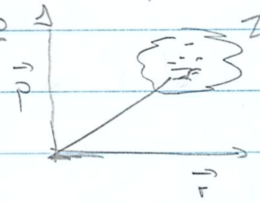
2) Processos Irreversíveis: Teoria Cinética

2.1) Generalidades e coeficientes de Transporte:

Função de distribuição

Espaço de fase $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$



$f(\vec{r},\vec{p},t)$ = densidade de partículas no espaço de fase

$$\Rightarrow \quad \Delta N = \int_{\Delta\Gamma} d^3r\, d^3p\, f(\vec{r},\vec{p},t) = \int_{\Delta V} n(\vec{r},t)\, d^3r$$

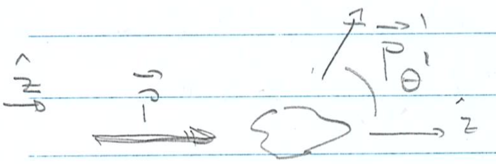
$$\Rightarrow \quad n(\vec{r},t) = \int_{\Delta p} d^3p\, f(\vec{r},\vec{p},t)$$

Se $A(\vec{r},\vec{p})$ é uma variável dinâmica

$$\Rightarrow A(\vec{r},t) \equiv \langle A(\vec{r},t)\rangle = \frac{1}{n(\vec{r},t)} \int d^3p\, A(\vec{r},\vec{p})\, f(\vec{r},\vec{p},t)$$

$$f_v(\vec{r},\vec{v},t) = m^3 f(\vec{r},\vec{p},t)$$

Seção de choque, Tempo de colisão e livre caminho médio:



densidade incidente: n

" de centros espalhadores: n_d

direção de $\vec{p}' = (\theta', \varphi') = \Omega'$

$$d\Omega' = \operatorname{sen}\theta'\, d\theta'\, d\varphi'$$

de partículas espalhadas em $\Delta\Omega'$ por unidade de Tempo: $\dfrac{d^2N(\Omega')}{dt\, d\Omega'}\,\Delta\Omega'$

de partículas incidentes por unidade de área e tempo

$$\frac{d^2N_{inc}}{dt\,dA} = I_{inc}$$

⇒ seção de choque diferencial: $\frac{d^2N(\Omega')}{dt\,d\Omega'} \Big/ \frac{d^2N_{inc}}{dt\,dA} \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma(\Omega')$

⇒ $\frac{d^2N(\Omega')}{dt} = I_{inc}\,\sigma(\Omega')\,d\Omega' = n\,v\,\sigma(\Omega')\,d\Omega'$

Isto é, por centro espalhador ⇒ $\frac{d^2N_T(\Omega')}{dt\,dV} = n_d\, n\, v\, \sigma(\Omega')\,d\Omega'$

$$\frac{1}{\tau^*(p)} = \int \frac{1}{n}\frac{dN_T(\Omega')}{dt\,dV}\,d\Omega' = n_d\, v\, \sigma_{tot}(v) \qquad \left(\omega = \frac{1}{\tau^*} = \frac{\Delta N_d}{\Delta A\,\Delta x}\frac{\Delta x}{\Delta t}\sigma\right)$$

Caso geral: partículas idênticas. | τ^* – tempo de colisão

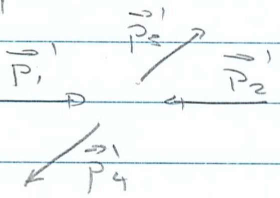
partículas incidentes n_2 e $\vec{v}_2 = \vec{p}_2/m_2$

" alvo n_1 e $\vec{v}_1 = \vec{p}_1/m_1$

Referencial de Galileo se movendo com $\vec{v}_1$

⇒ neste ref. as partículas incidentes têm velocidade $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$ e fluxo $\tilde{F}_2 = n_2|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$

No C.M.



porque $\vec{P}_{Tot} = 0$

$\vec{p}_1' = -\vec{p}_2'$ e $\vec{p}_3' = -\vec{p}_4'$

massas iguais: $\vec{v}_1' = -\vec{v}_2'$

colisão elástica: $|\vec{p}_1'| = |\vec{p}_3'|$ e $\Omega' = (\theta', \varphi')$ é definido no C.M. (ñ há limitação para $0 < \theta' < \pi$.)

$$\frac{dN}{dt\,dV} = \tilde{F}_2\, n_1\, \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \Omega')\,d\Omega'$$

Como todos os termos são invariantes de Galileo assim também o é a seção de choque.

e $\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \Omega') = \sigma(|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|, \Omega')$ e devido à invariância por rotação $\frac{dN}{dt\,dV} \propto |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$

$\Rightarrow \sigma_{TOT}(|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|) = \int d\Omega' \, \sigma(|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|, \Omega')$

$\Rightarrow \oint |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma_{tot}(|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|)$ e $\tau^* \sim \dfrac{1}{n \langle v \rangle \sigma_{tot}}$.

livre caminho médio: $l \sim \langle v \rangle \tau^* \Rightarrow l \sim \dfrac{1}{n \sigma_{TOT}}$

$\langle v \rangle \rightarrow$ definição imprecisa, depende da formulação

No caso da distribuição de Maxwell:

$\langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$

Ordens de grandeza:

devemos ter: $\tau^* \gg \delta\tau$ (tempo de interação)
colisões binárias
λ (comprimento de onda térmico) $\ll d$ (distância média)

Nitrogênio nas CNTP.

$n \sim 2.7 \times 10^{25}$ moléculas$/m^3$ (densidade)

$d \sim n^{1/3} \sim 3 \times 10^{-9}$ m (distância média)

$\sigma \sim 4 \times 10^{-19}$ m^2 (eq. Boltzmann) (seção de choque)

$a \sim 1.8 \times 10^{-10}$ m (raio médio)

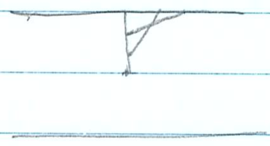
$\tau^* \sim 2 \times 10^{-10}$ s e $l \sim 10^{-7}$ m

$\langle v \rangle \approx 500$ m/s e $\delta\tau \sim a/\langle v \rangle = 3 \times 10^{-13}$ s

claramente: $a \ll d \ll l$ e $\delta\tau \ll \tau^*$

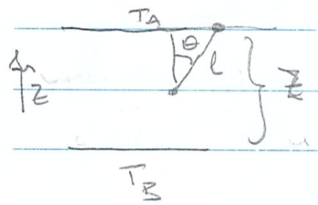
Se o gás é muito diluído $l \sim L \Rightarrow$ Regime de Knudsen

Coeficientes de Transporte na aproximação do livre caminho médio.



i) Condutividade Térmica:

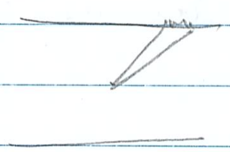
$$Q = J_z^E = -\kappa \frac{dT}{dz}$$



Para qq. função $g(\cos\theta)$, $\langle v \rangle$ é definida como

$$\int d^3p \, v_z f(\vec{p}) \, g(\cos\theta) = \frac{n}{2} \langle v \rangle \int d(\cos\theta) \cos\theta \, g(\cos\theta)$$

moléculas com velocidades fazendo θ com $\hat{z}$.
Última colisão em $z - l\cos\theta \Rightarrow \mathcal{E} = \mathcal{E}(z - l\cos\theta)$
Fluxo de calor infinitesimal



$$dQ(\cos\theta) = \frac{n}{2} d(\cos\theta) \langle v \rangle \cos\theta \, \epsilon(z - l\cos\theta)$$

Taylor em l: $dQ = \frac{n}{2} d(\cos\theta) \langle v \rangle \cos\theta \left[\epsilon(z) - l\cos\theta \, \epsilon'(z) \right]$

$$\Rightarrow \int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \cos^2\theta = \frac{2}{3}$$

e $Q = \int_{-1}^{1} dQ(\cos\theta) = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \, \mathcal{E}'(z)$

$$\epsilon'(z) = \frac{d\epsilon}{dz} = \frac{d\epsilon}{dT} \frac{dT}{dz} \Rightarrow \boxed{\kappa = \frac{1}{3} n \langle v \rangle l c}$$

ii) Viscosidade e Transporte de momento

$$P_{xz} = -\eta \frac{du_x}{dz} \quad \}z$$

$$P_{xz} = \int d^3p \, p_x v_z f(\vec{p})$$

$$dP_{xz} = \frac{n}{2} d(\cos\theta) \langle v \rangle \cos\theta \, m u_x (z - l\cos\theta)$$

$$\approx \frac{n}{2} d(\cos\theta) \langle v \rangle \cos\theta \, m \left[u_x(z) - l\cos\theta \frac{du_x}{dz} \right]$$

$$\Rightarrow P_{xz} = \int_{-1}^{1} dP_{xz}(\cos\theta) = -\frac{1}{3} n m \langle v \rangle l \frac{du_x}{dz}$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle l = \frac{1}{3} \frac{m \langle v \rangle}{\sigma_{tot}}}$$

iii) Difusão

$$j_z^N = -D \frac{dn}{dz}$$

$$dj_z^N(\cos\theta) = \frac{1}{2} d(\cos\theta) \langle v \rangle \cos\theta \, n(z - l\cos\theta)$$

$$j_z^N = -\frac{1}{3} \langle v \rangle l \frac{dn}{dz} \quad \Rightarrow \boxed{D = \frac{1}{3} \langle v \rangle l}$$