

## OS PROCESSOS IRREVERSÍVEIS E ALGUMAS DE SUAS EQUAÇÕES CINÉTICAS

Salomon S. Mizrahi

Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - Via Washington Luiz, km 235 - 13565-905 - São Carlos - SP

Here I present a short and concise discussion on the irreversibility in time of physical processes, I put emphasis on the pioneer and fundamental work of Ludwig Boltzmann, which is considered the founding father of the Kinetic Physics (KP) and Irreversible Processes (IP) theories. Special attention is devoted to the Boltzmann equation and the H-Theorem, since they constitute the synthesis of Boltzmann contribution. Notwithstanding the controversies the work of Boltzmann provoked, developments continued in KP and IP, so I introduce the reader to other important approaches such as, the Liouville equation and the BBGKY hierarchy equation, Stochastic processes, Brownian motion, Master equations, etc..., which, in spite of formal differences, have as common aim the description and understanding of the irreversible evolution of the physical processes observed in nature.

Keywords: irreversibility; Boltzmann equation; H-Theorem; stochastic processes.

## 1. INTRODUÇÃO

Por ocasião do sesquicentenário do nascimento de Ludwig Boltzmann, nada mais oportuno da parte da *Sociedade Brasileira de Química* do que comemorar esta data com a publicação de um número especial nesta revista. Assim, aproveito o momento para congratular-me com a *SBQ* e com o Editor deste número pela feliz iniciativa e também agradecer o convite recebido para contribuir com uma monografia.

Esta tem por objetivo divulgar, especialmente entre jovens pesquisadores pouco familiares com o tema, a contribuição pioneira de Boltzmann para a teoria dos processos irreversíveis e suas consequências. Além de ser considerado, junto com J. W. Gibbs, cofundador da Mecânica Estatística, em uma série de trabalhos fundamentais Boltzmann lançou as bases da Física Cinética, cujo ponto forte foi a formulação da primeira equação capaz de descrever a evolução dinâmica para o equilíbrio de um gás diluído quando preparado inicialmente em um estado fora do equilíbrio. Assim, a seção 3 visa introduzir o leitor, de maneira discursiva e pouco formal, à *equação de Boltzmann e ao Teorema H*. Aqui, antecipo que  $H$  é uma função do tempo que foi introduzida por Boltzmann para generalizar o conceito estático de entropia, já presente na Termodinâmica e na Mecânica Estatística.

Em princípio, pode-se estudar os processos evolutivos (reversíveis ou irreversíveis) sem precisar dizer algo mais profundo sobre a noção de tempo, sendo suficiente considerá-lo como um parâmetro de variação contínua. Todavia, julguei conveniente reservar uma seção (§ 2, *O conceito de Tempo na Física*) para inserir uma breve discussão sobre o tempo e sua interpretação no âmbito da Física, especialmente depois do advento da Teoria da Relatividade.

A seção 4, mais formal que as anteriores objetiva dar uma visão menos superficial da Física Cinética, através de uma discussão sobre o caráter de algumas outras equações que surgiram após a de Boltzmann mas tão importantes quanto esta. E para ilustrar a interrelação existente entre as equações inseri um quadro tipo diagrama de fluxo.

A monografia termina com uma lista de material bibliográfico, constituída de livros textos de Física Estatística e Cinética, artigos regulares e de revisão, e textos de divulgação científica.

## 2. O CONCEITO DE TEMPO NA FÍSICA

No decorrer de um curso básico de Física em Ciências ou Engenharia, notamos que as equações que descrevem a evolução temporal de uma ou muitas partículas, ou de um corpo rígido, caracterizam-se, na maioria das situações, por serem reversíveis no tempo. Isto significa que se adotarmos arbitrariamente um dado sentido para marcar a sequência cronológica dos eventos, o movimento retrógrado também será um movimento fisicamente possível, com a mesma lei de força. Mas para voltar nos mesmos "passos" da ida devemos tomar o cuidado em mudar as condições de contorno do problema (como por exemplo, reverter o sentido da velocidade e atribuir novos valores para posição e velocidade iniciais). Podemos ilustrar esse conceito considerando a equação de movimento unidimensional que descreve a posição de uma partícula de massa  $m$  sujeita a uma força constante  $F$ , com a ajuda de nossa velha conhecida equação,

$$x(t) = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} \frac{F}{m} t^2 \quad (1)$$

onde  $v_0$  é a velocidade inicial (em  $t = 0$ ) e  $x_0$  é a posição inicial. Agora, considerando a reversão do tempo,  $t \rightarrow -t$  e da velocidade,  $v_0 \rightarrow -v_0$ , vemos que a estrutura da equação não se altera, embora devamos mudar o valor da posição inicial  $x_0$  para que a partícula retorne, pela mesma trajetória de ida, à sua posição original. A equação (1) possui essa propriedade de reversibilidade porque é solução da equação de Newton,

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} = \frac{F(x)}{m}, \quad (2)$$

que permanece invariante na troca de  $t$  por  $-t$ ; diz-se que (2) é *invariante por reversão temporal*.

A mesma invariância está também presente na equação de Schrödinger da Mecânica Quântica,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x, t) \quad (3)$$

onde  $\Psi^*(x, t)$  é solução desta equação na troca  $t \rightarrow -t$ . Embora contenha um termo de primeira derivada em relação ao tempo, o fator multiplicativo  $i$  é determinante para a manutenção da invariância por reversão temporal.

No decorrer do mesmo curso básico também estudamos equações que não possuem a propriedade de invariância temporal. Como exemplo, temos o caso da partícula sujeita a uma força friccional proporcional à velocidade, cuja equação de movimento escreve-se,

$$\ddot{x} + \frac{\lambda}{m} \dot{x} - \frac{F}{m} = 0 \quad (4.a)$$

ou de uma partícula com carga elétrica  $q$  movendo-se num campo magnético  $\vec{B}$ ,

$$\dot{\vec{r}} = \frac{q}{m} \dot{\vec{r}} \times \vec{B}. \quad (5)$$

No primeiro caso, eq. (4a), na troca de  $t \rightarrow -t$ , temos  $\ddot{x} \rightarrow \ddot{x}$  e  $\dot{x} \rightarrow -\dot{x}$ ; assim verifica-se que a equação

$$\ddot{x} - \frac{\lambda}{m} \dot{x} - \frac{F}{m} = 0, \quad (4.b)$$

não conserva sua estrutura original, portanto, as soluções das eqs. (4a) e (4b) serão de natureza diferente, e mesmo uma mudança nas condições iniciais, digamos na segunda, não levará a iguais soluções.

O que diferencia as equações (2) e (3) das eqs. (4) e (5) é que, enquanto as primeiras descrevem a evolução de sistemas isolados ou sob a ação de forças conservativas, as últimas descrevem sistemas não isolados sujeitos a forças dissipativas, eq.(4a), ou mesmo conservativas, eq.(5). Na realidade os termos  $\pm \lambda \dot{x}$  e  $\frac{q}{m} \dot{\vec{r}} \times \vec{B}$  (força de Lorentz) representam os efeitos do meio circundante sobre uma partícula. A força de fricção  $F_{fr} = -\lambda \dot{x}$ , é introduzida fenomenologicamente para descrever, por exemplo, a influência de um fluido sobre a partícula que se move com velocidade  $\dot{x}$  e que perde energia cinética para o meio. Por sua vez o campo magnético  $\vec{B}$  pode ser considerado como produzido por cargas elétricas em movimento (corrente elétrica) na fiação de um solenóide; quando efetuamos a troca  $t \rightarrow -t$  na eq. (5) uma das componentes da velocidade muda de sentido e a outra não, causando a irreversibilidade do movimento. Para restaurar a simetria em ambos os casos devemos também fazer a troca  $t \rightarrow -t$  em todas as equações do resto do Universo, porque as partículas sujeitas às forças (4a) e (5) não são isoladas (o tempo não pode ser revertido apenas para uma parte do Universo), e isso deve forçosamente ocasionar a troca  $\lambda \rightarrow -\lambda$  e  $\vec{B} \rightarrow -\vec{B}$  (inversão da corrente no solenóide). Assim, como aspecto fundamental da natureza constatamos que as leis da Física são invariantes por reversão temporal, embora do ponto de vista operacional e prático nós nos limitamos a descrever uma parte do Universo (nosso sistema de interesse) com equações que apresentam uma assimetria no tempo, sem nos preocuparmos com as modificações que deveríamos introduzir nas demais. Esta atitude é assumida para formalizar de modo simples e objetivo o comportamento dos fenômenos observados.

Por conseguinte, desde a formulação da Leis da Mecânica por Newton verifica-se sistematicamente que as leis fundamentais da Física não induzem uma assimetria temporal (como ocorre nas eqs. (4) e (5)). O comportamento assimétrico ou irreversibilidade dos fenômenos ocorre devido a uma seleção natural de certos tipos de condições de contorno preferencialmente a outros. Por exemplo, constatamos que, na ausência de uma força externa, um objeto sólido em movimento livre em

um meio material tende a desacelerar o seu movimento devido à força de fricção a que está sujeito, e nunca observamos a situação contrária, onde a velocidade do objeto aumenta no decorrer do movimento.

Ao longo de nossa existência desenvolvemos uma percepção instintiva (ou psicológica) do tempo, que se caracteriza pela existência de uma aparente *direção do tempo*, mas esta sensação é ilusória! Ela nos parece intuitiva porque a nossa mente tem o poder de dividir o tempo entre passado e futuro em consequência de nossa contínua participação em ações, seja de forma ativa ou passiva. Assim, adquirimos a capacidade de recordar ou registrar o passado, no entanto, estamos limitados a apenas inferir o futuro (baseando-nos essencialmente na experiência de acontecimentos passados ou a partir de "presentimentos"). Portanto, a nossa consciência estabelece uma orientação para o *tempo psicológico*. Quanto ao sentimento que temos de um *escoamento do tempo*, ele existe porque a nossa consciência constrói uma linha divisória entre passado e futuro que chamamos *presente*. Cada ser encontra-se "sentado" em cima do seu próprio presente, e os fatos que observamos como espectadores e as ações das quais participamos no decorrer do tempo parecem *passar* por nós.

Contudo, esta descrição de tempo psicológico é subjetiva, sendo bem diferente do conceito do *tempo objetivo*. Este passou por uma profunda reformulação com o advento da Teoria da Relatividade Restrita, proposta por A. Einstein em 1905. Com esta teoria deixou de existir o conceito de Tempo Absoluto e todos os eventos no Universo passaram a ser descritos no *continuum* quadridimensional Espaço-Tempo. Também perdeu-se a noção de simultaneidade de eventos que vinha desde a antiguidade. Agora, o tempo é um sub-espaço desse *continuum*, que é usado para ordenar cronologicamente os eventos associados à evolução de sistemas. Portanto, o tempo em si não possui uma assimetria (orientação intrínseca) na sua estrutura mas existem fenômenos observados em subsistemas do Universo que apresentam um comportamento evolutivo essencialmente assimétrico.

Antes de terminar a seção convém citar duas frases de Einstein a fim de transmitir ao leitor a sua concepção de tempo. São trechos de cartas, a primeira destinada a seu amigo de juventude Michel Besso logo depois deste ter escrito um ensaio sobre a irreversibilidade do tempo nos "Archives des Sciences de Genève" e a segunda endereçada à viúva de Besso,

"...Não há irreversibilidade nas leis fundamentais da Física. Você deve aceitar a idéia de que o tempo subjetivo, com sua ênfase no *agora*, não tem significado objetivo."

"...Michel me precedeu de pouco partindo deste mundo estranho, mas isto não é muito importante. Para nós, físicos convictos, a distinção entre passado, presente e futuro é apenas uma ilusão, mesmo que ela seja persistente."

### 3. O TRABALHO PIONEIRO DE LUDWIG BOLTZMANN NO ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE UM GÁS PARA O ESTADO DE EQUILÍBRIO

Embora a noção de processos irreversíveis já estivesse presente na termodinâmica<sup>1</sup> a partir dos trabalhos de S. Carnot (máquinas térmicas e seu rendimento), W. Thomson<sup>2</sup> e de R. Clausius (a Segunda Lei da Termodinâmica), foi este último que introduziu um elemento novo na teoria: Uma função de estado que Clausius chamou *entropia*. É um conceito fundamental que dá uma medida quantitativa sobre a reversibilidade

<sup>1</sup> Que deveria se chamar de termostática uma vez que esta se ocupa apenas de sistemas em equilíbrio.

<sup>2</sup> Também conhecido como Lord Kelvin.

ou irreversibilidade de um processo termodinâmico: Passagem de um sistema isolado, de um estado de equilíbrio para outro quando vínculos internos são rompidos, permitindo que um sistema mais ordenado atinja um novo estado de equilíbrio de maior entropia ou maior *desordem*<sup>3</sup>. É importante salientar que não existe a preocupação em determinar a forma como ocorre a evolução temporal, e que para um sistema isolado a entropia nunca decresce. No contexto da Mecânica Estatística que se constitui na base microscópica da termodinâmica, a entropia está associada à idéia de ordem: Um sistema ordenado, por exemplo, uma rede cristalina tridimensional cujos átomos têm posições fixas, tem uma entropia menor do que teria um gás com o mesmo número de átomos ocupando o mesmo volume da rede, porque estes não guardariam mais uma posição fixa, seu movimento seria totalmente aleatório.

O primeiro passo para o entendimento da evolução temporal dos processos assimétricos ou irreversíveis foi dado por Boltzmann, que se preocupou em descrever o processo evolutivo de um gás de um estado de equilíbrio a outro, deduzindo aquela que se constituiu na primeira equação cinética para os gases e que leva o seu nome. A partir de então é introduzido o conceito de evolução temporal de uma função probabilidade para descrever um gás com um número muito grande de átomos, ( $N \approx 10^{23}$ ). Boltzmann supôs que os átomos são esferas que colidem elasticamente com as paredes de um recipiente e que interagem entre si via colisões binárias (gás suficientemente diluído). Obviamente, conhecendo-se a lei de forças é possível escrever as equações de movimento das  $N$  partículas, cuja solução daria a exata evolução temporal do sistema. Embora factível do ponto de vista teórico, do lado prático seria uma tarefa tremendamente laboriosa e também desnecessária, uma vez que, o que é possível medir são propriedades globais do gás e não o comportamento de cada partícula individualmente. Agora, como todas as partículas são idênticas então o que ocorre com uma deve ocorrer em média com todas as outras; logo é suficiente considerar a evolução da função probabilidade de uma partícula genérica.

Para escrever a sua equação Boltzmann introduziu o espaço  $\mu$ , de dimensão 6 (três coordenadas e três momentos de uma partícula), assim numa célula do espaço  $\mu$  de volume  $d^3q d^3p$ , pequeno do ponto de vista macroscópico mas suficientemente grande para conter muitas partículas, haverá  $f(\vec{q}, \vec{p}, t) d^3q d^3p$  partículas, onde  $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$  é a função distribuição de probabilidades para a posição e o momentum linear de uma partícula no tempo  $t$ . Determinada  $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ , sua integral sobre todo o espaço  $\mu$  resulta no número de partículas  $N$ , e se ainda inserirmos na integral a função  $\mathcal{O}(\vec{q}, \vec{p})$ , que representa um observável o cálculo fornece o valor médio macroscópico do observável. Em  $\mu$  as trajetórias dos pontos representativos  $(\vec{q}, \vec{p})$  serão semelhantes às linhas de escoamento de um fluido de densidade  $\rho(\vec{x}, t)$  no espaço  $R^3$ . Sem entrar no âmbito da dedução (que pode ser encontrada em muitos textos, veja a bibliografia), a equação de Boltzmann diz que  $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$  deve evoluir no tempo como,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_q + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{v_1} \right) f(\vec{q}, \vec{v}_1, t) = \int d^3 v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \times (f(\vec{v}_2', t) f(\vec{v}_1', t) - f(\vec{v}_2, t) f(\vec{v}_1, t)) \quad (6)$$

Se o lado direito em (6) fosse nulo a equação descreveria a evolução para o equilíbrio de um gás ideal (ausência de colisões entre as partículas); na ausência de uma força externa,  $\vec{F} = 0$  e considerando que no equilíbrio o gás torna-se homogêneo

(distribuição espacial uniforme), teremos  $f(\vec{q}, \vec{v}, \infty) = f(\vec{v})$ , resultando como solução a distribuição de velocidades de Maxwell,  $\exp(-\frac{1}{2} m v^2 / k_B T)$ . O lado direito de (6) é responsável pelas colisões entre as partículas, notando-se que estão envolvidos: O módulo da velocidade relativa entre duas partículas  $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2|$  (a linha ' especifica os valores depois da colisão e os termos sem linha correspondem àqueles antes da colisão), a secção de choque diferencial  $\sigma(\Omega)$  que dependerá da natureza da interação e o produto bilinear das funções distribuição de duas partículas. Os dois termos que estão no lado esquerdo da eq. (6) têm o seguinte significado: Considerando um elemento de volume no espaço de fase  $d^3q d^3p$ , a variação do número médio de partículas neste volume no intervalo de tempo  $dt$  será igual à diferença entre a quantidade das partículas que entram e das que saem, devido às colisões que ocorrem dentro e fora do elemento de volume.

Para chegar a essa equação Boltzmann fez as seguintes suposições:

- 1) O alcance da força de interação entre as partículas é muito menor que o seu livre caminho médio.
- 2) As trajetórias das partículas são retilíneas antes e depois de cada colisão. Esta suposição é conhecida pela expressão em alemão *stosszahlansatz*.
- 3) A função distribuição é homogênea no volume do alcance da interação.
- 4) E a mais crucial, a *hipótese do caos molecular*, que consiste em substituir na integral colisional de (6) a função distribuição de duas partículas pelo produto de duas de uma partícula,  $f_2(\vec{v}_1, \vec{v}_2, t) = f(\vec{v}_1, t) f(\vec{v}_2, t)$ , descartando assim qualquer tipo de correlação entre as partículas, antes ou depois da colisão.

A suposição 4 significa que ocorre uma perda total de memória da trajetória das partículas após cada colisão, sendo portanto esta a hipótese crucial que introduz a assimetria no tempo, caracterizando a irreversibilidade do processo: Uma vez que se esquece o caminho de ida não se sabe como voltar. Assim, a equação de Boltzmann descreve a relaxação de um gás para um novo estado de equilíbrio após ter-se rompido algum vínculo no recipiente que o contém; se inicialmente havia alguma membrana que dividia o recipiente em duas partes e o gás estava confinado em uma das partes, o rompimento desta membrana em algum momento fará com que o gás se redistribua em todo o volume, atingindo assim um novo estado de equilíbrio. Dificilmente conseguiremos observar o gás voltar à sua condição inicial, isto é, de estar confinado numa porção do recipiente. É nisto que reside o conceito de irreversibilidade, e a originalidade de Boltzmann consistiu em perceber que a hipótese de caos molecular era crucial para descrever a irreversibilidade de um processo de relaxação.

À semelhança do conceito de entropia existente na termodinâmica, Boltzmann introduziu a seguinte função do tempo

$$H(t) = \int d^3q d^3p f(\vec{q}, \vec{p}, t) \ln f(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (7)$$

que mede o quanto um sistema no instante  $t$  está afastado do seu estado de equilíbrio. No equilíbrio, a função  $H(\infty)$  atinge o seu menor valor de acordo com as condições de vínculo. Assim, no curso da evolução de um sistema, temos o chamado *Teorema H de Boltzmann*

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (8)$$

mostrando que a função  $H(t)$  é decrescente. É importante frisar que existe uma interrelação entre a função  $H$  e a entropia termodinâmica  $S$ , no equilíbrio uma se torna o negativo da outra.

Boltzmann sofreu muitas críticas quanto à formulação e

<sup>3</sup> Para processos reversíveis a entropia se mantém constante.

interpretação da sua equação, que partiram essencialmente de J. Loschmidt e de E. Zermelo, embora a mais contundente partisse deste último. A argumentação de Zermelo era baseada na visão mecanicista e determinística da matéria, em voga na época (1896), em oposição aos novos conceitos, introduzidos por Boltzmann, que deram origem à Mecânica Estatística e ao uso da teoria de probabilidades para a descrição das propriedades macroscópicas de sistemas de muitas partículas.

Considerando o *Teorema de Recorrência*, proposto por H. Poincaré<sup>4</sup>, para Zermelo um sistema constituído de partículas pontuais confinadas num recipiente de paredes adiabáticas e volume  $V$  terão suas possíveis posições e velocidades limitadas, e como seu movimento é governado pelas equações da Mecânica Clássica o sistema deve recorrer, ou seja, esgotadas todas as combinações das possíveis posições e velocidades, as trajetórias no espaço  $\mu$ , deverão voltar a um estado arbitrariamente próximo do estado inicial, colocando assim em dúvida a hipótese do caos molecular. Isto implica que  $H(t)$  decresce durante um dado intervalo de tempo, até atingir seu menor valor no equilíbrio, mas que também deverá voltar a crescer espontaneamente para atingir seu valor original, contradizendo assim o teorema  $H$  e a segunda lei da Termodinâmica. A resposta de Boltzmann foi dada nos seguintes termos: Embora sua dedução (de Zermelo) do teorema de Poincaré esteja obviamente correta, a sua aplicação na teoria do calor não o é. Para Boltzmann, a teoria compatível com as nossas observações e medidas em sistemas de muitas partículas deve ser probabilística e não mecanicista e este fato justifica o uso da hipótese do caos molecular; portanto, embora uma teoria determinística leve obviamente à recorrência do sistema, acontece que esta se dará depois de passado um tempo muitíssimo grande, sem nenhum significado físico. Por exemplo, supondo um gás constituído de  $N = 10^{18}$  átomos contidos num volume de  $1\text{cm}^3$  e com velocidade média inicial de  $5 \times 10^4$  cm/seg, estes voltarão próximo à sua posição inicial no espaço  $\mu$ , com erro de  $10^{-7}$  cm nas posições e de 100 cm/seg nas velocidades depois de transcorridos  $10^{10^{19}}$  anos!! Que é um tempo muito maior do que a maior estimativa para a idade do Universo. Portanto, um sistema com um número grande mas finito de partículas terá um tempo de recorrência (embora finito) muito grande, mostrando-nos assim a face irreversível dos fenômenos já que não poderemos esperar tanto tempo para termos uma chance de ver o sistema voltar a um estado próximo do inicial. Convém notar que caso o número de partículas do sistema seja infinito o tempo de recorrência também será infinito.

Pode-se também entender a evolução irreversível para um estado de equilíbrio a partir de considerações puramente estatísticas: Um gás constituído de  $N$  átomos, contido num recipiente de volume  $V$ , de paredes adiabáticas e com energia total  $E$  é caracterizado pelo estado macroscópico  $\{N, V, E\}$ . Compatíveis com este *macroestado* podemos dispor microscopicamente as partículas de muitíssimas formas diferentes; considere por exemplo  $N$  "prateleiras", a cada uma associando uma energia  $\epsilon_i$ , pergunta-se de quantas formas diferentes podemos dispor  $n_i$  partículas em cada prateleira tal que  $\sum_i n_i = N$  e  $\sum_i n_i \epsilon_i = E$ ? Este número, denotado por  $\Omega(E, V, N)$ , corresponde à quantidade de sequências  $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$  permitidas e cada uma é chamada *microestado*. Pode-se considerar que o sistema permanece parte do tempo em cada um destes microestados, mas haverá alguns microestados mais privilegiados que outros, aqueles onde o gás ficará a maior parte do tempo, o microestado *mais provável*  $\{n_1^*, n_2^*, \dots\}$  (aquele em que o sistema tem

maior probabilidade de ser encontrado) é o estado de equilíbrio do sistema. Portanto quando um vínculo é quebrado dentro do recipiente as sequências  $\{n_1, n_2, \dots\}$  serão diferentes, o número de microestados mudará e o estado mais provável será outro, para o qual o sistema procurará se acomodar para ficar aí praticamente todo o resto do tempo, desde que não se mexa mais nele. Logo, podemos interpretar a segunda lei da Termodinâmica (crescimento da entropia quando vínculos são rompidos) e o teorema  $H$  de Boltzmann em termos estatísticos, como a tendência dos sistemas físicos (não apenas os gases) passarem de estados menos prováveis para estados mais prováveis<sup>5</sup> quando restrições são levantadas.

Algumas outras inconsistências aparentes na formulação da equação de Boltzmann foram contornadas com o uso da *teoria dos ensembles*, introduzida pelo físico norte-americano J. W. Gibbs na Mecânica Estatística. Julguei oportuno inserir algumas palavras sobre a teoria dos *ensembles*, uma vez que sua conceituação foi essencial para a fundamentação dos métodos estatísticos da Física e na Teoria Cinética dos gases:

Um sistema constituído de  $N$  partículas caracteriza-se pelas  $3N$  posições  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  e pelos  $3N$  momenta  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$  independentes, assim, define-se o espaço de fase de dimensão  $6N$ , chamado  $\Gamma$  por Gibbs, onde um ponto  $P$  representa um estado do sistema. Se o sistema evolui no tempo, a sequência contínua de pontos  $P$  define sua trajetória que será uma linha contínua em  $\Gamma$ .

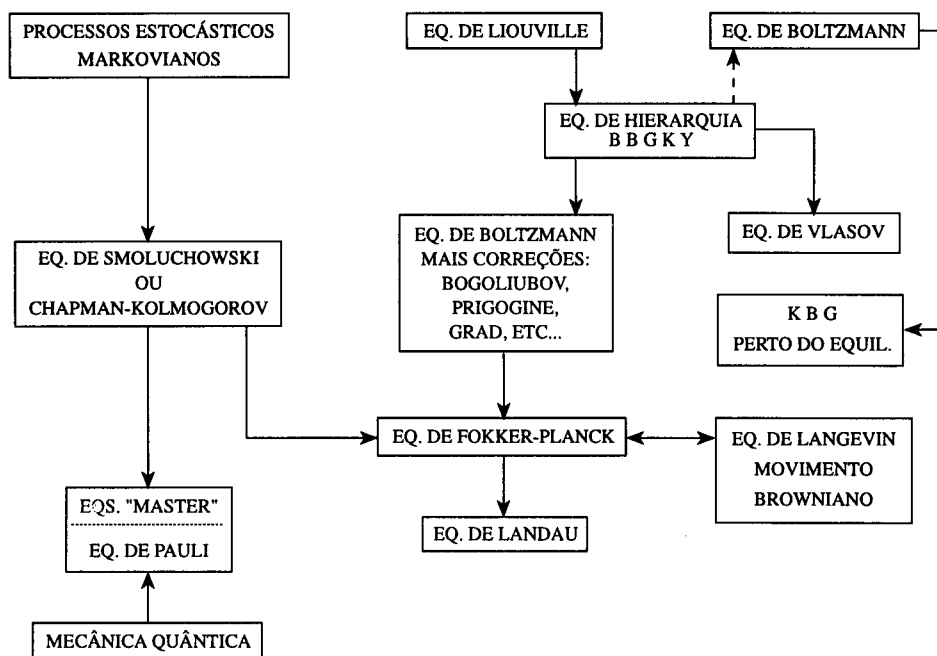
A idéia de Gibbs consistiu em substituir a observação de um só sistema durante um intervalo de tempo muitíssimo grande (para que o sistema consiga passar por todos os estados permitidos) por uma observação instantânea de um conjunto constituído por um grande número de réplicas virtuais do sistema real; esse conjunto caracteriza o *ensemble*. Os cálculos de valores médios de observáveis serão feitos no *ensemble* em vez de serem feitos no tempo. Esta suposta equivalência entre média no tempo e média em um *ensemble* de um observável é conhecida como *hipótese ergódica* (média temporal = média em ensemble). Contudo é necessário advertir que a hipótese ergódica não é verdadeira em geral, apresentando dificuldades para a sua aceitação; ela foi posteriormente substituída por G. D. Birkhoff e J. von Neumann pela *hipótese quase-ergódica* que se mostra verdadeira apenas para uma certa classe de sistemas, não existindo entretanto uma prova definitiva de que o seja para todos os sistemas físicos reais. Mas como experimentadores não estão realmente interessados em medições de valores médios que levem um tempo infinito, foi proposto por R. C. Tolman o postulado das *iguais probabilidades a priori*, que consiste em afirmar que na ausência de qualquer informação sobre um dado sistema em equilíbrio, seu ponto representativo (estado) em  $\Gamma$  pode estar situado em qualquer porção deste espaço com a mesma probabilidade. Portanto, com este postulado pode-se falar em médias em ensembles, de propriedades físicas de sistemas em equilíbrio, sem a necessidade de falar em médias temporais em grandes intervalos de tempo.

Assim, apesar de ter sido continuamente questionada quanto à correção de sua dedução, principalmente no que tange à hipótese do caos molecular a cada instante de tempo, a equação de Boltzmann é notável pela sua capacidade em descrever quantitativamente o comportamento irreversível de um gás pouco denso quando estiver inicialmente fora do seu estado de equilíbrio. Finalmente, é importante ressaltar que as bases conceituais tanto da teoria dos ensembles, do teorema  $H$ , da irreversibilidade e da equação de Boltzmann foram implantadas de forma mais sólida no arcabouço da Física a partir dos trabalhos de P. e T. Ehrenfest e de R. C. Tolman.

<sup>4</sup> A trajetória no espaço de fase de um sistema isolado e limitado, de energia finita, voltará após um determinado tempo a uma distância arbitrariamente próxima de sua localização inicial.

<sup>5</sup> São estados de maior equilíbrio ou estados onde o sistema, no caso o gás, encontra-se em sua forma mais desordenada.

## EQUAÇÕES CINÉTICAS



### 4. AS EQUAÇÕES CINÉTICAS DA FÍSICA

Acima apresento um diagrama de fluxo para ilustrar como estão interrelacionadas as principais equações cinéticas da Física, e uma discussão sintética destas equações é apresentada em seguida, principalmente, para dar ao leitor uma noção mais precisa dos aspectos mais formais e quantitativos do tratamento dos processos irreversíveis. Pelo sentido das setas, note o leitor que equações cinéticas podem ser obtidas a partir: Da teoria dos processos estocásticos Markovianos; da equação de Liouville, que é uma equação de evolução temporal reversível, cuja solução é uma função distribuição no espaço de fase ( $3N$  coordenadas e  $3N$  momenta) para as  $N$  partículas do sistema; da teoria do movimento Browniano<sup>6</sup> e da Mecânica Quântica.

Note também que a equação de Boltzmann pode ser deduzida a partir de princípios mais fundamentais que aqueles usados por Boltzmann, seguindo a sequência *Eq. de Liouville* → *Eq. de Hierarquia BBGKY* → *Eq. de Boltzmann*.

Também existe uma classe de equações cinéticas chamadas *mestras* (do inglês *master*), ou *piloto* (do francês *pilote*) cuja estrutura é a mesma, seja ela deduzida partindo de considerações probabilísticas clássicas ou usando o formalismo da Mecânica Quântica; neste último caso ela é conhecida como *equação de Pauli*, segundo seu mentor, o físico suíço Wolfgang Pauli. Essas equações determinam a variação temporal da probabilidade de um estado contabilizando os ganhos e as perdas no processo.

Antes de iniciar a descrição das equações, vale salientar que embora iremos nos ater ao seu aspecto clássico (com exceção da equação de Pauli), todas as outras também possuem uma formulação equivalente na teoria quântica.

<sup>6</sup> São movimentos aleatórios no tempo, sobre os quais o experimntador não tem controle, que se dão devido à interação do sistema de interesse com um meio imperturbável, chamado *reservoir* ou *banho térmico*.

#### 4.a A Equação de Liouville, a Hierarquia BBGKY e algumas Equações Correlatas

Como já mencionado, um sistema constituído de  $N$  partículas evolui no espaço de fase  $\Gamma$ , de dimensão  $6N$ , por uma trajetória específica  $P_i$  e havendo conservação da energia a trajetória se dará na hipersuperfície de dimensão  $6N - 1$ . Para um *ensemble* define-se a função distribuição  $F_N(\vec{q}, \vec{p}, t)$ , do enxame de pontos representativos dos seus elementos, onde  $\vec{q}$  e  $\vec{p}$  representam as  $3N$  coordenadas e  $3N$  momenta, respectivamente. A evolução temporal dessa função é comandada pela chamada equação de Liouville, que é reversível no tempo,

$$\frac{DF_N}{Dt} \equiv \frac{\partial F_N}{\partial t} + \{F_N, H\} = 0, \quad (9)$$

onde o símbolo  $\{..,\}$  é chamado colchete de Poisson,

$$\{A, B\} = \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right). \quad (10)$$

A equação de Liouville pode ser interpretada como uma equação que rege o movimento de um fluido incompressível de densidade  $F_N$  no espaço  $\Gamma$ . Agora se decidirmos considerar um subsistema de  $p$  partículas ( $p < N$ ), a partir da equação de Liouville teremos uma hierarquia de equações,

$$\frac{DF_p}{Dt} + (N - p) \sum_{i=1}^p \nabla_{p_i} \cdot \int \vec{G}_{i,p+1} F_{p+1} dx_{p+1} = 0, \quad (11)$$

$$p = 1, 2, \dots, N-1.$$

Percebe-se então que a determinação da função *distribuição reduzida* de  $p$  partículas,  $F_p$ , dependerá do conhecimento da de  $p + 1$  partículas,  $F_{p+1}$ , que está contida no símbolo de integração. Essas  $N-1$  equações são conhecidas pelo nome *hierarquia BBGKY*, pois essa sequência foi proposta e estudada de forma independente por N. N. Bogoliubov, M. Born, H.

S. Green, G. Kirkwood e J. Yvon. A equação (11) não é uma equação cinética pois não é "fechada", ou seja ela não envolve apenas a função  $F_p$ , e toda a hierarquia (as  $N-1$  equações) equivale à equação de Liouville de partida. Para se transformar numa equação cinética é necessário quebrar a hierarquia, neste sentido alguma hipótese deve ser introduzida para escrever a função  $F_{p+1}$  em termos das funções  $F_1, \dots, F_p$ . Por exemplo, considerando  $p = 1$ , a aproximação  $F_2(x_1, x_2) = F_1(x_1)F_1(x_2)$  consiste em desprezar as correlações existentes entre as partículas 1 e 2, e a equação resultante é chamada equação de Vlasov, que torna-se uma equação autoconsistente e portanto não-linear. A equação de Vlasov é adequada para descrever sistemas a altas temperaturas com suas partículas interagindo por potenciais de longo alcance, ou, de fraco acoplamento e densos; ela encontra sua aplicação na teoria dos plasmas.

Também a partir da hierarquia BBGKY deduz-se a eq. de Boltzmann e, perturbativamente, obtém-se termos de correção para esta, de acordo com os desenvolvimentos feitos, essencialmente, por S. Chapman, D. Enskog, I. Prigogine, H. Grad, Yu L. Klimontovich, L. D. Landau e outros. É importante observar que a partir da eq. de Boltzmann podem ser obtidas as equações da fluidodinâmica, que irão expressar as leis de conservação do número de partículas, dos momentos linear e angular, e da energia.

Para ilustrar a natureza da eq. de Boltzmann vamos considerar um gás muito diluído e homogêneo; substituindo-se no lado direito da eq. (6) a função no equilíbrio  $f^{\infty}$ , a solução resultante é

$$f(t) = f(0) e^{-vt} + f^{\infty} (1 - e^{-vt}) \quad (12)$$

conhecida como solução da equação KBG, iniciais dos nomes dos proponentes, M. Krook, P. L. Bhatnager e E. F. Gross. O comportamento assimétrico no tempo é nitidamente perceptível: No limite  $t \rightarrow \infty$ , a solução adquire o valor de equilíbrio  $f^{\infty}$ , que independe da condição inicial, e na troca  $t \rightarrow -t$  a eq. (12) não é uma solução da equação de Boltzmann.

Existe uma classe de equações diferenciais cuja estrutura consiste em relacionar uma derivada parcial em primeira ordem no tempo de uma função distribuição, com as derivadas parciais até segunda ordem nas variáveis físicas aleatórias. Tais equações, chamadas Fokker-Planck, ocorrem em situações onde a informação existente se limita aos valores médios lineares e quadráticos de variáveis aleatórias. Por exemplo, no caso de interações de longo alcance (interação Coulombiana) as colisões razantes são dominantes num gás diluído, assim a equação de Boltzmann se reduz a uma equação de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \nabla_{\vec{v}} \cdot (\vec{a} f) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} (b_{ij} f) = 0; \quad (13)$$

os coeficientes  $a_i$  e  $b_{i,j}$  podem depender da função distribuição  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . O primeiro,  $\vec{a}$ , é o coeficiente de fricção, enquanto que o outro constitui uma matriz de dimensão três chamada *matriz difusão*. Como caso particular temos a chamada dissipação de Rayleigh,  $\vec{a} = -\nu \vec{v}$  e  $b_{ij} = b \delta_{ij}$ , onde  $\nu$  e  $b$  são constantes; supondo uma homogeneidade espacial do gás a eq. (13) escreve-se

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nu \frac{\partial}{\partial v} (\nu f) + \frac{1}{2} b \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \quad (14)$$

Agora, no equilíbrio,  $\partial f / \partial t = 0$ , portanto a derivada  $\partial / \partial v (\nu f) + 1/2 b (\partial^2 f / \partial v^2) = 0$ , e o termo entre parenteses é constante,

$$\nu f + 1/2 b (\partial f / \partial v) = k; \quad (15)$$

mas no limite  $v \rightarrow \infty$  a distribuição de probabilidades  $f$  e sua derivada  $\partial f / \partial t$  devem ser nulas, logo  $k = 0$  e a integração de (15) resulta na distribuição de equilíbrio Maxwelliana  $f(v, \infty) = C \exp(-(v/b)v^2)$ .

#### 4b. Movimento Browniano, equação de Langevin e sua relação com a equação tipo Fokker-Planck

Em 1827 o botânico britânico Robert Brown descobriu que pequenos grãos de pólen imersos num fluido sofrem um movimento irregular contínuo; esse movimento aleatório deve-se às colisões incessantes dos grãos com as moléculas do fluido, e os grãos passaram a ser denominados *partículas brownianas*. Num trabalho histórico publicado em 1905 A. Einstein explicou o movimento browniano (1905 é o mesmo ano em que ele publicou seu ensaio sobre a Relatividade Restrita e outro sobre o caráter corpuscular da luz), tornando-se um marco fundamental para o estabelecimento da natureza atômica da matéria. Aqui começaremos a abordagem a partir da equação de Langevin, físico que escreveu a equação de movimento para estes grãos, e a seguir faremos a ponte com uma equação tipo Fokker-Planck. A equação de Langevin escreve-se

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\zeta \vec{v} + \vec{F}(t), \quad (16)$$

onde  $m$  é a massa da partícula browniana,  $\vec{v}$  é sua velocidade,  $\zeta$  é a constante de fricção (uma vez que a partícula com velocidade inicial  $\vec{v}_0$ , é amortecida no fluido) e  $\vec{F}(t)$  é uma força aleatória a que estão sujeitas as partículas brownianas devido às colisões com as moléculas do fluido. Estas colisões que têm duração de tempo curtíssimo se repetem a intervalos de tempo mais longos e indefinidos, mas também muito curtos com relação ao tempo de observação. Este tipo de força não tem uma expressão analítica determinada, apenas suas propriedades médias podem ser definidas, portanto só se poderá determinar o comportamento médio das partículas. Langevin considerou as seguintes médias em ensemble para a força,

$$\langle \vec{F}(t) \rangle = 0 \quad (17)$$

$$\langle \vec{F}(t) \cdot \vec{F}(t+\tau) \rangle = d \delta(\tau),$$

média nula mas com autocorrelação proporcional a uma "função"  $\delta$  de Dirac<sup>7</sup>, esta suposição é conhecida como *processo Markoviano*. A constante  $d = \gamma k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-16}$  erg/K),  $T$  é a temperatura absoluta do fluido e  $\gamma = \zeta/m$ . Integrando-se a eq. (16) pode-se calcular os valores médios da velocidade e do seu quadrado,

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0 e^{-\gamma t}$$

$$\langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} + (\vec{v}_0^2 - \frac{3k_B T}{m}) e^{-2\gamma t} \quad (18)$$

Note-se que enquanto a velocidade média vai a zero quando  $t \rightarrow \infty$ , a velocidade quadrática média não se anula, mostrando que a energia cinética média é finita e que depende da temperatura do fluido. Portanto, no equilíbrio a partícula ficará vagando em torno de uma certa posição de equilíbrio com velocidade média nula. Pode-se verificar que os valores médios (18) podem ser obtidos a partir de uma função distribuição Gaussiana de velocidades,

<sup>7</sup> É nula para  $\tau \neq 0$  e tem valor infinito em  $\tau = 0$ . Não é propriamente uma função, só tem sentido sob o sinal de integração.

$$f(\vec{v}, t; \vec{v}_0) = \left[ \frac{m}{2\pi k_B T (1 - \exp(-2\gamma t))} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[ \frac{m |\vec{v} - \vec{v}_0|^2 e^{-\gamma t}}{2k_B T (1 - \exp(-2\gamma t))} \right] \quad (19)$$

ou seja,

$$\langle \vec{v} \rangle = \int f(\vec{v}, t; \vec{v}_0) \vec{v} d^3v, \quad \langle \vec{v}^2 \rangle = \int f(\vec{v}, t; \vec{v}_0) \vec{v}^2 d^3v.$$

Assintoticamente,  $t \rightarrow \infty$ , a distribuição é Maxwelliana e inicialmente,  $f(\vec{v}, 0; \vec{v}_0) = \delta(\vec{v} - \vec{v}_0)$ . Mas por sua vez a função (19) é solução da equação de Fokker-Planck

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \gamma \nabla_{\vec{v}} \cdot (\vec{v} f) + \frac{\gamma k_B T}{m} \nabla_{\vec{v}}^2 f \quad (20)$$

que é equivalente à eq. (14) desde que se identifique os coeficientes de transporte,  $v = \gamma e$  e  $b = 2\gamma k_B T/m$ . Assim verificamos a equivalência descritiva da equação de Langevin, eqs. (16) e (17), com a equação de Fokker-Planck (20).

Agora, a distância média das partículas de uma dada posição inicial, no tempo  $t$ , é

$$\langle \vec{r}_t - \vec{r}_0 \rangle = \int_0^t \langle \vec{v}(t') \rangle dt' = \vec{v}_0 \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (21)$$

enquanto que o desvio quadrático médio é dado por

$$\langle |\vec{r}_t - \vec{r}_0|^2 \rangle = \frac{v_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{3k_B T}{m\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}) \quad (22)$$

É interessante notar que para os primeiros instantes do movimento,  $t = 0$ , a expressão (22) cresce proporcionalmente com o quadrado do tempo,  $\langle |\vec{r}_t - \vec{r}_0|^2 \rangle = |v_0|^2 t^2$ , enquanto que para  $t \rightarrow \infty$  o comportamento é de crescimento linear com o tempo  $\langle |\vec{r}_t - \vec{r}_0|^2 \rangle = Dt$ , onde  $D = k_B T/\zeta$  é uma constante de difusão que foi obtida por A. Einstein e depois verificada experimentalmente pelo físico francês J. Perrin (que lhe valeu o prêmio Nobel de Física).

Vale a pena salientar que no seu trabalho sobre o movimento Browniano, Einstein chegou a uma equação de difusão para a variável posição,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f$$

e não a uma equação tipo Fokker-Planck, por ter considerado o comportamento das partículas para tempos  $t \gg \gamma^{-1}$ .

Pode-se mostrar que valores médios (21) e (22) também podem ser obtidos a partir de uma outra função distribuição que é solução de uma equação Fokker-Planck. Mas em vez de se trabalhar com duas equações Fokker-Planck, uma para a distribuição de velocidades e outra para as posições da partícula browniana, o físico indiano S. Chandrasekhar, escreveu uma equação generalizada para a função distribuição conjunta,  $f(\vec{r}, \vec{v}; t)$ ,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \gamma \nabla_{\vec{v}} \cdot (\vec{v} f) + \frac{\gamma k_B T}{m} \nabla_{\vec{v}}^2 f \quad (23)$$

Note-se que o lado esquerdo da equação é idêntico ao lado esquerdo da equação de Boltzmann enquanto que o lado direito corresponderia ao termo colisional.

#### 4.c A Equação de Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov, as equações Fokker-Planck e Mestras (ou Piloto)

A equação (24) foi proposta e estudada de forma independente por S. Chapman e A. N. Kolmogorov no caso de uma

variável aleatória a valores contínuos e por Smoluchowski no caso de uma variável aleatória a valores discretos. Considerando uma variável aleatória  $Y$ , a função distribuição condicional,  $P(y_t|y_0, t_0)$ , significa que conhecido com certeza o valor de  $Y$  ( $y_0$ ) no tempo  $t_0$ , a probabilidade de que no tempo posterior  $t$  seu valor possa estar situado no intervalo entre  $y$  e  $y + dy$  é dada por  $P(y_t|y_0, t_0) dy$ . A equação Chapman-Kolmogorov, que é a equação fundamental dos processos Markovianos, estabelece formalmente que partindo de  $y_0$  no tempo  $t_0$  pode-se chegar a um valor de  $Y$  entre  $y$  e  $y + dy$  no tempo  $t$ , com probabilidade  $P$  passando por todos os possíveis valores intermediários de  $Y$ , de acordo com suas respectivas probabilidades:

$$P(y_t|y_0, t_0) = \int P(y_t|y', t') P(y', t'|y_0, t_0) dy', \quad (24)$$

com  $t_0 < t' < t$ . Agora, a partir da eq. (24) também pode-se deduzir a equação de Fokker-Planck, mas para isso é necessário considerar a função distribuição de  $n$  etapas sequenciais,  $W_n(y_n, t_n, y_{n-1}, t_{n-1}, \dots, y_0, t_0)$ , que é a probabilidade de se ter sequencialmente, para  $Y$  o valor  $y_0$  no tempo  $t_0$ , o valor  $y_1$  no tempo  $t_1$ , etc... até o valor  $y_n$  no tempo  $t_n$ . Se por hipótese impõe-se a condição

$$W_n(y_n, t_n, y_{n-1}, t_{n-1}, \dots, y_0, t_0) = W_2(y_n, t_n, y_{n-1}, t_{n-1}) \quad (25)$$

ou seja, se a sequência depende apenas dois tempos, não envolvendo em  $W$  os demais, define-se um processo Markoviano, que é diferente de um processo aleatório puro

$$W(y_n, t_n, y_{n-1}, t_{n-1}, \dots, y_0, t_0) = W_1(y_n, t_n) W_1(y_{n-1}, t_{n-1}) \dots W_1(y_0, t_0).$$

De forma lógica podemos escrever uma função distribuição de dois tempos como o produto de uma distribuição condicional vezes a distribuição de um tempo,

$$W_2(y_1, t_1, y_0, t_0) = P(y_1, t_1|y_0, t_0) W_1(y_0, t_0), \quad (26)$$

e supondo que os processos macroscópicos sejam estacionários, ou seja, invariantes por translações temporais, temos formalmente

$$P(y_1, t_1|y_0, t_0) = P(y_1, t_1 - t_0|y_0)$$

$$W_2(y_1, t_1, y_0, t_0) = W_2(y_1, t_1 - t_0, y_0)$$

Se agora multiplicamos a equação de Chapman-Kolmogorov na sua forma estacionária por  $W_1(y_0)$  e integramos os dois membros em  $y_0$ , obteremos a forma integral da equação de evolução da função distribuição,

$$W_1(y_1, t_1) = \int P(y_1, t_1 - t_0|y_0) W_1(y_0) dy_0. \quad (27)$$

A partir de um cálculo um pouco extenso para constar aqui mas trivial<sup>8</sup>, verifica-se a partir da eq. (27) que a distribuição de probabilidades é solução de uma equação tipo Fokker-Planck,

$$\frac{\partial W_1(y, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial y} [A(y) W_1(y, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y) W_1(y, t)]. \quad (28)$$

onde os coeficientes (chamados primeiro e segundo momentos da distribuição) são dados por

$$A(y) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int P(y, \Delta t|y') (y - y') dy'$$

$$B(y) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int P(y, \Delta t|y') (y - y')^2 dy'.$$

<sup>8</sup> Ver a bibliografia referente aos processos estocásticos.

Agora vamos discutir outra classe de equações chamadas equações mestras, que são deduzidas da distribuição condicional estacionária,

$$P(y \Delta t | x) = A(x) \delta(y - x) + \Delta t w(y|x) \quad (29)$$

onde  $\Delta t$  é um intervalo de tempo infinitesimal,  $w(y|x)$  é uma probabilidade de transição por unidade de tempo. É também considerada a condição de normalização

$$\int P(y \Delta t | x) dy = 1.$$

A integração de (29) permite relacionar a função  $A(x)$  com  $w(y|x)$ ,

$$A(x) = 1 - \Delta t \int w(y|x) dy, \quad (30)$$

e a eq. (29) resulta em

$$P(y \Delta t | x) = [1 - \Delta t \int w(y'|x) dy'] \delta(y - x) + \Delta t w(y|x). \quad (31)$$

Substituindo a eq. (31) na equação de Chapman-Kolmogorov estacionária,

$$P(y \ t + \Delta t | x) = \int P(y \ \Delta t | y') P(y' \ t | x) dy'$$

e em seguida calculando o limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , resulta uma equação mestra para a distribuição condicional; e como feito na equação (27) multiplicando essa por  $W(y_0)$  e integrando em  $y_0$  resulta na equação mestra para a distribuição  $W(y,t)$ ,

$$\frac{\partial W(y,t)}{\partial t} = \int [w(y|y')W(y',t) - w(y'|y)W(y,t)] dy' \quad (32)$$

O seu significado é o seguinte: A variação temporal da probabilidade de encontrar a variável aleatória  $Y$  entre  $y$  e  $y + dy$  é igual à diferença entre dois termos; o primeiro se refere à soma de todas as transições permitidas de  $y'$  para  $y$ , enquanto que o segundo se refere à soma de todas as transições, de  $y$  para qualquer outro valor  $y'$ . É uma equação que envolve um termo de ganho (o primeiro do lado direito) menos um termo de perda (o segundo do lado direito) que resulta na variação por intervalo de tempo da distribuição  $W(y,t)$ .

A versão discretizada da equação mestra, ou seja quando a variável aleatória  $Y$  assume valores discretos, é

$$\frac{dW_j(t)}{dt} = \sum_{k \neq j} [w_{k \rightarrow j} W_k(t) - w_{j \rightarrow k} W_j(t)], \quad (33)$$

onde agora  $W_j(t)$  é uma probabilidade e não mais uma densidade de probabilidade ou função distribuição como no caso da variável contínua; note-se que por inspeção seu significado é claro.

Em 1928, o físico suíço W. Pauli obteve essa mesma equação, (33), a partir da teoria de perturbações da Mecânica Quântica, onde agora  $W_j(t)$  é a probabilidade do sistema quântico ser encontrado no estado  $j$  no tempo  $t$  e

$$w_{k \rightarrow j} = 2\pi\lambda^2\delta(\epsilon_k - \epsilon_j)|V_{kj}|^2 \quad (34)$$

é a probabilidade de transição condicional por unidade de tempo do estado  $k$  para o estado  $j$ ,  $\epsilon_k$  e  $\epsilon_j$  são os autovalores de energia destes estados, a perturbação é  $\lambda V$  e  $V_{ij}$  são os elementos de matriz. Posteriormente foi observado por outros pesquisadores (E. C. G. Stueckelberg e W. Heitler) que a eq. (34) é apenas o primeiro termo de uma série infinita. Sob condições gerais também foi mostrada (E. C. G. Stueckelberg e J. S. Thomsen) a relação entre os coeficientes de transição

$$\sum_j w_{k \rightarrow j} = \sum_j w_{j \rightarrow k}$$

Considerando a função  $H = \sum_i W_i \ln W_i$ , verifica-se que o Teorema  $H$

$$\frac{dH}{dt} = -\sum_{j,k} w_{k \rightarrow j} [W_k \ln W_k - W_k \ln W_j - W_k + W_j] \leq 0, \quad (35)$$

que decorre do fato de que para qualquer par de números não nulos  $x$  e  $y$  a expressão

$$x \ln x - x \ln y - (x - y) = \int_y^x d\xi (\ln \xi - \ln y) \geq 0$$

nunca se torna negativa. A igualdade em (35) ocorre no equilíbrio quando todas as probabilidades  $W_j$  se tornam iguais. É importante salientar que a equação de Pauli foi deduzida para sistemas fechados e o estado de equilíbrio para a ocupação dos estados se dá devido às interações internas no sistema, representadas por  $\lambda V$ . Também pode-se chegar a uma equação de Pauli (eqs. (33) e (34)) para sistemas abertos, interagindo com *banhos térmicos*.

Do ponto de vista da Mecânica Quântica partículas de mesma natureza são indistinguíveis. Contudo, elas podem ser classificadas de acordo com uma assim chamada estatística própria, e portanto a equação de Pauli deve ser modificada para levar em conta essa diferença na estatística da distribuição das partículas nos estados quânticos. Existem três tipos de estatísticas para enquadrar as partículas: As estatísticas de Maxwell-Boltzmann (MB), de Bose-Einstein (BE) e de Fermi-Dirac (FD). A primeira (MB) apresenta um comportamento clássico na probabilidade de ocupação  $p_i$  dos níveis de energia, é uma boa aproximação para qualquer sistema de partículas no regime de altas temperaturas. Agora, para sistemas de partículas a baixas temperaturas, a probabilidade de ocupação  $p_i$  no equilíbrio será diferente de acordo com o *spin* das partículas (momentum angular intrínseco) ser inteiro (estatística de BE) ou semi-inteiro de um número ímpar (estatística de FD). As partículas de BE tendem a se aglomerar nos níveis de energia mais baixos (correlação positiva) enquanto que para as partículas de FD é impossível acomodar mais que uma em cada estado quântico (é o chamado *Princípio de Exclusão de Pauli*, que leva a uma correlação negativa entre as partículas). Assim, a equação de Pauli, modificada de forma a levar em conta a natureza das partículas, escreve-se

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_j [w_{j \rightarrow i} p_j (1 + \theta p_i) - w_{i \rightarrow j} p_i (1 + \theta p_j)], \quad (36)$$

onde  $\theta = 0, 1, -1$ , para as partículas de MB, BE e FD respectivamente. A função  $H$  também deve ser redefinida como (M. Born e D. Ter Haar)

$$H = \sum_i [p_i \ln p_i - \theta (1 + \theta p_i) \ln (1 + \theta p_i)] \quad (37)$$

e o Teorema  $H$  torna-se

$$\frac{dH}{dt} = -\sum_{j,k} w_{k \rightarrow j} [p_j (1 + \theta p_k) \ln (p_j (1 + \theta p_k)) - p_j (1 + \theta p_k) \ln (p_k (1 + \theta p_j)) - p_j (1 + \theta p_k) + p_k (1 + \theta p_j)] \leq 0 \quad (38)$$

onde o sinal de igual ocorrerá no equilíbrio, quando todas as probabilidades de ocupação tornam-se iguais.

Aqui, termino com a introdução das equações cinéticas, esperando que esta pincelada motive os leitores a se aprofundarem no assunto. Para esta finalidade listo abaixo um material bibliográfico, que longe de ser completo, pode ser considerado como ponto de partida para vãos mais altos.



## AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Conselho Nacional de Pesquisas Científicas e Tecnológicas (CNPq) pelo auxílio financeiro parcial e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte fornecido de acordo com o processo nº 94/0126-1.

## REFERÊNCIAS

### *Textos sobre os Fundamentos da Mecânica Estatística e da Teoria Cinética*

1. Brush, S. G.; *Kinetic Theory*. Volume 2. *Irreversible Processes*, Pergamon Press, 1966. Contém traduções dos artigos originais de Boltzmann, Zermelo, Poincaré e outros.
2. Ehrenfest, P. e T.; *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Dover Publications, 1990.
3. Tolman, R. C.; *The principles of Statistical Mechanics*, Dover Publications, 1979.
4. Jancel, R.; *Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics*, Pergamon Press, 1963.
5. Farquhar, I. E.; *Ergodic Theory in Statistical Mechanics*, Interscience, 1964.
6. Liboff, R. L.; *Kinetic Theory*, Prentice Hall Int. Eds, 1990.

### *Artigos sobre o Movimento Browniano*

7. Einstein, A.; *Investigations on the Theory of the Brownian Motion*, Dover Publications, 1956.
8. Nelson, E.; *Dynamical Theories of Brownian Motion*, Mathematical Notes, Princeton University Press, 1972.

### *Textos de Cursos (manuais) de Termodinâmica e Mecânica Estatística*

9. McQuarrie, D. A.; *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publishers, 1976.
10. Landau, L. D.; Lifchitz, E.; Pitayevski, L.; *Cinétique Physique*, éditions Mir, Moscou, 1990.

11. Callen, H. B.; *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, second edition, John Wiley & Sons, 1985.

### *Textos sobre Processos Estocásticos*

12. van Kampen, N. G.; *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Publishing Company, 1981.
13. Gardiner, C. W.; *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer-Verlag, 1982.

### *Livros de Divulgação Científica*

14. Prigogine, I.; Stengers, I.; *A Nova Aliança*, Editora Universidade de Brasília, 1984.
15. Prigogine, I.; *Physique, Temps et Devenir*, Masson, 1982.
16. Poincaré, H.; *A Ciência e a Hipótese*, Editora Universidade de Brasília, 1984.
17. Davies, P. C. W.; *The Physics of Time Asymmetry*, Surrey University Press, 1974.

### *Evolução de Sistemas Químicos e Biológicos*

18. Nicolis, G.; Prigogine, I.; *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, John Wiley & Sons, 1977.

### *Artigos de Revisão e Divulgação*

19. Aharony, A.; *Microscopic Irreversibility, Unitarity and the H-Theorem*, em "Modern Developments in Thermodynamics", p. 95, Ed. B. Gal-Or, John Wiley & Sons, 1973.
20. Delale, C. F.; *The H Theorem and Irreversible Thermodynamics*, *J. Stat. Phys.*, (1984), 37, 451.
21. Géheniau, J.; Gunzig, E.; Stengers, I.; *The Universe: A Birth Far from Equilibrium?*, *Found. Phys.*, (1987), 17, 585.
22. Steckline, V. S.; *Zermelo, Boltzmann, and the Recurrence Paradox*, *Am. J. Phys.*, (1983), 51, 894.
23. Dresden, M.; *A Study of Models in Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, em "Studies in statistical Mechanics" Vol. I, p. 303, Eds. J. de Boer & G.E. Uhlenbeck, North-Holland Publ. Co, 1962.

Publicação financiada pela FAPESP