uma função que represente uma certa propriedade de uma molécula localizada, no instante t , em torno de \vec{r} e com uma velocidade em torno de \vec{v} (por exemplo, χ pode representar a energia \mathcal{E} da molécula, ou uma quantidade vectorial como o momento \vec{p} da molécula). O valor médio de χ no instante t e na posição \vec{r} é dado por

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

Em particular, tem-se para a velocidade média

$$\vec{u}(\vec{r}, t) \equiv \vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \vec{v}$$

a qual dá a velocidade média de deriva de gás num dado ponto (é a velocidade que surge nos desvios fluidos de hidrodinâmicas).

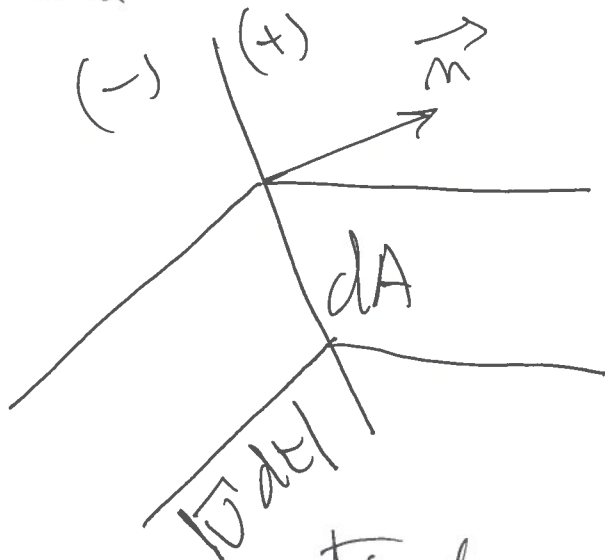
Podem-se também definir a velocidade relativa de cada molécula em relação à velocidade de deriva do fluido:

$$\vec{U} \equiv \vec{v} - \vec{u}$$

tendo-se obviamente

$$\vec{U} = \vec{v} - \vec{u} = 0$$

É usual, em teoria de transporte, ter de calcular fluxos de várias quantidades através de superfícies dentro do fluido, e que se movem com ele.



O número de partículas com velocidade relativa \vec{U} que atravessa a região dA de (-) para (+) durante o intervalo de tempo dt é igual ao número de partículas que se encontram no elemento de volume $|\vec{U} \cdot \vec{n}| dA dt$ e tais que $\vec{U} \cdot \vec{n} > 0$.

A densidade dessas partículas é dada por $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v$, sendo o número de tais moléculas $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v |\vec{U} \cdot \vec{n}| dA dt$.

Se cada molécula transportar a quantidade $\chi(\vec{r}, \vec{v}, t)$, a quantidade desta propriedade por unidade de área e por unidade de tempo de (-) para (+) é

$$\int_{\vec{v} \cdot \vec{n} > 0} d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \chi(\vec{r}, \vec{v}, t) |\vec{v} \cdot \vec{n}|$$

De forma idêntica, a quantidade transportada de (+) para (-), por unidade de área e por unidade de tempo, é:

$$\int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \chi(\vec{r}, \vec{v}, t) |\vec{v} \cdot \vec{n}|$$

Orá, como de (-) para (+) $|\vec{v} \cdot \vec{n}| = \vec{v} \cdot \vec{n}$, e de (+) para (-) $|\vec{v} \cdot \vec{n}| = -\vec{v} \cdot \vec{n}$, a quantidade líquida de χ transportada, por unidade de área e por unidade de tempo, de (-) para (+) é:

$$\sum_{\vec{m}} \vec{J}(\vec{r}, t) = \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} > 0} d^3v f \chi |\vec{v} \cdot \vec{n}| - \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} d^3v f \chi |\vec{v} \cdot \vec{n}| = \int d^3v f \chi \vec{v} \cdot \vec{n}$$

$\vec{J}(\vec{r}, t)$ é, pois, o fluxo de X que atravessa a superfície definida por \vec{m} . Pode-se, ainda, escrever

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = m \overline{X \vec{U} \cdot \vec{m}}$$

que pode ser visto como a componente segundo \vec{m} de um vector
fluxo

$$\vec{J} = m \overline{X \vec{U}}$$

Exemplos

No cálculo da viscosidade de um gás, pretendem-se obter a componente segundo a direcção x da tensão exercida na unidade de área cuja normal é orientada segundo z , P_{zx} , causada pelo transporte da componente x do momento das moléculas que atravessam aquela unidade de área. A quantidade transportada é $X = m v_x$ e o respectivo fluxo é

$$\vec{J}_z = P_{zx}, \text{ com } \vec{U} \cdot \vec{m} = U_z.$$

Tem-se, então,

$$\begin{aligned} P_{zx} &= m m \overline{U_x U_z} = m m \overline{(U_x + U_x') U_z} = \\ &= m m \overline{(U_x U_z + U_x' U_z)} = m m \overline{(U_x U_z + U_x' U_z)} = \\ &= m m \overline{U_x U_z} \end{aligned}$$

Na situação previamente estudada, tem-se $U_x \neq 0$ e $U_z = 0$,
donde $U_z = v_z$ e

$$P_{zx} = m m \overline{v_x v_z} = m \int d^3v f v_x v_z.$$

Para a pressão, que corresponde à tensão exercida segundo a normal à superfície, tem-se

$$P \equiv P_{zz} = m m \overline{v_z^2}$$

que mostra ser a pressão uma quantidade positiva e que se reduz, no caso do gás se comportar idealmente, a um resultado já conhecido:

$$P = m n \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} m n \overline{v^2} = \frac{2}{3} m \left(\frac{1}{2} m n v^2 \right)$$

Nas expressões acima, deve usar-se a função de distribuição $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ que corresponde de facto à situação de não equilíbrio.

Se f fosse a função de distribuição de equilíbrio de um gás em repouso (uma Maxwelliana), ela dependeria apenas do módulo da velocidade $|\vec{v}|$, vindo para a tensão

$$P_{zx} = m \int d^3v f(v) v_x v_z = \\ = m \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{\infty} dv v^2 f(v) v \sin\theta \cos\theta v \cos\theta = 0$$

A existência de uma tensão de cisalhamento é precisamente devida ao facto de f não ser uma distribuição Maxwelliana de equilíbrio.

Para um gás em repouso, a energia de uma molécula é a sua energia cinética $m v^2/2$, tendo-se para o fluxo de calor na direcção z :

$$Q_z = m \overline{\left(\frac{1}{2} m v^2\right) v_z} = \frac{1}{2} m m \overline{v^2 v_z}.$$

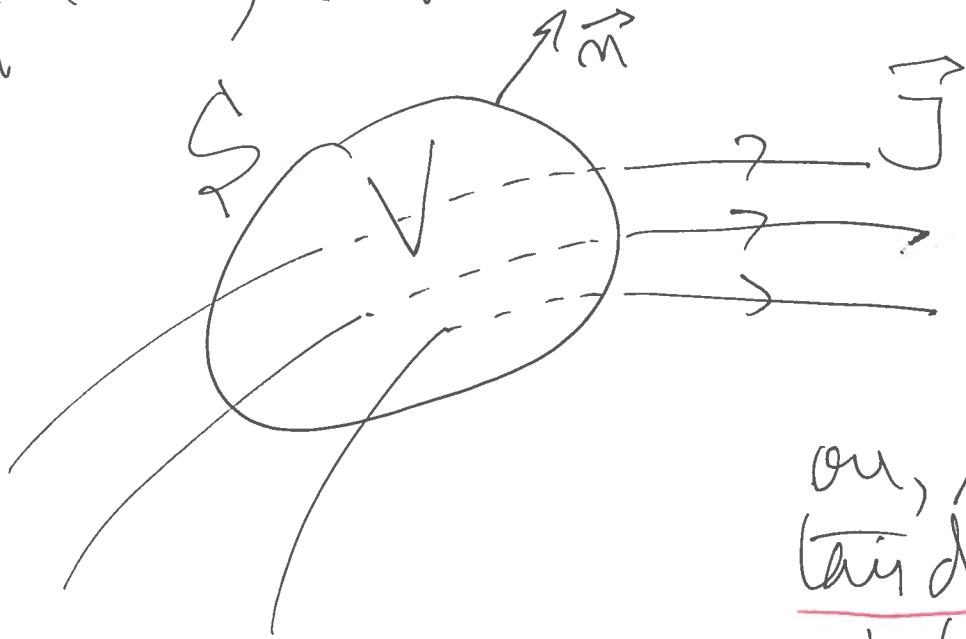
Equações de Boltzmann na ausência de colisões

Considere-se um gás diluído de moléculas com massa m , sujeitas a uma força externa $\vec{F}(\vec{r}, t)$ (por exemplo, com origem em campo gravítico ou eléctrico, mas por simplicidade independente da velocidade \vec{v} das moléculas, excluindo assim da presente discussão campos magnéticos). Começamos por considerar que não há interacções entre as moléculas (i.e., não há colisões). Como evolui $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ nestas condições?

As moléculas movem-se no espaço de fases (\vec{r}, \vec{v}) de acordo com as equações do movimento:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad \text{e} \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{F}}{m}$$

Sendo o número de moléculas uma grandeza conservada (i.e., não são destruídas, nem criadas), se o seu número dentro de um determinado volume fixo no espaço de fases variar no tempo, é porque o fluxo total de moléculas através da superfície que delimita aquele volume é diferente de zero (o número de moléculas que entra, por unidade de tempo, não é igual ao que sai):



$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int \rho dV = - \int \vec{J} \cdot \vec{n} dS$$

ou, usando um dos teoremas fundamentais do cálculo

$$\frac{d}{dt} \int \rho dV = \int \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV$$

Como o volume considerado é arbitrário:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$$

que é a conhecida equação de continuidade para a densidade ρ de uma grandeza conservada que se move com uma velocidade \vec{V} no espaço considerado, originando uma densidade de corrente dessa grandeza $\vec{J} = \rho \vec{V}$. No presente caso, a densidade no espaço de fases é $f(\vec{n}, \vec{w}, t)$, a velocidade é $\vec{V} = (\dot{\vec{n}}, \dot{\vec{w}})$ e o gradiente neste espaço é $\vec{\nabla} = (\partial/\partial \vec{n}, \partial/\partial \vec{w})$, donde $\vec{J} = \rho \vec{V} = f(\vec{n}, \vec{w})$ e $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = (\partial/\partial \vec{n}) \cdot (f \dot{\vec{n}}) + (\partial/\partial \vec{w}) \cdot (f \dot{\vec{w}})$.

A equação de continuidade fica assim:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \vec{n}} \cdot (f \dot{\vec{n}}) - \frac{\partial}{\partial \vec{w}} \cdot (f \dot{\vec{w}})$$

Usando as equações do movimento, e lembrando que \vec{r} e \vec{v} são variáveis independentes no espaço de fases,

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (f \dot{\vec{r}}) = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (f \vec{v}) = \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + f \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} = \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot (f \dot{\vec{v}}) = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \left(f \frac{\vec{F}(\vec{r}, t)}{m} \right) = \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + f \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\vec{F}(\vec{r}, t)}{m} = \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}$$

e, finalmente,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0$$

que é a chamada equação de Boltzmann sem colisões, que governa o escoamento das moléculas no espaço de fases sob a ação da força \vec{F} e na ausência de colisões.

Definindo a derivada total, ou convectiva,

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

lem-se

$$Df = 0$$

que diz que a densidade de moléculas no espaço de fases é uma quantidade conservada, na ausência de colisões, para quem se mover nesse espaço com a velocidade do escoamento $(\dot{\vec{r}}, \dot{\vec{v}})$. A equivalência entre esta equação de conservação e a equação de continuidade é o mesmo que dizer que este escoamento é incompressível, ou seja,

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) \cdot (\dot{\vec{r}}, \dot{\vec{v}}) = 0 \quad (\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v})$$

Já agora, a forma de introduzir as forças devidas ao campo magnético, que dependem da velocidade, mas podem também ser derivadas de um Hamiltoniano, e substituir a velocidade \vec{v} pelo momento canónico $\vec{p} = m\vec{v} + e\vec{A}$ (com \vec{A} o potencial vector) e usar as equações de Hamilton para chegar a

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} = 0$$

Com $\vec{F} = e [\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]$ a força de Lorentz, a equação

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{v}} = 0$$

é conhecida na física dos plasmas como a equação de Vlasov.