

Capítulo 1

Gases diluidos en las proximidades del equilibrio

Sistema clásico diluido, procesos colisionales en términos de σ , sistema grande con paredes reflejantes

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p \equiv \# \text{de partículas en el cubo } d^3x, d^3p$$

siendo f la función de distribución de un cuerpo.

La teoría cinética busca hallar $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ para una dada interacción molecular. Sabemos que la interacción es a través de colisiones.

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

Clásico implica

$$\lambda_{\text{dB}} \ll (V/N)^{1/3}, \hbar/p \ll v^{1/3} \\ \text{o bien } \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$$

$$t \rightarrow t + \delta t \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t$$

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p = f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) d^3x' d^3p'$$

El volumencillo con sus partículas evoluciona en el espacio de fases μ . El volumen evoluciona de acuerdo al jacobiano.

$$d^3r' d^3p' = |J| d^3r d^3p$$

pero

$$J = \frac{\partial(x', y', z', p'_x, p'_y, p'_z)}{\partial(x, y, z, p_x, p_y, p_z)}$$

da

$$1 + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

con lo cual si $\delta t \ll 1$ será $d^3r' d^3p' = d^3r d^3p$ y entonces

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$$

pero si hay colisiones

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t + \delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \delta t$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} \delta t d^3r d^3p = (\bar{R} - R) \delta t d^3r d^3p$$

donde $\bar{R} \delta t d^3r' d^3p'$ es el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al final en $d^3r' d^3p'$ y $R \delta t d^3r d^3p$ es correspondientemente el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al comienzo en $d^3r d^3p$.

De t a $t + \delta t$ algunas moléculas de A pasan a B y otras van hacia otros lados. Hacia B llegan moléculas de A y desde fuera.

Dada la dilución consideramos colisiones binarias.

R es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla en A y consecuentemente no llega a B (pérdida) (en el cubo d^3V_2) y \bar{R} es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla fuera de A y consecuentemente por colisión llega a B (ganancia) (en el cubo d^3V_2).

$$\underbrace{f(\mathbf{v}_2, t) d^3V_2}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}_1, t) d^3V_1}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1 V_2 \rightarrow V'_1 V'_2} d^3V'_1 d^3V'_2$$

Si quiero conocer R debo integrar: si la partícula con \mathbf{V}_2 se halla en A integro en todas las \mathbf{V}_1 y en todos los destinos \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 .

$$\underbrace{f(\mathbf{v}'_2, t) d^3V'_2}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}'_1, t) d^3V'_1}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1 V_2 \rightarrow V'_1 V'_2} d^3V_1 d^3V_2$$

Si quiero conocer \bar{R} debo integrar: si la partícula con \mathbf{V}_2 se halla en B integro en todas las \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2 (orígenes) y en todos los destinos \mathbf{V}'_1 .

$$d^3V_2 R = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \underbrace{\sigma}_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2$$

$$d^3V_2 \bar{R} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f(\mathbf{V}'_2, t) d^3V'_2 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| f(\mathbf{V}'_1, t) d^3V'_1 \underbrace{\sigma}_{1'2' \rightarrow 12} d^3V_1 d^3V_2$$

$$d^3V_2 R = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f_2 f_1 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \underbrace{\sigma}_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2 d^3V_2 d^3V_1$$

$R \delta t d^3r d^3p$ será finalmente el número de partículas en el cubo $d^3r d^3p$.

Queremos ver cómo varía f en μ .

$$d^3V_2 \bar{R} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f'_2 f'_1 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| \underset{1'2' \rightarrow 12}{\sigma} d^3V_1 d^3V_2 d^3V'_2 d^3V'_1$$

y si usamos que $|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1|$ y $\underset{12 \rightarrow 1'2'}{\sigma} = \underset{1'2' \rightarrow 12}{\sigma}$ entonces

$$\left. \frac{\partial f_2}{\partial t} \right|_{\text{col}} = (\bar{R} - R) d^3V_2 = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \underset{12 \rightarrow 1'2'}{\sigma} d^3V'_1 d^3V'_2 d^3V_2 d^3V_1$$

Bajo estas líneas pueden verse los esquemas de integración,

1.0.1 Construcción de una cuenta

Volumen dentro del cual una partícula con \mathbf{V}_1 chocaría a una de \mathbf{V}_2 .

$$\frac{\overbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \delta t \delta A}}{\delta t \delta A} \quad \underbrace{f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1}_{\text{densidad de incidentes}}$$

es el # de partículas incidentes con \mathbf{V}_1 que podría colisionar con una de \mathbf{V}_2 en la unidad de tiempo y por unidad de área.

$$\sigma(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 \rightarrow \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2) d^3V'_1 d^3V'_2$$

es la sección eficaz de dispersión del proceso $V_1 V_2 \rightarrow V'_1 V'_2$ teniendo como destinos \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 .

$$[|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1] \sigma_{12 \rightarrow 1'2'} d^3V'_1 d^3V'_2$$

es el # de partículas incidentes con \mathbf{V}_1 dispersadas en \mathbf{V}'_1 y con el blanco yendo a \mathbf{V}'_2 por unidad de tiempo y volumen.

$$[f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2] |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \sigma d^3V'_1 d^3V'_2$$

es el # de partículas dispersadas hacia \mathbf{V}'_1 y \mathbf{V}'_2 proviniendo de \mathbf{V}_1 y \mathbf{V}_2 por unidad de tiempo y de volumen.

Quisiera conocer $R dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula inicial -blanco- se halla en d^3r con d^3v_2) **pérdida; si golpeo un blanco en V_2 lo saco del volumen**

$$R dt d^3r d^3v = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} dt d^3r f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \sigma d^3V'_1 d^3V'_2$$

Se integra en las incidentes V_1

y también $\bar{R} dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula final se halla en d^3r con d^3v_2) **ganancia si golpeo V'_1, V'_2 .**

$$\bar{R} dt d^3r d^3v = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} dt d^3r f(\mathbf{V}'_2, t) d^3V'_2 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| f(\mathbf{V}'_1, t) d^3V'_1 \sigma d^3V_1 d^3V_2$$

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

1.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\bar{\mathbf{r}}} + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\bar{\mathbf{v}}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \frac{\partial f_2}{\partial t} = \int \int \int d^3 v_1 d^3 v'_1 d^3 v'_2 V \sigma(f_1, f_2 - f_1 f_2) \quad (1)$$

Pensamos que en el equilibrio será $\partial f_2 / \partial t = 0$ y sabemos que

$$\text{si } f_1 f_2 - f_1 f'_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

La función del equilibrio es

$$\text{MB, } f_0(\mathbf{v}) \rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$$

Definiendo $H(t) = \int d^3 V f(\mathbf{v}, t) \log(f(\mathbf{v}, t))$ vemos que

$$\text{si } \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$$

Ahora, considerando que f satisface (1) probamos que

$$\text{si } f \text{ verifica (1)} \Rightarrow \frac{dH}{dt} \leq 0$$

pero como el integrando en dH/dt no cambia de signo nunca debe anularse para obtener el cero con lo cual

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1 f_2 - f_1 f'_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

y en definitiva

$$\boxed{\frac{dH}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0}$$

y prueba que con

$$f(\mathbf{v}, t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow f_0(\mathbf{v}) \quad \text{con} \quad \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$$

La ecuación (1) asume la hipótesis de CAOS MOLECULAR para su validez.

$f(\mathbf{p}, t)$ en principiao sólo satisface la ecuación de transporte de Boltzmann cuando vale CAOS MOLECULAR. Una tal f es tal que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad H \text{ es decreciente siempre (un instante luego del CAOS MOLECULAR)}$$

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \text{si } f(\mathbf{p}, t) = f_{MB} \text{ con } \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

CAOS MOLECULAR entonces significa que H es máximo local, luego decrece rápidamente y además se sale de f_{MB}