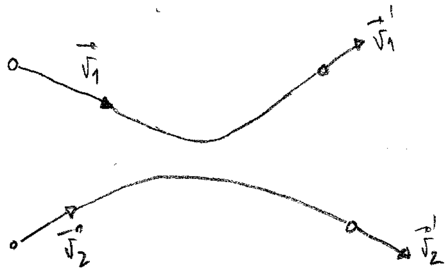
ECUACIÓN DE BOLTZMANN

- Necesitamos una descripción más detallada de las colisiones. Nuestro objetivo es calcular el término de colisión mediante argumentos cinéticos, es decir, utilizando en la mayor medida posible las propiedades mecánicas de los procesos de colisión entre las partículas. Se necesitarán introducir ciertas hipótesis: ECUACION INTEGRODIFERENCIAL DE BOLTZMANN.

- En un gas diluido, el efecto de la interacción entre las partículas se reduce a las colisiones binarias. Por ello, haremos un breve repaso de las mismas. Descripción clásica cuyo potencial de interacción es central.

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1{}' + \vec{v}_2{}'$$
$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2$$

- colisión: $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2\} \longrightarrow \{\vec{v}_1{}', \vec{v}_2{}'\}$



$$\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \Longrightarrow \vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \qquad \text{(Relativas)}$$

$$\vec{r}_{c.m.} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2} \Longrightarrow \vec{v}_{c.m.} = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2}{2} \qquad \text{(Centro de masas)}$$

- Siendo (1,2) sistema aislado: $m\vec{v}_1 + m\vec{v}_2 = \text{cte} \Rightarrow \vec{v}_{c.m.} = \text{cte}$

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_{c.m.} + \frac{1}{2}\vec{V}$$
$$\vec{v}_2 = \vec{v}_{c.m.} - \frac{1}{2}\vec{V}$$

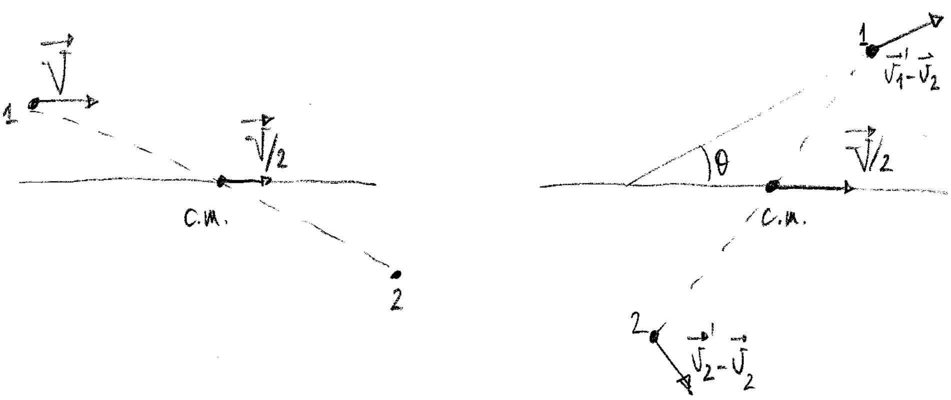
Si $\quad \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{1}{2}mv_1'^2 + \frac{1}{2}mv_2'^2 \Rightarrow \vec{v}_{c.m.}^{\,2} + \frac{1}{4}\vec{V}^2 = \vec{v}_{c.m.}'^{\,2} + \frac{1}{4}\vec{V}'^2$

- Con lo cual, $|\vec{V}| = |\vec{V}'|$. Así, el efecto de la colisión sobre $\vec{v}_{c.m.}$ y $\vec{V}$ se reduce a una variación de la dirección de $\vec{V}$, sin modificar su módulo.

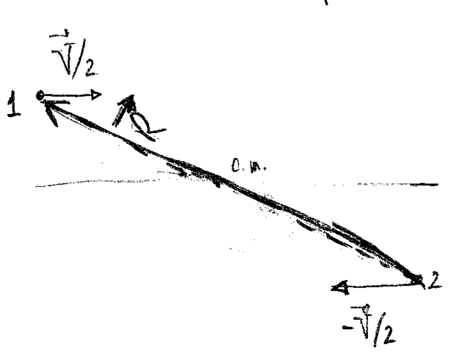
Por tanto, dadas $\vec{v}_{c.m.}$ y $\vec{V}$, para especificar el efecto de la colisión entre las dos partículas únicamente hace falta conocer la dirección de $\vec{V}'$: (θ, φ) de $\vec{V}'$ respecto de $\vec{V}$.

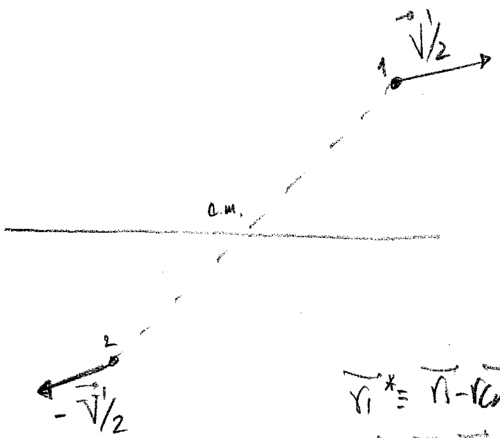
- Otros sistemas de referencia:

a) Coordenadas de laboratorio: Sistema de referencia solidario a una partícula (blanco)



b) Coordenadas de centro de masas: Sistema de referencia solidario con el centro de masas de las dos partículas.





$$\vec{r}_1^* = \vec{r}_1 - \vec{r}_{cm} = \frac{\vec{R}}{2}$$

$$\vec{r}_2^* = \vec{r}_2 - \vec{r}_{cm} = -\frac{\vec{R}}{2}$$

- Sea $\vec{F}_{12}$ la fuerza que 2 ejerce sobre 1:

$$\frac{d\vec{r}_1^*}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{\vec{V}}{2}$$

$$\frac{d\vec{r}_2^*}{dt} = -\frac{\vec{V}}{2}$$

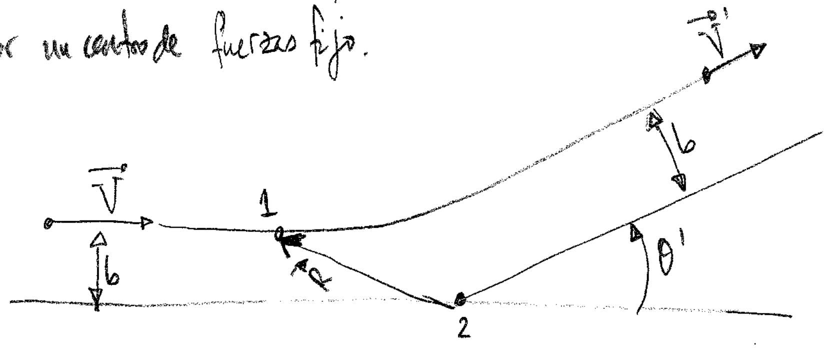
$$\vec F_{12} = \frac{d}{dt}(m\vec v_1) = \frac{1}{2} m \frac{d\vec V}{dt} = \frac{1}{2} m \frac{d^2\vec R}{dt^2}$$

Si $m_1 \neq m_2$

$\Downarrow$

$$\vec F_{12} = \mu \frac{d^2\vec R}{dt^2} \; ; \; \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \equiv \text{masa reducida}$$

- El problema de dos cuerpos se reduce a la dispersión de una partícula de masa $m/2$ por un centro de fuerzas fijo.



- Para determinar el resultado final de la colisión, conviene utilizar el concepto de sección eficaz. La referiremos a coordenadas de c.m.: $\sigma_{c.m.}$

Sea Φ el flujo de partículas incidentes $\vec v_1$ que incide sobre una partícula de velocidad $\vec v_2$.

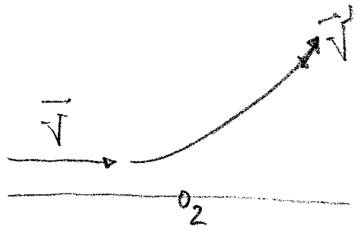
Consideremos $d\Omega_{c.m.}$, siendo $\Omega_{c.m.}(\theta', \varphi')$. Definimos

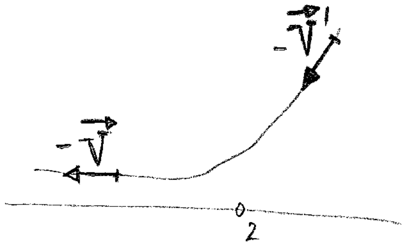
$$\sigma_{c.m.}(\Omega_{c.m.})\, d\Omega_{c.m.} = \frac{dN(\Omega_{c.m.})}{\Phi} \quad ; \quad dN(\Omega_{cm}) = \Phi\, \sigma_{cm}(\Omega_{cm})\, d\Omega_{cm}$$

- $\sigma_{c.m.}(\Omega_{c.m.}) \equiv \sigma(\vec V \to \vec V')$

Propiedades de simetría:

i) Invariancia bajo inversión temporal: Invariancia de las leyes de la Mecánica al cambio de t por $-t$: $\sigma(\vec V \to \vec V') = \sigma(-\vec V' \to -\vec V)$

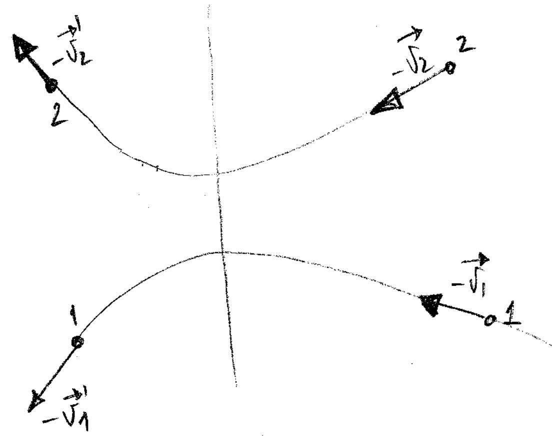




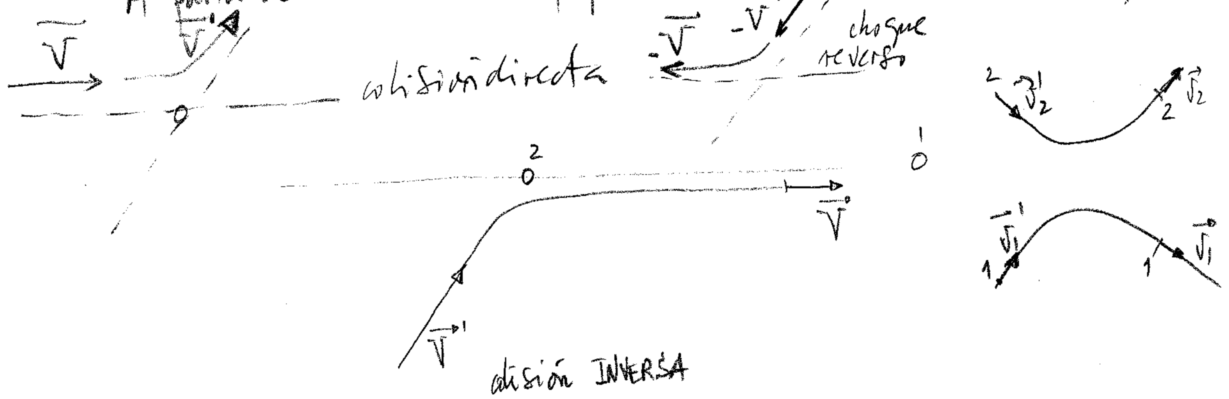
colisión REVERSA

ii) Invariancia bajo inversión espacial: En el caso de fuerzas centrales, las ecs de la Mecánica son invariantes bajo el cambio de signo de todas las coordenadas espaciales

$$\sigma(\vec{V} \to \vec{V}') = \sigma(-\vec{V} \to -\vec{V}')$$



A partir de las dos anteriores propiedades: $\sigma(\vec{V} \to \vec{V}') = \sigma(\vec{V}' \to \vec{V})$



$$(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2') \overset{\text{I.T.}}{\Longrightarrow} (-\vec{v}_1', -\vec{v}_2') \to (-\vec{v}_1, -\vec{v}_2) \overset{\text{I.E.}}{\Longrightarrow} (\vec{v}_1', \vec{v}_2') \to (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

- Desde el pto de vista estadístico, las velocidades antes y después de la colisión no están completamente determinadas. Vamos a probar que

$$d^3\vec{v}_1 \, d^3\vec{v}_2 = d^3\vec{v}_1' \, d^3\vec{v}_2'$$

$$d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}_2 = |J|\; d^3\vec{V}\, d^3\vec{v}_{c.m.}$$

$$d v_{1x}\, d v_{2x} = \left|\frac{\partial(v_{1x}, v_{2x})}{\partial(V_x, v_{cmx})}\right| d V_x\, d v_{cmx}$$

$$\underbrace{\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & 1 \end{vmatrix}}\; = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$|J| \equiv \left|\frac{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2)}{\partial(\vec{V}, \vec{v}_{c.m.})}\right| = \left|\frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(V_x, V_y, V_z, v_{c.m.,x}, v_{c.m.,y}, v_{c.m.,z})}\right|$$

$$= \left|\frac{\partial(v_{1x}, v_{2x}, v_{1y}, v_{2y}, v_{1z}, v_{2z})}{\partial(V_x, v_{cm,x}, V_y, v_{cmy}, V_z, v_{cmz})}\right| = 1$$

- Evidentemente, $d^3\vec{v}_1{}'\, d^3\vec{v}_2{}' = d^3\vec{V}'\, d^3\vec{v}'_{c.m.}$

Pero, $\vec{v}_{cm} = \vec{v}'_{cm} \Rightarrow d^3\vec{v}_{cm} = d^3\vec{v}'_{cm}$; $|\vec{V}| = |\vec{V}'| \Rightarrow d^3\vec{V} = d^3\vec{V}'$. Así pues,

$$d^3\vec{V}'\, d^3\vec{v}'_{c.m.} = d^3\vec{V}\, d^3\vec{v}_{c.m.}$$

- Deduzcamos ahora la ec. integrodiferencial de Boltzmann

Consideremos un elemento de volumen del espacio exadimensional $d\Lambda = d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}$, alrededor del punto $(\vec{r}, \vec{v})$. En un dt, la variación del número de partículas en $d\Lambda$ como consecuencia de las colisiones entre las partículas viene dada por

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t)\right)_{col} d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt = (C^+ - C^-)\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt$$

$C^{+(-)}\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt \equiv$ número de partículas que durante dt PENETRAN (SALEN) de $d\Lambda$ debido a las colisiones.

- Calculemos C^-. Consideremos una partícula situada inicialmente en $d\Lambda$. Habrá que calcular la probabilidad de que modifique su velocidad debido a una colisión. En ese sentido, consideremos la colisión $\{\vec{v}, \vec{v}_1\} \to \{\vec{v}', \vec{v}_1'\}$, entre dicha partícula y partículas con velocidad comprendida entre $\vec{v}_1$ y $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$.

- Sea $d\Omega_{c.m.}$ el elemento de ángulo sólido que forman $(\vec{v}-\vec{v}_1)$ y $(\vec{v}'-\vec{v}_1')$, alrededor de la dirección definida por (θ', φ').

- El flujo de partículas que incide sobre $\vec{v}$: $f(\vec{r},\vec{v}_1;t)\, d^3\vec{v}_1\, |\vec{v}_1-\vec{v}|$

- El número medio de colisiones de la clase considerada en dt:

$$f(\vec{r},\vec{v}_1;t)\, d^3\vec{v}_1\, |\vec{v}_1-\vec{v}|\, \sigma(\vec{v}_1-\vec{v} \rightarrow \vec{v}_1'-\vec{v}')\, d\Omega_{c.m.}\, dt$$

- Hipótesis sobre admitir esta expresión:

  i) Su valor máximo es uno. En un dt, por término medio las moléculas de $\vec{v}_1$ llegan a colisionar con la de $\vec{v}$.

  ii) En el dt, las moléculas con $\vec{v}_1$ no colisionan entre sí ni con otra clase de moléculas. Lo mismo le sucede a la molécula con $\vec{v}$: GAS DILUIDO

  iii) El flujo que incide sobre la partícula $\vec{v}$ es independiente de la presencia de esa partícula. La probabilidad de que una partícula con velocidad $\vec{v}_1$ se encuentre en una región del espacio no depende del hecho de que en sus proximidades se encuentre o no otra partícula con $\vec{v}$ (No hay correlación espacial).

  Por otro lado, en ppio cada partícula posee cierta información de las velocidades de las partículas que la rodean. Sin embargo, si el gas es muy diluido podemos admitir que cada colisión se realiza con una partícula que viene de muy "lejos", en el sentido de que no tiene información acerca de su velocidad. Es decir, tampoco existe ninguna correlación entre las velocidades de las partículas que colisionan. : CAOS MOLECULAR

iv) $f(\vec{r},\vec{v}_1;t)$ NO VARÍA APRECIABLEMENTE durante una distancia del orden del recorrido libre medio l ni durante un tiempo del orden del tiempo medio entre colisiones.

- Con todo ello, el número medio total de colisiones $(\vec{v},\vec{v}_1) \to (\vec{v}',\vec{v}_1')$ en $d^3\vec{r}$ en dt **será:**

$$f(\vec{r},\vec{v}_1;t)\, f(\vec{r},\vec{v};t)\, |\vec{v}_1-\vec{v}|\, \sigma(\vec{V}\to\vec{V}')\, d\Omega_{c.m.}\, d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}\, d^3\vec{r}\, dt$$

- El número total de partículas que abandonan $d\Lambda$ debido a las colisiones es:

$$C^-\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt = \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega_{c.m.}\, \sigma(\vec{V}\to\vec{V}')\, |\vec{v}_1-\vec{v}|\, f(\vec{r},\vec{v}_1;t) f(\vec{r},\vec{v};t)\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt$$

- El cálculo de C^+ se efectúa de modo análogo, salvo que ahora interesan las colisiones $(\vec{v}',\vec{v}_1') \to (\vec{v},\vec{v}_1)$. Para ello seleccionamos una clase especial de partículas, por ejemplo fijando $\vec{v}_1$ de la otra partícula después de la colisión y una cierta dirección $\Omega_{c.m.}$. Ello determina $(\vec{v}',\vec{v}_1')$. Entonces, el nº de colisiones $(\vec{v}',\vec{v}_1') \to (\vec{v},\vec{v}_1)$:

$$f(\vec{r},\vec{v}_1';t)\, f(\vec{r},\vec{v}';t)\, |\vec{v}_1'-\vec{v}'|\, \sigma(\vec{V}'\to\vec{V})\, d\Omega_{c.m.}\, d^3\vec{v}_1'\, d^3\vec{v}'\, dt$$

Pero sabemos que: $d^3\vec{v}_1'\, d^3\vec{v}' = d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}$

$$|\vec{v}_1'-\vec{v}'| = |\vec{v}_1-\vec{v}|$$

$$\sigma(\vec{V}'\to\vec{V}) = \sigma(\vec{V}\to\vec{V}')$$

$$C^+\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt = \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega_{c.m.}\, \sigma(\vec{V}\to\vec{V}')\, |\vec{v}_1-\vec{v}|\, f(\vec{r},\vec{v}_1';t)\, f(\vec{r},\vec{v}';t)\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}\, dt$$

- Al sustituir :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r},\vec{v};t)\right)_{\text{colisiones}} = C^{+} - C^{-}$$

$$= \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega_{c.m.}\, \sigma_{c.m.}(\Omega_{c.m.})\, |\vec{v}_1 - \vec{v}|\, (f_1' f' - f_1 f)$$

$$\equiv J[f,f] \quad , \qquad \text{OPERADOR DE COLISIÓN DE BOLTZMANN}$$

donde $f \equiv f(\vec{r},\vec{v};t)$; $f' \equiv f(\vec{r},\vec{v}';t)$

$f_1 \equiv f(\vec{r},\vec{v}_1;t)$; $f_1' \equiv (\vec{r},\vec{v}_1';t)$

De esta forma, la ec. de Boltzmann puede escribirse como:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = J[f,f]}$$

- Ecuación no lineal en f. En general, muy complicada de resolver.

- La EB no es una ecuación exacta, ya que contiene hipótesis difíciles de justificar teóricamente. Su justificación hay que buscarla en la comparación con los resultados experimentales. Comparación con el valor de los coeficientes de transporte. Buena concordancia

- Concordancia con la Termodinámica y Mecánica Estadística del equilibrio:

a) ¿Cualesquiera que sean las condiciones iniciales en que se encuentra un sistema, la EB predecirá una evolución hacia un estado de equilibrio?

b) Si el sistema está aislado, ¿esta evolución corresponderá a un <u>aumento</u> monótono de la entropía de modo que al estado final de equilibrio le corresponda un valor máximo de la misma?