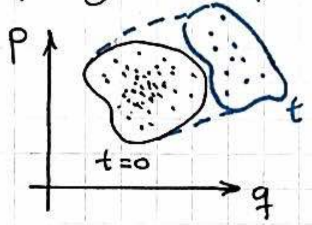
Ecuación de Boltzmann y transporte

¿Cómo evoluciona el sist. al equilibrio? Veamos esto para un gas diluido. En teoría cinética de los gases, describimos el estado del sistema con la func. de distribución

$$f(\underline{p}, \underline{q}, t)\, d^3p\, d^3q \longrightarrow$$ prob. de encontrar una part. en un volúmen $d^3\underline{q}$ alrededor de $\underline{q}$, y con momento $\underline{p} \pm d\underline{p}/2$.

Luego $$\int f(\underline{p}, \underline{q}, t)\, d^3p\, d^3q = N$$ ← Normalización mas usual

Supongamos que a $t=0$ tiempo el estado del sist.



descripto por una func. f. ¿Que me asegura que f siga siendo una distribución de probabilidad a $t>0$?

Teorema de Liouville: cada partícula satisface $\begin{cases} \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \end{cases}$

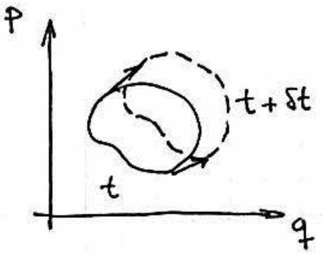
La densidad de partículas en el espacio de fases, ρ, cumple

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 = \frac{D\rho}{Dt} \Longrightarrow$$ la evolución preserva el volúmen en el esp. de fases.

Ecuación de Boltzmann

Calculemos la ec. diferencial para la evolución temporal de f. Ignorando las colisiones, una part. con coord $(\underline{r}, \underline{p})$ a tiempo t $(\underline{p} = m\underline{v})$ va a tener en $t+\delta t$ coord. $(\underline{r} + \underline{v}\,\delta t, \underline{p} + \underline{F}\,\delta t)$ con F: fzas. externas. Como no hay colisiones, el nro. de part. no cambia

$$f(\underline{r}, \underline{p}, t) = f(\underline{r} + \underline{v}\,\delta t, \underline{p} + \underline{F}\,\delta t, t + \delta t)$$



Si hay colisiones, f va a variar porque algunas part. con $(\underline{r}, \underline{p})$ no van a ir a parar a $(\underline{r} + \underline{v}\,\delta t, \underline{p} + \underline{F}\,\delta t)$

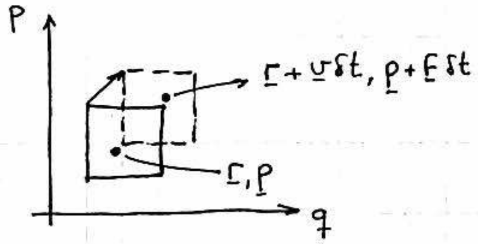
$$\Rightarrow f(\underline{r} + \underline{v}\,\delta t, \underline{p} + \underline{F}\,\delta t, t + \delta t) - f(\underline{r}, \underline{p}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \delta t$$

Por Taylor

$$f(\underline{r} + \underline{v}\,\delta t, \underline{p} + \underline{F}\,\delta t, t + \delta t) = f(\underline{r}, \underline{p}, t) + \frac{\partial f}{\partial t}\delta t + \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} \cdot \underline{v}\,\delta t + \frac{\partial f}{\partial \underline{p}} \cdot \underline{F}\,\delta t$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{r}} + \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{p}}\right) f(\underline{r}, \underline{p}, t) = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}}$$

Necesitamos una expresión para $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}$. Consideremos colisiones entre dos partículas:



Sin colisiones todas las part. terminan en $d^3r'\,d^3p'$ en $t + \delta t$.

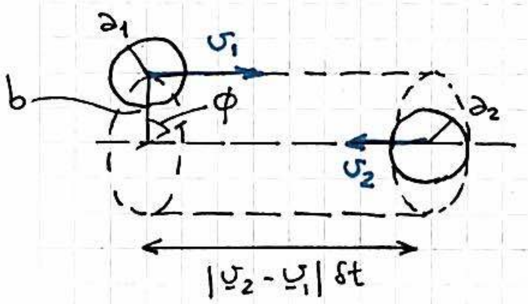
Consideremos $d^3r\,d^3p$ tan pequeño que cualquier colisión saque a la part. del volumen $d^3r'\,d^3p'$.

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \delta t = (\bar{R} - R)\,\delta t$$

part. que entran — part. que salen

con
- $R\,\delta t\, d^3r\, d^3p$ = nro. de colisiones entre $(t, t + \delta t)$ en las que una part. está <u>inicialmente</u> en $d^3r\,d^3p$.
- $\bar{R}\,\delta t\, d^3r\, d^3p$ = nro. de colisiones entre $(t, t+\delta t)$ en las que una part. está <u>finalmente</u> en $d^3r'\,d^3p'$.

Veamos cuanto vale R. Consideremos el choque de dos esferas rígidas



Las dos partículas chocan si están en un volúmen

$$|\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \delta t \, \underbrace{b\, db\, d\phi}_{\sigma(\Omega) d\Omega \,\equiv\, \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega} =$$

sección eficaz

ang. sólido

$$= |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \delta t \, \sigma(\Omega) \, d\Omega$$

Ej: para dos esferas rígidas $\quad \sigma = \pi \, (a_1 + a_2)^2$

Pero en un dado volúmen tengo

impulsos antes de la colisión

$$d^3r \, d^3p_1 \, d^3p_2 \, F(\underline{r}, \underline{p}_1, \underline{p}_2)$$

pares de partículas

función de prob. conjunta

$\Rightarrow$ el nro. de choques es

$$R \, \delta t \, d^3r \, d^3p_1 = d^3r \, d^3p_1 \, \delta t \int d^3p_2 \, d\Omega \, |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \sigma(\Omega) \, F_{12}$$

Asumiendo que las partículas están descorrelacionadas antes y después del choque

$$F(\underline{r}, \underline{p}_1, \underline{p}_2) = f(\underline{r}, \underline{p}_1) \, f(\underline{r}, \underline{p}_2) = f_1 f_2$$

Hip. de caos molecular

$$\Rightarrow R = \int d^3p_2 \, d\Omega \, |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \sigma(\Omega) \, f_1 f_2$$

Con el mismo argumento

impulsos después de la colisión

$$\overline{R} = \int d^3p_2 \, d\Omega \, |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \sigma(\Omega) \, f_1' f_2' \qquad \text{con } f_1' = f(\underline{r}, \underline{p}_1'), \quad f_2' = f(\underline{r}, \underline{p}_2')$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} &\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_r + \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_p\right) f(\underline{r}, \underline{p}, t) = \\ &\quad = \int d^3p_2 \, d\Omega \, |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \sigma(\Omega) \, (f_1' f_2' - f_1 f_2) \end{aligned}}$$

Ec. de Boltzmann

Esta ec. es la primera de una jerarquía (BBGKY). Describe como f evoluciona en el tiempo. La distribución de equilibrio debe ser la sol. de la ec. que no depende de t.

Distribución de Maxwell-Boltzmann

Consideremos un gas ideal libre de fzas. externas. En el equilibrio

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

Además, como el gas es homogéneo $f = f(\underline{p}) \Rightarrow \underline{\nabla}_r f = 0$.

$$\Rightarrow \quad \int d^3 p_2 \, d\Omega \, |\underline{v}_2 - \underline{v}_1| \, \sigma(\Omega) \left(f_1' f_2' - f_1 f_2 \right) = 0$$

Pido

$$f_1' f_2' = f_1 f_2$$

$$\Rightarrow \ln f_1' + \ln f_2' = \ln f_1 + \ln f_2$$

$$\ln f(\underline{p}_1') + \ln f(\underline{p}_2') = \ln f(\underline{p}_1) + \ln f(\underline{p}_2)$$

Pero $\underline{p}_1, \underline{p}_2, \underline{p}_1'$ y $\underline{p}_2'$ son los impulsos iniciales y finales de las part. antes y después de cada choque. La única forma de satisfacer esta ecuación es que $\ln(f)$ sea una función de las cantidades conservadas en un choque (energía y momento), mas alguna constante

$$\Rightarrow \ln f = -\beta \frac{p^2}{2m} + \alpha$$

por isotropía no puede depender de $\underline{p}$

$$\Rightarrow f = C \, e^{-\beta p^2/2m}$$

De pedir $N = \int f(\underline{p}) \, d^3r \, d^3p = CV \int d^3p \, e^{-\beta p^2/2m} = CV \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$

$$\Rightarrow \boxed{f^{(0)} = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2/2m}}$$

Distr. de Maxwell-Boltzmann

Distr. de máxima entropía

gas ideal

De calcular $\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int \frac{p^2}{2m} f(\underline{p})\, d^3r\, d^3p = U = \frac{3}{2} NkT$

sale $\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$