

## Capítulo 1

---

# Gases diluidos en las proximidades del equilibrio

Sistema clásico diluido, procesos colisionales en términos de  $\sigma$ , sistema grande con paredes reflejantes

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

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

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

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

El volumencillo con sus partículas evoluciona en el espacio de fases  $\mu$ . 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

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

**Clásico implica**

$$\lambda_{\text{dB}} \ll (V/N)^{1/3}, h/p \ll v^{1/3}$$

$$\text{o bien } \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$$

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  $\delta t$  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  $\delta t$  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  $\mu$ .

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

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  $\mathbf{V}_2$ .

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

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  $\mathbf{V}_2$  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  $\mathbf{V}'_1, \mathbf{V}'_2$ .**

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

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

Usando

$$|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| \quad \sigma(12 \rightarrow 1'2') = \sigma(1'2' \rightarrow' 2)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \sigma(f(\mathbf{V}'_1, t) f(\mathbf{V}'_2, t) - f(\mathbf{V}_1, t) f(\mathbf{V}_2, t))$$

Por otro lado

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} \delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F} \delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f\left(\mathbf{r}, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t, t + \delta t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \delta t + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} \delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t$$

y entonces con  $\delta t \rightarrow 0$  es

$$\left( \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col}$$

y somos conducidos a

$$\left( \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

la ecuación de transporte de Boltmann.

Se ha supuesto CAOS MOLECULAR, de modo que la correlación de dos cuerpos (función de distribución de dos cuerpos en el mismo punto espacial)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$$

y esto nos lleva a que las velocidades de dos partículas en el elemento  $d^3r$  no están correlacionadas. La probabilidad de encontrarlas simultáneamente es el producto de hallarlas a cada una por separado.

Una condición suficiente es

$$f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col} = 0$$

y veremos que es también necesaria.

**La solución de equilibrio será aquella independiente del tiempo. Es decir  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ,**

$$\int \int \int dV \dots V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = 0$$

### 1.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

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

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  $f_{MB}$

## 1.1 Teorema H y consecuencias

$$H(t) = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log(f(\mathbf{p}, t)) = \langle \log f(\mathbf{p}, t) \rangle_{\text{no normalizado}}$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \left( \frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \log f)$$

$$\text{Si } \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

Entonces la anulaci3n de la derivada de  $H$  es condici3n necesaria pero no suficiente para que la derivada de  $f$  se anule.

Por otro lado, tambi3n vale que si  $f$  satisface la ecuaci3n de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \log f(\mathbf{p}, t) \rangle_{\text{no normalizado}} \leq 0$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{p}, t) (1 + \log f)$$

y si consideramos funci3n de  $\mathbf{v}_2$ ,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2]$$

pero el intercambio de  $V_1$  con  $V_2$  no afecta la integral y podemos sumar dos medios,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} & \left[ \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [1 + \log f_1] + \right. \\ & \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2] \right] \end{aligned}$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \left[ \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right]$$

pero intercambio de  $V'_1, V'_2$  con  $V_1, V_2$  tampoco afecta, entonces

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \left[ \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) [2 + \log(f'_1 f'_2)] + \right. \\ &\quad \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right] \\ \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) \left[ \log \left( \frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2} \right) \right] \end{aligned}$$

y como siempre es

$$(X - Y) \log \left( \frac{Y}{X} \right) \leq 0$$

luego

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

y si

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

pero de la prueba que acabamos de finalizar vemos que si

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1 f_2 - f'_1 f'_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

luego

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{v}, t) = 0$$

con  $f$  de Boltzmann.

Entonces  $dH/dt = 0$  si y sólo si  $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$  para todas las colisiones. Esta condición se conoce como *balance detallado* y es la condición de equilibrio para el gas.

$$E = \int d^3V f(\mathbf{v}, t) |\mathbf{v}|^2 < \infty$$

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

**$H$  es el promedio en la distribución de  $\log f(\mathbf{p}, t)$  no normalizado.**