Capítulo 1

Gases diluidos en las proximidades del equilibrio

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

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

siendo f la función de distribución de un cuerpo.

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

Clásico implica $\lambda_{\mathbf{deB}} \ll (V/N)^{1/3}$, $h/p \ll v^{1/3}$ o bien $\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

$$t \to t + \delta t \qquad \boldsymbol{x} \to \boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\delta t \qquad \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}\delta t$$

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

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 $d^3r'd^3p' = d^3rd^3p$ y entonces

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

pero si hay colisiones

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

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

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 $R\delta t d^3rd^3p$ es correspondientemente el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al comienzo en d^3rd^3p.

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

Queremos ver cómo varía f en μ.

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).

$$\underbrace{f(\boldsymbol{v}_2,t)d^3V_2}_{\text{d. blancos}} \quad \underbrace{|\boldsymbol{V}_2-\boldsymbol{V}_1|}_{\text{condición de colisión}} \quad \underbrace{f(\boldsymbol{v}_1,t)d^3V_1}_{\text{d. incidentes}} \underset{V_1V_2\to V_1'V_2'}{\underset{\smile}{\sigma}} \quad d^3V_1'd^3V_2'$$

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

$$\underbrace{f(\boldsymbol{v}_2',t)d^3V_2'}_{\text{d. blancos}} \quad \underbrace{|\boldsymbol{V}_2'-\boldsymbol{V}_1'|}_{\text{condición de colisión}} \quad \underbrace{f(\boldsymbol{v}_1',t)d^3V_1'}_{\text{d. incidentes}} \underset{V_1V_2\to V_1'V_2'}{\underset{\smile}{\sigma}} \quad d^3V_1d^3V_2$$

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

$$d^3V_2R = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f(\boldsymbol{V}_2,t)d^3V_2|\boldsymbol{V}_2-\boldsymbol{V}_1|f(\boldsymbol{V}_1,t)d^3V_1 \underset{12\to 1'2'}{\underset{\smile}{\sigma}} d^3V_1'd^3V_2'$$

$$d^3V_2\bar{R} = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f(\boldsymbol{V}_2',t)d^3V_2'|\boldsymbol{V}_2'-\boldsymbol{V}_1'|f(\boldsymbol{V}_1',t)d^3V_1' \underset{1'2'\to 12}{\underset{\smile}{\sigma}} d^3V_1d^3V_2$$

$$d^3V_2R = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f_2f_1|\boldsymbol{V}_2-\boldsymbol{V}_1| \underset{12\to 1'2'}{\underset{\smile}{\sigma}} d^3V_1'd^3V_2'd^3V_2d^3V_1$$

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

y si usamos que $|\boldsymbol{V}_2 - \boldsymbol{V}_1| = |\boldsymbol{V}_2' - \boldsymbol{V}_1'|$ y $\underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} = \underbrace{\sigma}_{1'2'\to 12}$ entonces

$$\left.\frac{\partial f_2}{\partial t}\right|_{\text{col}} = (\bar{R}-R)d^3V_2 = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'}(f_1'f_2'-f_1f_2)|\boldsymbol{V}_2-\boldsymbol{V}_1| \underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} d^3V_1'd^3V_2'd^3V_2d^3V_1$$

Bajo estas líneas pueden verse los esquemas de integración,

1.0.1 Construcción de una cuenta

$$\frac{\overbrace{|\boldsymbol{V}_2 - \boldsymbol{V}_1|\delta t\delta A}^{\text{Volumen dentro del cual una partícula con } \boldsymbol{V}_1 \text{ chocaría a una de } \boldsymbol{V}_2.}}{\delta t \delta A} \qquad \underbrace{f(\boldsymbol{V}_1, t)d^3V_1}_{\text{densidad de incidentes}}$$

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

$$\sigma(\boldsymbol{V}_1\boldsymbol{V}_2 \to \boldsymbol{V}_1'\boldsymbol{V}_2')d^3V_1'd^3V_2'$$

es la sección eficaz de dispersión del proceso $V_1V_2 \to V_1'V_2'$ teniendo como destinos $\boldsymbol{V}_1'$ y $\boldsymbol{V}_2'$.

$$[|\boldsymbol{V}_2 - \boldsymbol{V}_1|f(\boldsymbol{V}_1, t)d^3V_1]\,\sigma_{12\to 1'2'}d^3V_1'd^3V_2'$$

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

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

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

Quisiera conocer $Rdtd^3rd^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula incial –blanco– se halla en d^3r con d^3v_2)

pérdida; si golpeo un blanco en $\boldsymbol{V}_2$ lo saco del volumen

$$Rdtd^3rd^3v = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} dtd^3rf(\boldsymbol{V}_2, t)d^3V_2|\boldsymbol{V}_2-\boldsymbol{V}_1|f(\boldsymbol{V}_1, t)d^3V_1\sigma d^3V_1'd^3V_2'$$

Se integra en las incidentes V_1 y en las destinos V_1', V_2'.

ganancia si golpeo

y también $\bar{R}dtd^3rd^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula final se halla en d^3r con d^3v_2)

$$\bar{R}dtd^3rd^3v = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} dtd^3rf(\boldsymbol{V}_2', t)d^3V_2'|\boldsymbol{V}_2'-\boldsymbol{V}_1'|f(\boldsymbol{V}_1', t)d^3V_1'\sigma d^3V_1d^3V_2$$

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

Usando

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

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{col}} = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' |\boldsymbol{V}_2 - \boldsymbol{V}_1| \sigma(f(\boldsymbol{V}_1', t) f(\boldsymbol{V}_2', t) - f(\boldsymbol{V}_1, t) f(\boldsymbol{V}_2, t))$$

Por otro lado

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

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

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

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

y somos conducidos a

$$\boxed{(\boldsymbol{v} \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \nabla_{\boldsymbol{v}} + \frac{\partial}{\partial t}) f_2 = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1 f_2)}$$

la ecuación de transporte de Boltmann.

La solución de equilibrio será aquella independiente del tiempo. Es decir $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$**,** $\int\int\int dV ... V\sigma(f_1'f_2' - f_1 f_2) = 0$

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

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

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

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

y veremos que es también necesaria.

1.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

$$\left(\boldsymbol{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{1}{m}\boldsymbol{F} \cdot \nabla_{\vec{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \frac{\partial f_2}{\partial t} = \int\int\int d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_{1'}f_{2'} - f_1 f_2) \tag{1}$$

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 MB, $f_0(\boldsymbol{v}) \to \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$H(t) = \int d^3p f(\boldsymbol{p},t)\log(f(\boldsymbol{p},t)) =< \log f(\boldsymbol{p},t) >_{\text{no normalizado}}$$

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

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

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

Entonces la anulación de la derivada de H es condición necesaria pero no suficiente para que la derivada de f se anule.

Por otro lado, también vale que si f satisface la ecuación de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} < \log f(\boldsymbol{p},t) >_{\text{no normalizado}} \leq 0$$

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

y si consideramos función de $\boldsymbol{v}_2$,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2)[1+\log f_2]$$

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

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\left[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[1+\log f_1] + \right.$$
$$\left. \int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2)[1+\log f_2]\right]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\left[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[2+\log(f_1f_2)]\right]$$

pero intercambio de V_1', V_2' con V_1, V_2 tampoco afecta, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\left[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2f_1 - f_2'f_1')[2+\log(f_1'f_2')] + \right.$$
$$\left. intd^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[2+\log(f_1f_2)]\right]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2f_1 - f_2'f_1')[\log\left(\frac{f_1'f_2'}{f_1f_2}\right)]$$

y como siempre es

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

luego

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

y si

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

pero de la prueba que acabamos de finalizar vemos que si

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1f_2 - f_1'f_2' = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

luego

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

con f de Boltzmann.

Entonces $dH/dt = 0$ si y sólo si $f_1f_2 = f_1'f_2'$ para todas las colisiones. Esta condición se conoce como *balance detallado* y es la condición de equilibrio para el gas.

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

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

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