

19 *Prijos*

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



**UNA CRITICA AL METODO DE LOS MOMENTOS
DE LA TERMODINAMICA NO LINEAL**

TESIS DE LICENCIATURA

PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

JOSE CUAUHEMOC GARCIA RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.

AGOSTO DE 1981



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Índice por Materias.

Capítulos.

- I) Introducción.
 - II) Fundamentos de la termodinámica irreversible lineal según la teoría cinética.
 - A) Elementos de teoría cinética
 - 1) Ecuación de Boltzmann
 - 2) Solución aproximada de la ecuación de Boltzmann según Chapman y Enskog
 - 3) Primeras aproximaciones de f
 - i) Cálculo de $f^{(0)}$ y la ecuación de Euler
 - ii) Cálculo de $f^{(1)}$ y la ecuación de Navier-Stokes
 - B) Postulados de la termodinámica irreversible lineal.
 - 1) Hipótesis
 - 2) Fundamentación cinética
 - III) Método modificado de los momentos.
 - A) Método tradicional de los momentos
 - B) Método de Gu
 - i) Forma exponencial de f . Ecuaciones de evolución.
 - ii) Consecuencias.
 - IV) Aplicaciones
 - V) Conclusiones
 - VI) Apéndices
 - AI) Ecuaciones de evolución de los momentos \bar{H}_i , \bar{Q}_i y \bar{L}_i .
 - AII) Deducción de la ecuación (11.15)
- Bibliografía

Capítulo I.

Introducción.

Desde que Boltzmann propuso su ahora famosa ecuación cinética, muchos científicos han tratado de resolverla para así conocer las propiedades macroscópicas del gas considerado sin importar el estado que se encuentre, ni el proceso que se realice.

Para procesos reversibles la termostática tiene resuelto el problema. De hecho el enfoque de Boltzmann y de Gibbs, con otras aportaciones se inició la mecánica estadística, justifica y apoya los resultados macroscópicos conocidos (ver ref.(IX)) en lo que se refiere a las variables termodinámicas del gas.

Sin embargo, si el sistema esta fuera del equilibrio o nos preguntamos cómo fue que el gas llegó al equilibrio, entonces la mecánica estadística, y con ella la termostática, no pueden decirnos nada. Pero si consideramos un estado no muy lejos del equilibrio (ver ref. (V)) la termodinámica irreversible lineal tiene una respuesta. Incluso los fundamentos de la termodinámica irreversible lineal pueden justificarse desde el punto de vista microscópico (ref. (V)).

La teoría cinética es una herramienta que nos permite no sólo justificar a la termodinámica irreversible lineal, sino - que además sienta las bases, con la ecuación de Boltzmann y el teorema H, para tratar problemas fuera del equilibrio no lineales.

Otros científicos dedicados a la termodinámica de procesos fuera del equilibrio han enfocado el problema de otra manera - (ver ref. (XII)). Ellos han considerado el punto de vista macroscópico, es decir intentan construir una teoría fenomenológica

ca que extienda la termodinámica lineal irreversible al intervalo no lineal. La función entropía fuera de equilibrio se acepta como una función de las variables clásicas y de variables no conservadas o disipativas: flujo de calor, el tensor viscoso, etc. Con esta suposición obtienen una ecuación generalizada de Gibbs y otra para el flujo de entropía. Además comparan sus resultados con los del método de Grad de los 13 momentos (ref. (VI)).

Aunque el método de esta escuela difiere del método de Eu (ref. (I)), tratado en el presente trabajo (ver capítulo III), sus objetivos son los mismos: obtener una teoría que explique los fenómenos termodinámicos no lineales fuera del equilibrio. La comparación entre las ecuaciones obtenidas en ambos enfoques es un problema interesante. Por ejemplo, la ecuación de Gibbs obtenida en el primer enfoque es (ref. (XII)):

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{dE}{dt} + p \frac{dS^{-1}}{dt} + \int \cdot d_1 \cdot \frac{dZ}{dt} + \int \cdot d_2 \cdot \frac{dZ}{dt} + \int \cdot d_3 \cdot \frac{dZ}{dt} + [\tau^{(n)}]$$

donde E es la energía interna, S^{-1} el volumen específico, el tensor de esfuerzos viscoso $\tau^{(n)} = \tau_{ij}^{(n)} + [\tau^{(n)}]$ y d_1, d_2, d_3 son constantes que hacen coherente el grado escalar de la función. Y la ecuación generalizada de Gibbs obtenida por Eu es (ref. (I))

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{dE}{dt} + p \frac{dS^{-1}}{dt} + \sum_i X^{(i)} \otimes \frac{d\phi^{(i)}}{dt} \quad (\text{ver capítulo III})$$

Entonces, analizar la relación entre d_1, d_2, d_3 y las $X^{(i)}$ correspondientes es una tarea cuya factibilidad será analizada en el curso de la presente tesis.

El segundo capítulo contiene los elementos principales so-

bre la ecuación de Boltzmann. No se da una demostración de la misma, sino que se parte de ella para analizar un método de resolución que es el de Chapman-Enskog. Además, también se da la forma de escribir las ecuaciones hidrodinámicas en general y en particular, las aproximadas por los tres primeros órdenes del parámetro de Knudsen. Estas ecuaciones son las llamadas de Euler, Navier-Stokes y Burnett para el orden cero, uno y dos respectivamente.

En el mismo capítulo se discuten y recuerdan las hipótesis que dan origen a la termodinámica irreversible lineal desde el punto de vista de la teoría cinética de los gases.

En el capítulo III se exponen los elementos principales -- del "método modificado" de Eu que propuso en 1950. Este método pretende compararse en el método de Grad modificándolo y así, resolver la ecuación de Boltzmann. Sin embargo, ahí mismo se muestra, que de ninguna manera resuelve la ecuación de Boltzmann. También se expone brevemente en qué consiste el método de Grad, donde aún el papel importante lo tienen las ecuaciones de evolución, más que la función de distribución misma como en el método de Chapman y Enskog.

El método de Eu se inspira en la ecuación de Boltzmann para obtener coeficientes de transporte generalizados. Es decir, que en este caso, los coeficientes de transporte serían funciones de los gradientes de las fuerzas termodinámicas. En general, la teoría de Eu extiende la termodinámica irreversible al considerar no sólo las variables conservadas sino, además, las variables rápidas o disipativas como lo son los momentos de orden superior.

La teoría de Eu, de esta manera, obtiene algunos resulta--

dos importantes e interesantes como lo son las ecuaciones de -- Gibbs y de Gibbs-Duhem "generalizadas", donde ahora intervienen variables termodinámicas responsables de los efectos fuera de equilibrio del sistema.

En los apéndices se dan los cálculos para obtener las ecuaciones de evolución correspondientes al tensor de esfuerzos sin traza (Π), al flujo de calor (Q) y al flujo de masa (J).

En el capítulo V se muestra cómo se utiliza el método de En para calcular el coeficiente de viscosidad que depende explícitamente de la magnitud del gradiente de la velocidad.

Finalmente, en el capítulo VI se darán las conclusiones sobre este trabajo.

Capítulo II.

Teoría cinética y Termodinámica irreversible

A) Elementos de Teoría Cinética.

El comportamiento de un gas está completamente determinado si se conoce el valor de sus variables de estado en cada punto del gas y en cada instante de tiempo. El estudio de este comportamiento se puede realizar adoptando un punto de vista macroscópico, siguiendo las leyes fenomenológicas de la termodinámica clásica, pero sacrificando la comprensión completa de su comportamiento, ya que los resultados obtenidos contienen variables que no pueden obtenerse de la teoría directamente, sino que sólo el experimento puede proporcionar su valor. Y esto es un punto oscuro en nuestro saber de la naturaleza.

Otro camino a seguir, y mejor dicho, el siguiente paso que se debe dar es tratar de calcular las variables desconocidas haciendo nuevas consideraciones. El punto de vista fenomenológico es desplazado por el de considerar que los gases están compuestos por un conjunto de partículas llamadas moléculas, cuyo movimiento determina el comportamiento macroscópico del gas.

La teoría cinética de los gases supone que las propiedades macroscópicas de un gas se pueden deducir si se conoce cómo interactúan sus componentes microscópicas, la estructura de estas y sus ecuaciones de movimiento en el espacio de μ . De hecho es una descripción mesoscópica.

Se supone que las partículas del gas tienen una distribución definida por

$$f(r, v, t)$$

llamada función de distribución. Físicamente, $f(r, v, t)$, repre-

representa el número de moléculas por unidad de volumen $(\underline{x}, \underline{v})$ en el espacio fase μ de seis dimensiones que tienen una velocidad \underline{v} en \underline{x} al tiempo t . Si esta función se conociera, entonces se podría saber cómo se distribuyen las moléculas en el espacio en cada momento y con esto, en principio, las propiedades del gas. Pero la cosa no es tan sencilla, ya que Boltzmann encontró que f debe satisfacer una ecuación de balance esto es, satisfacer una ecuación integrodiferencial de la forma

$$(1.0) \dots \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}} + \frac{\underline{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \right) f(\underline{x}, \underline{v}, t) = \int d\underline{x}' \int d\underline{v}' \sigma(\underline{x}) g [f'f' - ff']$$

donde $g = |\underline{v}' - \underline{v}|$, $\sigma(\underline{x})$ es la sección eficaz y $f = f(\underline{x}, \underline{v}, t)$

La ecuación de Boltzmann no se puede resolver en forma cerrada. Por lo menos no se conoce la forma de resolverla exactamente para sistemas inhomogéneos. En este caso, los métodos existentes conducen a soluciones aproximadas.

1) Ecuación de Boltzmann.

Se omitirá la deducción de la ecuación de Boltzmann, pero se pueden consultar las referencias que se dan al final para mayores detalles. La notación usada es la misma que se usa en (ref. (IX)). Partiremos de la ecuación de Boltzmann y supondremos conocidas las propiedades de la misma.

La ecuación se puede escribir como,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}} \right) f = J(f|f) \quad \dots (1.1)$$

con $J(f|f) = \int d\underline{x}' \int d\underline{v}' \sigma(\underline{x}) g [f'f' - ff']$ llamado el término de

colisión donde $f' = f(\underline{x}, \underline{v}', t)$, $f_1 = f(\underline{x}, \underline{v}_1, t)$ y $f'_1 = f(\underline{x}, \underline{v}'_1, t)$.

Se supone que no hay fuerzas externas. El término izquierdo de (1.1) es el efecto de arrastre sobre las moléculas si no chocaran entre sí. El término $J(f|f)$ es el que balancea la ecuación al considerar los choques (binarios) entre moléculas y se le conoce como término de colisión.

La información que se pueda obtener depende de qué variables de estado del gas se consideren (véase el artículo de Grad ref. VII). Suponemos entonces que las propiedades del gas quedan determinadas si se conocen las variables ρ , u y θ , densidad de masa, velocidad del fluido y temperatura respectivamente.

Estas variables están relacionadas con la función de distribución por medio de las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} \rho(x,t) &= m \int d^3v f(x,v,t) \\ u(x,t) &= \frac{1}{m} \int d^3v v f(x,v,t) \\ \theta(x,t) &= \frac{1}{2} \frac{m}{m} \int d^3v |v-u|^2 f(x,v,t) \end{aligned} \quad \dots (1.2)$$

que son promedios sobre el espacio de velocidades del gas y por lo tanto se supone que coincidirían con las medidas macroscópicas conocidas. Estas cinco cantidades son los cinco primeros momentos de f . Si se conocen todos los momentos de la función f , esta queda completamente determinada (ver Callen ref. (XIII)).

Multiplicando la ecuación de Boltzmann (1.0) por el conjunto de cantidades $\left\{ m, m v, \frac{1}{2} m |v-u|^2 \right\}$ e integrando en todo el espacio de velocidades y obtenemos las ecuaciones de conservación para la masa, el momento y la energía:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0$$

$$\int \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \underline{u} = \frac{\rho}{m} \underline{\bar{f}} - \underline{\nabla} \cdot \underline{p}$$

$$\int \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \Theta = -\frac{2}{3} \underline{\nabla} \cdot \underline{q} - \frac{2}{3} \underline{p} : \underline{\Lambda}$$

... (1.3)

donde se usa la notación $\underline{\Lambda} = \Lambda_{ij} = \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ y además donde aparecen dos nuevas cantidades: flujo de calor y el tensor de esfuerzos, definidas por

$$\underline{q}(\underline{r}, t) = \frac{1}{2} m \int \langle (\underline{v} - \underline{u}) \|\underline{v} - \underline{u}\|^2 \rangle$$

$$\underline{p} = p_{ij} = \int \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle$$

... (1.4)

donde $\langle A \rangle = \frac{1}{n} \int d\underline{v} f A$

Las ecuaciones (1.3) no se pueden resolver para f , \underline{u} y Θ debido a la aparición de las nuevas variables \underline{q} y \underline{p} que dejan indeterminado este sistema (ref. (IX)).

De hecho las ecuaciones de conservación no tienen sentido si no se ha resuelto la ecuación de Boltzmann para f . Si se obtiene a f se pueden calcular \underline{p} y \underline{q} . Un método de resolución para (1.0), llamado de Chapman y Enskog, aproxima la solución de la ecuación de Boltzmann por una serie en términos del parámetro de Knudsen, $\delta = \frac{\lambda}{L} \frac{\underline{\nabla} f}{f}$. El orden más bajo se refiere al estado en equilibrio local del gas, o sea, la distribución de velocidad de Boltzmann independiente del tiempo. Las ecuaciones de conservación se convierten entonces en las llamadas ecuaciones de Euler donde el flujo de calor es cero y el tensor de esfuerzos es la presión hidrostática del gas.

El siguiente orden de aproximación en la solución de la ecuación (1.0) genera las ecuaciones fenomenológicas de Navier y Stokes, donde ahora el fluido es en general viscoso y hay un flujo no nulo de calor.

Conforme se aumenta el orden de aproximación de f , en principio, se obtendría un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas - más exactas. Sería de esperar entonces que estas ecuaciones mejoren los resultados obtenidos con las ecuaciones de Navier y Stokes. Sin embargo, hay una amplia discusión sobre el significado físico de las ecuaciones de orden superior (Burnett, super Burnett, etc.) (vease ref. (V), (IV), etc.).

2) Solución aproximada de la ecuación (1.1) por el método de Chapman y Enskog.

El objeto de este método es el de resolver la ecuación de Boltzmann (1.0) por aproximaciones sucesivas. Es decir, se propone que la función de distribución f se desarrolle en una serie en potencias del número de Knudsen, donde cada término que se incluye significa un orden mayor en la determinación de f . Se expone a continuación el método general de Chapman y Enskog.

Antes de empezar, se debe hacer patente las suposiciones en que se apoya el método. Primero se supone que los cinco primeros momentos de f no varían apreciablemente en una distancia espacial comparable a la trayectoria libre media de una molécula y tampoco en un tiempo comparable al tiempo entre colisiones. Segundo, y es la hipótesis más importante como veremos, que la variación en el tiempo de la función de distribución sólo se da implícitamente a través de la variación en el tiempo de los momentos f , u y T , o sea que

$$f(x, y, t) \rightarrow f(x, y | f, u, T, 0) \quad \dots (2.1)$$

Este ansatz se apoya en el teorema de Hilbert (ver Harris ref. (IV)) sin embargo para entender someramente que después de un tiempo τ (tiempo de colisión), la función de distribución se comporta principalmente como una función cuya dependencia en el tiempo es implícita, hagamos lo siguiente: supongamos que

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{explícita}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{implícita}} \quad \dots (2.2)$$

y ya que las colisiones en el sistema aproximan la f hacia una

$f^{(0)}$ en equilibrio local de las cantidades ρ , u y θ , se admite que el cambio de f debido a colisiones se puede aproximar por (ref. (III)):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \approx - \frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad \dots (2.3)$$

entonces

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_E + L(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \quad \dots (2.4)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_E + L(f) = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad \dots (2.5)$$

donde
$$L(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_E + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v}$$

si ahora definimos $f = f_1 + f_2$, donde f_1 no depende explícitamente del tiempo, deducimos que $L(f_1) = -\frac{f_1 + f_1^{(0)}}{\tau}$ y además que f_2 satisface la ecuación

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial t}\right) + L(f_2) = - \frac{f_2}{\tau} \quad \dots (2.6)$$

y despreciando el término $L(f_2)$ de (2.6) vemos que $f_2 \approx e^{-t/\tau}$. Por lo tanto el efecto de f_2 sobre f , desaparece rápidamente, - después de que $t > \tau$, y es razonable suponer que el comportamiento de f en el tiempo es implícito.

El método de Chapman supone que podemos desarrollar a f en términos de una δ , llamado parámetro de Knudsen, como sigue,

$$(2.7) \dots \quad f = \frac{1}{\delta} \left(f^{(0)} + \delta f^{(1)} + \delta^2 f^{(2)} + \dots \right) = \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f^{(n)}$$

donde $f^{(n)}$ debe definirse de tal manera que sea consistente con nuestras hipótesis. Es decir, se admite que la densidad, velocidad y temperatura estén definidas por los momentos de $f^{(0)}$. 0

sea que se acepta una hipótesis de equilibrio local dada por las ecuaciones

$$\begin{aligned} f(x, t) &= n \int d^3v f^{(e)} \\ (2.8) \dots \quad \underline{u}(x, t) &= \frac{1}{n} \int d^3v v f^{(e)} \\ \Theta(x, t) &= \frac{1}{3} \frac{n}{n} \int d^3v (v - \underline{u})^2 f^{(e)} \end{aligned}$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (1.2) y (2.8) se llega a:

$$(2.9) \dots \quad \int d^3v \left\{ \begin{array}{l} n \\ \underline{u} \\ \frac{1}{3} n (v - \underline{u})^2 \end{array} \right\} \sum_{r=1}^{\infty} f^{(r)} = 0$$

Y Chapman muestra (ref. III) que (2.9) se puede sustituir por

$$(2.10) \dots \quad \int d^3v f^{(r)} \left\{ \begin{array}{l} n \\ \underline{u} \\ \frac{1}{3} n (v - \underline{u})^2 \end{array} \right\} = 0, \quad \text{si } r \geq 1$$

Las condiciones (2.10) son suficientes para satisfacer (2.9) y por lo tanto (1.2) y todos los parámetros de f van a depender entonces de los momentos f , \underline{u} y Θ . Las ecuaciones (2.10) y (1.2) son las expresiones matemáticas de suponer que

$$(2.1) \dots \quad f(x, v, t) \longrightarrow f(x, v | f, \underline{u}, \Theta).$$

Es así que

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \underline{u}} \cdot \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad \dots (2.11)$$

y usando el desarrollo (2.7) de f

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial f} &= \frac{1}{f} \sum_{r=0}^{\infty} s^r \frac{\partial f^{(r)}}{\partial f} \\ \frac{\partial f}{\partial \underline{u}} &= \frac{1}{f} \sum_{r=0}^{\infty} s^r \frac{\partial f^{(r)}}{\partial \underline{u}} \end{aligned} \quad \dots (2.12)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{1}{\delta} \sum_{v=0}^{\infty} \delta^v \frac{\partial f^{(v)}}{\partial \theta}$$

pero desarrollar $\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial u}{\partial t}$ y $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ no sería válido si no lo hacemos de manera que las ecuaciones de conservación (1.3) se satisfagan. Entonces si escribimos el operador $\frac{\partial}{\partial t}$ como una serie en δ :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \sum_{v=0}^{\infty} \delta^v \frac{\partial}{\partial t} \quad \dots (2.13)$$

y aplicamos (2.13) a f , u y θ , obtenemos por ejemplo que,

$$\sum_{v=0}^{\infty} \delta^v \frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla_{\underline{v}} \cdot (f \underline{u}) \quad \text{y entonces en}$$

$$\text{orden cero de } \delta, \quad \frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla_{\underline{v}} \cdot (f \underline{u}) \quad \dots (2.14a)$$

$$\text{y en consecuencia} \quad \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (v > 0) \quad \dots (2.14b)$$

Para encontrar el desarrollo, de u y θ , debemos aplicar nuevamente la serie de f en las ecuaciones de conservación correspondientes. Así, obtenemos

$$(2.15) \dots \quad f \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \right) \underline{u} = \frac{f}{u} \underline{F} - \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \text{div } \underline{p}^{(n)}$$

$$\text{con} \quad \underline{p}^{(n)} = m \int d\underline{v} f^{(n)} (\underline{v} - \underline{u})(\underline{v} - \underline{u})$$

y

$$(2.16) \dots \quad f \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \right) \theta = -\frac{2}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \left(\text{div } \underline{q}^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta : \underline{p}^{(n)} \right)$$

$$\text{con} \quad \underline{q}^{(n)} = \frac{m^2}{2} \int d\underline{v} f^{(n)} (\underline{v} - \underline{u})(\underline{v} - \underline{u})^2$$

Entonces de acuerdo a lo anterior,

$$\sum \delta^n \frac{\partial u}{\partial t} = -\underline{u} \cdot \frac{\partial \underline{u}}{\partial \underline{r}} + \frac{\underline{F}}{u} - \frac{1}{f} \sum \delta^n \text{div } \underline{p}^{(n)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{F}{m} - \frac{1}{\epsilon} \operatorname{div} \rho^{(n)} \quad \text{si } n=0 \quad \dots (2.17a)$$

y

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon} \operatorname{div} \rho^{(n)} \quad \text{si } n \geq 1 \quad \dots (2.17b)$$

luego,
$$\sum_n S^n \frac{\partial \theta}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \sum_n S^n \left(\operatorname{div} \psi^{(n)} + \Lambda : \rho^{(n)} \right)$$

$$\Rightarrow \quad \text{si } n=0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = u \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \left(\operatorname{div} \psi^{(0)} + \Lambda : \rho^{(0)} \right) \quad \dots (2.18a)$$

$$y \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \left(\operatorname{div} \psi^{(n)} + \Lambda : \rho^{(n)} \right) \quad , \quad \text{si } n \geq 1 \quad \dots (2.18b)$$

Como la idea es desarrollar la ecuación de Boltzmann, las ecuaciones que definen a $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ nos permiten escribir la parte de arrastre de la ecuación de Boltzmann en forma de serie:

$$\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_{n=0}^{\infty} S^n \frac{\partial}{\partial t} + D \right] \left[\sum_{n=0}^{\infty} S^n f^{(n)} \right] = S(f) \quad \dots (2.19)$$

donde se usó la linealidad del operador $D = v \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial v}$

La ecuación de Boltzmann se puede escribir

$$S(f) = J(f|f) \quad \dots (2.20)$$

entonces
$$J(f|f) = J\left(\frac{1}{\epsilon} \sum S^n f^{(n)} \mid \frac{1}{\epsilon} \sum S^n f^{(n)}\right)$$

y como
$$J(F|G) = \int d\mathbf{g} \int d\mathbf{r} \sigma(\mathbf{r}) g(F'G' - FG)$$

entonces
$$J(f|f) = \frac{1}{\epsilon^2} \sum_n \sum_m S^{n+m} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{r} \sigma(\mathbf{r}) g\left(f^{(n)} f_i^{(m)} - f_i^{(n)} f^{(m)}\right)$$

$$= \frac{1}{\epsilon^2} \sum_n \sum_m S^{n+m} J(f^{(n)} | f^{(m)}) \quad \dots (2.21)$$

y (2.21) se puede transformar en $J(\{f\}) = \frac{1}{\delta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \sum_{m=n}^{\infty} J(f^{(n)} | f^{(m)})$

y definiendo $J^{(n)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \dots, f^{(n)}) = \sum_{m=n}^{\infty} J(f^{(n)} | f^{(m)})$

tenemos que $J(\{f\}) = \frac{1}{\delta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n J^{(n)} \dots (2.22)$

entonces, usando (2.19), (2.22) y (2.20), obtenemos un sistema de ecuaciones para $f^{(0)}$, $f^{(1)}$, ..., etc. y la resolución de la ecuación n-sima depende de las soluciones (n-1), (n-2), etc.

El sistema de ecuaciones es:

$$\begin{array}{ll}
 \text{coeficientes de } \delta^{-2} & J(f^{(0)}) = 0 \\
 (2.23) \dots & \text{coeficientes de } \delta^{-1} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + D\right) f^{(0)} = J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) \\
 & \text{coeficientes de } \delta^0 \quad \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + D f^{(1)} = J^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}) \\
 & \cdot \\
 & \cdot \\
 & \cdot
 \end{array}$$

es una relación iterada de la ecuación de Boltzmann. El orden cero corresponde a la función de distribución en equilibrio de Maxwell Boltzmann y conduce a la ecuación de Euler; el orden uno conduce a las ecuaciones de Navier-Stokes y el orden dos a las de Burnett. Como el método es muy laborioso conforme aumentamos el orden, sólo daremos en la siguiente sección un bosquejo de las dos primeras aproximaciones.

3) Primeras aproximaciones de f .1) Aproximación cero o cálculo de $f^{(0)}$

De acuerdo a las ecuaciones (2.23):

$$J^{(0)}(f^{(0)}) = 0$$

entonces
$$J(f^{(0)}|f^{(0)}) = \int d\mathbf{y} \int d\mathbf{u} \varphi(\mathbf{u}) [f^{(0)} f_i^{(0)} - f_i^{(0)} f^{(0)}] = 0$$

pero el teorema H de Boltzmann nos permite afirmar que

$J(f^{(0)}|f^{(0)}) = 0$ si y sólo si $\log f^{(0)}$ es un invariante de colisiones o sea que $\log f^{(0)}$ satisface una propiedad de conservación de colisión

$$\log f^{(0)} + \log f_i^{(0)} = \text{cte}$$

entonces $\log f^{(0)}$ es una combinación lineal de los invariantes (ref. III):

$$\left\{ m, m\mathbf{y}, \frac{m}{2} \mathbf{y}^2 \right\} \quad , \text{ por lo tanto}$$

$$\log f^{(0)} = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)} \cdot m\mathbf{y} + \alpha^{(3)} \frac{1}{2} m\mathbf{y}^2$$

donde las constantes $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$, $\alpha^{(3)}$ se determinan con la condición establecida por (2.8). Así se encuentra que:

$$f^{(0)}(\mathbf{y}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{y}-\mathbf{u})^2} \quad \dots (31.1)$$

Si calculamos, ahora, $q^{(0)}$ y $f^{(0)}$ obtenemos:

$$q^{(0)} = \frac{m^2}{2} \int d\mathbf{y} f^{(0)} (\mathbf{y}-\mathbf{z})(\mathbf{y}-\mathbf{z})^2 = A \int d\mathbf{y} \mathbf{y} \mathbf{y}^2 e^{-\frac{m}{2k_B T} \mathbf{y}^2}$$

$$\therefore q^{(0)} = 0 \quad \dots (31.2)$$

$$y \quad p_{ij}^{(0)} = \int \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int d\mathbf{y} u_i u_j e^{-\frac{m}{2k_B T} \mathbf{y}^2} = \delta_{ij} p \quad \dots (31.3)$$

donde p es la presión hidrostática local, o sea

$$p = n \theta \quad \dots (31.4)$$

y la ecuación de conservación para el momento en (1.3) se transforma en

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \underline{u} + \frac{1}{\rho} \underline{\nabla} p = \frac{\underline{F}}{m} \quad \dots (31.5)$$

La ecuación (31.4) es similar a la ecuación de estado de un gas ideal en equilibrio termodinámico y la ecuación (31.5) es la ecuación de Euler para un fluido ideal.

ii) Aproximación uno o cálculo de $f^{(1)}$.

Conocida $f^{(0)}$ se puede calcular $f^{(1)}$ recordando que

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad \dots (311.1)$$

donde pusimos a $\mathcal{J} = f$.

Entonces, de (2.23), la ecuación a resolver es

$$(311.2) \quad \dots \quad \mathcal{J}^{(1)}(f^{(0)}, f^{(0)}) = \sum_{1/2} \mathcal{J}(f^{(0)} | f^{(0)}) = \mathcal{J}(f^{(0)} | f^{(0)}) + \mathcal{J}(f^{(0)} | f^{(0)})$$

que es igual a (ref. (IX))

$$(311.3) \quad \dots \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) f^{(1)} = f^{(0)} \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} u_i \left(\frac{m}{2\theta} u^2 - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} (u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} u^2) \right]$$

donde $\underline{u} = (\underline{v} - \underline{u})$ es la velocidad peculiar de las moléculas del gas.

Debido a la forma de (311.3) se supone que $f = \phi$ tal que

$$f^{(1)} = f^{(0)} \phi$$

entonces (311.2) se convierte en

$$\int d\underline{v}, \int d\underline{R} \mathcal{G}(\underline{R}) g \left[f^{(0)} f^{(0)} \phi + f^{(0)} f^{(0)} \phi - f^{(0)} f^{(0)} - f^{(0)} f^{(0)} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \int dV_i \int d\Omega \tau(x) g \left[f^{(0)} f_i^{(0)} \phi' + f^{(0)} f_i^{(0)} \phi' - f^{(0)} f_i^{(0)} \phi - f^{(0)} f_i^{(0)} \phi \right] \\
 &= \int dV_i \int d\Omega \tau(x) g f^{(0)} f_i^{(0)} \left[\phi'_i + \phi'_i - \phi_i - \phi_i \right] = f^{(0)} I(\phi)
 \end{aligned}$$

y ϕ satisface la ecuación

$$I(\phi) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{g}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} U_i U_j - \frac{1}{3} U_i^c S_{ij} \quad \dots (311.4)$$

bajo la condición (2.10)

$$\int dV_i f^{(0)} \phi \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{x} \\ \frac{1}{v^2} \end{array} \right\} = 0 \quad \dots (311.5)$$

La integral $I(\phi)$ es lineal en ϕ , por lo tanto una solución particular de (311.4) debe ser una combinación de $\frac{\partial \theta}{\partial x_i}$ y Λ_{ij} de tal forma que ϕ sea escalar. Por ejemplo:

$$\phi = \frac{1}{\theta} R_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} S_{ij} \Lambda_{ij} \quad \dots (311.6)$$

es una solución de (311.4) si y sólo si R_i y S_{ij} satisfacen las ecuaciones

$$\begin{aligned}
 I(R_i) &= \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{g}{2} \right) U_i \\
 I(S_{ij}) &= \left(U_i U_j - \frac{1}{3} S_{ij} U^2 \right) \quad \dots (311.7)
 \end{aligned}$$

y, nuevamente, $I(R_i)$ y $I(S_{ij})$ son lineales en R_i y S_{ij} respectivamente, por lo tanto una solución posible de (311.7) es:

$$\begin{aligned}
 R_i &= -U_i F(U^2, g, \theta) \\
 S_{ij} &= -(U_i U_j - \frac{1}{3} S_{ij} U^2) G(U^2, g, \theta) \quad \dots (311.8)
 \end{aligned}$$

Finalmente, la solución general de (311.4) es la suma de dos soluciones: una solución de la parte no homogénea más la solución general de $I(\Phi) = 0$. La solución general de $I(\Phi) = 0$ se encuentra observando que el conjunto $(1, U, U^2)$ es invariante colisional y por lo tanto satisface a $I(\Phi) = 0$. Entonces la solución general de (311.4) es de la forma

$$\Phi = - \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i F + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} (U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2) G + \alpha + \beta_i U_i + \gamma U^2 \right] \dots (311.9)$$

donde α, β_i, γ se determinan con la condición (311.5). Se puede mostrar (ref. (III)) que $\alpha = 0, \beta_i = 0$ y que el término de γ se puede absorber de tal manera que (311.9) se reduce a

$$\Phi = - \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i F + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} (U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2) G \right] \dots (311.10)$$

y por lo tanto

$$f^{(1)} = - \int^{(1)} \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} F U_i + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} (U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2) G \right] \dots (311.11)$$

Y con esta nueva aproximación de la función de distribución, se puede calcular el flujo de calor y el tensor de esfuerzos.

$$q_i(x, t) = q_i^{(0)} + q_i^{(1)} = q_i^{(1)} = \frac{m^2}{2} \int dU U^i f^{(1)}(U_i, U_j, U^2)$$

$$\Rightarrow q_i^{(1)} = -k \nabla_i \theta \quad \text{con} \quad k = \frac{m^2}{2\theta} \int dU U^i U^i f^{(1)} F(\xi, \theta, U^2) \dots (311.12)$$

$$y \quad p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} = \delta_{ij} p + p_{ij}^{(1)}$$

$$\text{con} \quad p_{ij}^{(1)} = - \frac{2\mu}{3} \left(\Lambda_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot u \right)$$

$$y \quad \mu = \frac{m^2}{15\theta} \int dU U^i U^i f^{(1)} G(\xi, \theta, U^2) \dots (311.13)$$

Con estos valores para \underline{p} y \underline{q} obtenemos las ecuaciones hidrodinámicas para flujos viscosos (ref. (IX)).

$$(311.15a) \dots \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\underline{\nu} \underline{u}) = 0$$

$$(311.15b) \dots \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \underline{u} = \frac{\underline{\tau}}{\underline{\mu}} - \frac{1}{\rho} \underline{\nabla} \left(p - \frac{\mu}{\rho} \underline{\nabla} \cdot \underline{u} \right) + \frac{\mu}{\rho} \underline{\nabla}^2 \underline{u}$$

$$(311.15c) \dots \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \theta = - \frac{1}{c_v} (\underline{\nabla} \cdot \underline{u}) \theta + \frac{k}{\rho c_v} \underline{\nabla}^2 \theta$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante del fluido definida por $\frac{1}{\rho} \theta = \frac{k}{\rho}$ y los coeficientes k y μ , térmico y viscoso, se definen por (311.12) y (311.13) respectivamente.

La ecuación (311.15b) es la llamada ecuación de Navier y Stokes.

En caso de querer calcular la siguiente aproximación para f , es decir el tercer orden de aproximación, el método usado es el mismo que antes. La ecuación por resolver en este caso sería

$$\frac{\partial_t f^{(3)}}{\partial t} + \mathcal{D} f^{(3)} = J^{(3)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)})$$

Como se observa en la ecuación, los cálculos son muy laboriosos y exigen mucha paciencia. Si tuviéramos la paciencia requerida llegaríamos a los resultados siguientes: (ref. (X)):

$$p_{ij} = p_{ij}^{(0)} + p_{ij}^{(1)} + p_{ij}^{(2)}$$

$$- p \delta_{ij}$$

$$) \quad \text{con} \quad \mathcal{D}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Con estos valores para \underline{p} y \underline{q} obtenemos las ecuaciones hidrodinámicas para flujos viscosos (ref. (IX)).

$$(311.15a) \dots \quad \frac{\partial \underline{f}}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\underline{\nu} \underline{u}) = 0$$

$$(311.15b) \dots \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \underline{u} = \frac{\underline{f}}{\underline{m}} - \frac{1}{\underline{\rho}} \underline{\nabla} \left(p - \frac{\mu}{\underline{\rho}} \underline{\nabla} \cdot \underline{u} \right) + \frac{\mu}{\underline{\rho}} \underline{\nabla}^2 \underline{u}$$

$$(311.15c) \dots \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{u} \cdot \underline{\nabla} \right) \theta = - \frac{1}{c_v} (\underline{\nabla} \cdot \underline{u}) \theta + \frac{k}{\rho c_v} \underline{\nabla}^2 \theta$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante del fluido definida por $\frac{5}{2} C = \frac{k}{\mu}$ y los coeficientes k y μ , térmico y viscoso, se definen por (311.12) y (311.13) respectivamente.

La ecuación (311.15b) es la llamada ecuación de Navier y Stokes.

En caso de querer calcular la siguiente aproximación para \underline{f} , es decir el tercer orden de aproximación, el método usado es el mismo que antes. La ecuación por resolver en este caso sería

$$\frac{\partial_t \underline{f}^{(3)}}{\partial t} + \mathcal{D} \underline{f}^{(3)} = \underline{j}^{(3)}(\underline{f}^{(0)}, \underline{f}^{(1)}, \underline{f}^{(2)})$$

Como se observa en la ecuación, los cálculos son muy laboriosos y exigen mucha paciencia. Si tuviéramos la paciencia requerida llegaríamos a los resultados siguientes: (ref. (X)):

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^{(0)} + \rho_{ij}^{(1)} + \rho_{ij}^{(2)}$$

$$\rho_{ij}^{(0)} = p \delta_{ij}$$

$$\rho_{ij}^{(1)} = -2\mu \left(\mathcal{D}_{ij} - \frac{1}{3} \mathcal{D}_{kk} \delta_{ij} \right) \quad \text{con} \quad \mathcal{D}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)$$

$$\begin{aligned}
 p_{ij}^{(2)} &= w_1 \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_d} (D_{ij} - \frac{1}{3} D_{dd} \delta_{ij}) + w_2 (L_{ij} - \frac{1}{3} L_{dd} \delta_{ij}) \\
 &- w_3 (M_{ij} - \frac{1}{3} M_{dd} \delta_{ij}) - 2 w_4 (N_{ij} - \frac{1}{3} N_{dd} \delta_{ij}) \\
 &+ w_5 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \frac{\partial^2 T}{\partial x_d \partial x_d} \delta_{ij} \right) + w_6 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial p}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \frac{\partial p}{\partial x_j} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{1}{3} \frac{\partial p}{\partial x_d} \frac{\partial T}{\partial x_d} \delta_{ij} \right) \\
 &+ w_7 \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j} - \frac{1}{3} \frac{\partial T}{\partial x_d} \frac{\partial T}{\partial x_d} \delta_{ij} \right) + w_8 (Q_{ij} - \frac{1}{3} Q_{dd} \delta_{ij})
 \end{aligned}$$

donde

$$L_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j - \frac{1}{3} \frac{\partial p}{\partial x_i}) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i - \frac{1}{3} \frac{\partial p}{\partial x_i})$$

$$M_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_d} \frac{\partial u_d}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_d} \frac{\partial u_d}{\partial x_i} \right)$$

$$N_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_j}{\partial x_i} (D_{di} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{di}) + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} (D_{dj} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{dj}) \right]$$

$$Q_{ij} = (D_{id} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{id}) (D_{dj} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{dj})$$

y los valores de w_i sólo se pueden calcular suponiendo un modelo de interacción entre moléculas.

Así mismo,

$$q_{\underline{i}} = q_{\underline{i}}^{(1)} + q_{\underline{i}}^{(2)}$$

donde $q^{(1)}$ está dado en la sección anterior y

$$\begin{aligned}
 q_{\underline{i}}^{(2)} &= \theta_1 \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_d} + \theta_2 \left[\frac{1}{2} T \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i \partial x_d} + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_d} + 2 \frac{\partial T}{\partial x_d} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right] \\
 &+ \theta_3 \frac{\partial p}{\partial x_d} (D_{di} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{di}) + \theta_4 \frac{\partial p}{\partial x_d} (D_{di} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{di}) \\
 &+ \theta_5 \frac{\partial T}{\partial x_d} (D_{di} - \frac{1}{3} D_{\lambda\lambda} \delta_{di})
 \end{aligned}$$

Los valores de θ_i dependen del potencial que se considere. Las ecuaciones para $q_{\underline{i}}^{(1)}$ y $p_{\underline{i}}^{(2)}$ modifican las ecuaciones de conservación donde aparecen $q_{\underline{i}}$ y $p_{\underline{i}}$, obteniéndose ahora las llamadas ecuaciones de Burnett.

Se pueden encontrar mayores detalles en el artículo de -

Burnett (ref. (XI)).

B) Termodinámica Irreversible Lineal.

La termodinámica irreversible es una primera aproximación al intento de generalizar la termodinámica clásica que solo trata de estados en equilibrio a procesos o estados del sistema - completamente fuera de equilibrio. La termodinámica clásica es una ciencia que se apoya directamente de los resultados experimentales y en esta medida es una ciencia fenomenológica. La termodinámica irreversible lineal también tiene una estructura teórica que se basa en hipótesis macroscópicamente admisibles. De aquí su limitación: no estudia el comportamiento de los sistemas pensando en sus componentes microscópicas.

Sin embargo es posible establecer un "puente" entre lo macroscópico y lo microscópico. La teoría cinética, cuyos aspectos principalmente ya expusimos en (A) de este capítulo, es la herramienta que nos ayuda a justificar o comprender sólidamente las bases fenomenológicas de la termodinámica irreversible lineal (TIL).

I) Hipótesis

Las hipótesis de la TIL se pueden esquematizar así:

- i) Equilibrio local
- ii) Segunda ley de la termodinámica ($\sigma \geq 0$).
- iii) Relación lineal entre los flujos y las fuerzas termodinámicas.
- iv) Relación de simetría de Onsager: $L_{ij} = L_{ji}$

Estos postulados son suficientes para construir toda una teoría que ha podido explicar fenómenos que suceden fuera del equilibrio, aunque cerca de él, donde el comportamiento del sistema produce en cada momento más entropía. Por lo tanto es una teoría que se aplica a procesos irreversibles (ref. (VIII)).

II) Fundamentación cinética.

1) Las variables termodinámicas que se utilizan para describir el comportamiento del sistema usualmente son ρ , u y T . Estas variables se suponen como funciones bien definidas en el espacio y el tiempo. Como ya explicamos en (AI), la teoría cinética acepta la existencia de una función de distribución que representa una densidad de moléculas del sistema en un pequeño volumen del espacio μ . Entonces si se consideran pequeños volúmenes del gas, es posible definir una densidad macroscópica en términos de la suma de contribuciones de cada pequeño volumen del mismo en función de la función o densidad de moléculas en el gas. La función de distribución es entonces una característica propia de la naturaleza del gas. Las ecuaciones (1.2) a saber

$$\rho(x, t) = m \int dx f(x, x, t)$$

$$u(x, t) = \frac{\int dx x f(x, x, t)}{\int dx f(x, x, t)}$$

$$T(x, t) = \frac{m}{3k} \frac{\int dx x^2 f(x, x, t)}{\int dx f(x, x, t)}$$

son funciones bien definidas en el espacio y el tiempo.

La hipótesis de equilibrio local es un punto neurálgico en la teoría y que hasta el momento ha podido justificarse sólo en una primera aproximación. En efecto, la hipótesis de equilibrio local concibe la dependencia funcional entre las variables de estado del sistema fuera de equilibrio igual a la que tienen en un sistema en equilibrio; sólo que para el sistema fuera de equilibrio las variables dependen de \underline{x} y t . Esto quiere decir que la entropía de un gas fuera de equilibrio debe tener la misma forma que para el gas en equilibrio; entonces, si la teoría cinética

define la entropía como

$$f^s(x, t) = -k \int f (\log f - 1) dx$$

para calcular f^s necesitamos conocer la función $f(x, y, t)$, ¡pero esto significa resolver la ecuación de Boltzmann!

La justificación de la hipótesis se transforma en resolver adecuadamente la ecuación de Boltzmann; si la resolución es exacta, entonces nos daría una base que no deja dudas para decidir. Pero las resoluciones que se conocen sólo son aproximadas.

En (A2) resolvimos la ecuación por el método de Chapman y Enskog. Y el método conduce a reescribir a f^s como serie:

$$f^s = f^{s^{(0)}} + f^{s^{(1)}} + \dots$$

donde $f^{s^{(0)}}$ es la densidad de entropía que posee el gas en equilibrio cuando $f = f^{(0)}$.

Si, entonces, se calcula la siguiente aproximación

$$f^s = f^{s^{(0)}} + f^{s^{(1)}}$$

se puede demostrar (ref. (V)) que $f^{s^{(1)}} = 0$. Por lo tanto,

$f^s = f^{s^{(0)}}$ y la hipótesis de equilibrio local se satisface (o se mantiene firme).

Los problemas aparecen cuando se calcula el siguiente orden

$$f^s = f^{s^{(0)}} + f^{s^{(1)}}$$

porque ahora (ref. (V)), $f^{s^{(1)}} \neq 0$ y la hipótesis ya no sería válida. Es por esto que se duda de la validez física de las ecuaciones de Burnett (ver A3ii.16) ya que a este orden la relación de Gibbs

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{df}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{de_i}{dt}$$

deja de cumplirse.

Como veremos en el capítulo siguiente, hay autores que pro-

ponen que no se parta de la relación de Gibbs para construir - una teoría irreversible, sino que se debe modificar la ecuación de Gibbs de tal manera que incluya variables que expresen los efectos fuera de equilibrio del sistema.

ii) De la definición para la entropía

$$s(x,t) = -k \int dx f(\log f - 1)$$

se obtiene la ecuación de balance para la misma derivando.

$$\frac{\partial (s)}{\partial t} = \sigma - \text{div}(j_s u + j_s)$$

donde

$$j_s = -k \int dx (u-x) f(\log f - 1) \dots (1.11)$$

$$\sigma = -k \int dx J(f) \log f \dots (2.11)$$

son el flujo de entropía y la producción de entropía, respectivamente.

La termodinámica afirma que la segunda ley implica

$$\sigma \geq 0$$

entonces, usando las propiedades del operador de colisión $J(f)$ podemos reescribir (2.11) en la forma

$$\sigma = -k \int dx dx' (f f' - f f') \log\left(\frac{f f'}{f f'}\right) \varphi(x) g \dots (3.11)$$

donde $\varphi(x)$ y g son cantidades positivas y el resto del integrando es negativo, ya que es de la forma

$$(y-x) \log\left(\frac{x}{y}\right) \leq 0 \dots (4.11)$$

por lo tanto, la integral sólo puede ser positiva o cerc

$$\Rightarrow \sigma \geq 0$$

iii) El cuarto postulado es el que le da el carácter de lineal a la termodinámica que tratamos. En efecto, se considera sólo regímenes o sistemas donde ocurren n procesos irreversibles producidos por las correspondientes fuerzas termodinámicas y la relación que existe entre las fuerzas y los flujos es:

$$j_i = \sum L_{ij} X_j \quad \dots (1.iii)$$

donde X_j son las fuerzas termodinámicas y j_i es el flujo producido.

El efecto Thompson, las ecuaciones de Navier-Stokes y la ley de Fourier son algunos ejemplos de la dependencia lineal (1.iii).

iv) La última hipótesis es la llamada hipótesis de las relaciones recíprocas de Onsager

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \dots (1.iv)$$

Con objeto de verificar (1.iii) y (1.iv) usando la teoría cinética, vamos a calcular j_i en primera aproximación y veremos que tiene la forma (1.iii). Asimismo obtendremos una relación integral para la matriz de Onsager L_{ij} , que nos permitirá verificar (1.iv).

Consideremos un gas multicomponente. El flujo iésimo está dado por (ref. (V)):

$$(2.iv) \dots \quad j_i^{(0)} = w_i \int (u_i - v_i) f_i^{(0)} \Phi_i^{(0)} d\mu_i$$

con condiciones subsidiarias,

$$\int f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\mathbf{u}_i = 0$$

$$\sum_i m_i \int \mathbf{u}_i f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\mathbf{u}_i = 0$$

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i \int (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})^2 f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\mathbf{u}_i = 0 \quad \dots (3.1v)$$

El método de resolución de la ecuación de Boltzmann por Chapman a primera aproximación obtiene el siguiente resultado para $\phi_i^{(1)}$:

$$(4.1v) \dots \phi_i^{(1)} = -\frac{1}{T} \left[\frac{m_i}{T} \sum_{k=1}^{n-1} B_{ik} \cdot \left\{ \left(\frac{m_i}{T} \mu_k \right)_T - \bar{E}_k - \int' g d\mathbf{p} + \int' f_j \bar{E}_j \right\} \right]$$

Se puede mostrar (ref. (V)) que para un sistema en equilibrio térmico local con velocidad uniforme, la función toma la forma:

$$(5.1v) \dots \phi_i^{(1)} = -\sum_{k=1}^{n-1} B_{ik} \cdot \left\{ \left[g d(\mu_k - \mu_i) \right]_T + \bar{E}_k - \bar{E}_i \right\} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

que sustituida en (2.1v)

$$\int_i^{(1)} = m_i \int (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) f_i^{(0)} \left[-\sum_{k=1}^{n-1} B_{ik} \cdot \left\{ \left[g d(\mu_k - \mu_i) \right]_T + \bar{E}_k - \bar{E}_i \right\} \right] d\mathbf{u}_i$$

$$\Rightarrow \int_i^{(1)} = -\sum_{k=1}^{n-1} \int m_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) B_{ik} f_i^{(0)} d\mathbf{u}_i \cdot \left\{ \left[g d(\mu_k - \mu_i) \right]_T + \bar{E}_k - \bar{E}_i \right\}$$

$$= -\sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{2} L_{ik} \cdot \left\{ \left[g d(\mu_k - \mu_i) \right]_T + \bar{E}_k - \bar{E}_i \right\} \quad \dots (6.1v)$$

Y (6.1v) es de la forma (1.iii) con $\frac{1}{2} L_{ik} = \int m_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) B_{ik} f_i^{(0)} d\mathbf{u}_i$, donde esta expresión para $\frac{1}{2} L_{ik}$ facilita demostrar que sea simétrico respecto a los índices i y k . En efecto, notando que $(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})$ misma y que cualquier matriz se puede escribir como suma de dos, una simétrica y la otra no simétrica, $\frac{1}{2} L_{ik}$ adquiere la forma

$$\int f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\underline{u}_i = 0$$

$$\sum_i m_i \int \underline{u}_i f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\underline{u}_i = 0$$

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i \int (\underline{u}_i - \underline{v})^2 f_i^{(0)} \phi_i^{(1)} d\underline{u}_i = 0 \quad \dots (3.1v)$$

El método de resolución de la ecuación de Boltzmann por Chapman a primera aproximación obtiene el siguiente resultado Para $\phi_i^{(1)}$:

$$(4.1v) \dots \phi_i^{(1)} = -\frac{1}{T} \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{B}_{ik} \cdot \left[\left(\frac{m_i m_k}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \right] + \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \right\}$$

Se puede mostrar (ref. (V)) que para un sistema en equilibrio térmico local con velocidad uniforme, la función toma la forma:

$$(5.1v) \dots \phi_i^{(1)} = -\sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{B}_{ik} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{m_i m_k}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \right] + \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \right\} \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

que sustituida en (2.1v)

$$f_i^{(1)} = m_i \int (\underline{u}_i - \underline{v}) f_i^{(0)} \left[-\sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{B}_{ik} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{m_i m_k}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \right] + \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \right\} \right] d\underline{u}_i$$

$$\Rightarrow \int f_i^{(1)} = -\sum_{k=1}^{n-1} \int m_i (\underline{u}_i - \underline{v}) \mathcal{B}_{ik} f_i^{(0)} d\underline{u}_i \cdot \left\{ \left[\left(\frac{m_i m_k}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \right] + \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \right\}$$

$$= -\sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{2} \mathcal{L}_{ik} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{m_i m_k}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{u}_k)^2 \right) \right] + \left(\frac{1}{2} (\underline{u}_i - \underline{v})^2 \right) \right\} \quad \dots (6.1v)$$

Y (6.1v) es de la forma (1.iii) con $\frac{1}{2} \mathcal{L}_{ik} = \int m_i (\underline{u}_i - \underline{v}) \mathcal{B}_{ik} f_i^{(0)} d\underline{u}_i$, donde esta expresión para $\frac{1}{2} \mathcal{L}_{ik}$ facilita demostrar que sea simétrica con respecto a los índices i y k . En efecto, notando que \mathcal{B}_{ik} es una función de $(\underline{u}_i - \underline{v})$ misma y que cualquier matriz se puede escribir como la suma de dos, una simétrica y la otra no simétrica, la integral de $\frac{1}{2} \mathcal{L}_{ik}$ adquiere la forma

$$L_{12} = L_{21} U \quad \text{con} \quad L_{12} = \frac{1}{3} m_i \int (u_1 - u) \cdot \underline{Q}_{12} f_i^{(0)} d\underline{u}_1 \quad \dots (7.1v)$$

Entonces, de acuerdo al método de Enskog, \underline{Q}_{12} debe satisfacer una ecuación integrodiferencial parecida a (3ii.5), sólo - que ahora para un gas multicomponente en equilibrio térmico con velocidad uniforme. Tomando en cuenta esto

$$(8.1v) \dots L_{12} = -\frac{kT}{3} \sum_{ij} \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\underline{Q}_{12} + \underline{Q}_{21} - \underline{Q}_{12} - \underline{Q}_{21}) \cdot \underline{Q}_{12} g_{ij} W(\underline{k}_{ij} | \underline{k}'_{ij}; g_{ij}) d\underline{k}'_{ij} d\underline{u}_i d\underline{u}_j$$

donde W es una función que depende de la sección transversal de colisión de las moléculas y \underline{k}_{ij} es un vector unitario en la dirección de la velocidad relativa antes de la colisión. $W(\underline{k}_{ij} | \underline{k}'_{ij}; g_{ij})$ posee una propiedad importante, a saber (ref. (v)):

$$W(\underline{k}_{ij} | \underline{k}'_{ij}; g_{ij}) = W(\underline{k}'_{ij} | \underline{k}_{ij}; g_{ij}) \quad \dots (9.1v)$$

esto es, que es invariante ante una regresión en el tiempo o reversible en el tiempo y uno supone que las ecuaciones de movimiento satisfacen el principio de reversibilidad microscópica, por lo tanto

$$(10.1v) \dots L_{12} = \frac{kT}{3} \sum_{ij} \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\underline{Q}_{12} + \underline{Q}_{21} - \underline{Q}_{21} - \underline{Q}_{12}) \cdot (\underline{Q}_{12} + \underline{Q}_{21} - \underline{Q}_{21} - \underline{Q}_{12}) \times g_{ij} W(\underline{k}_{ij} | \underline{k}'_{ij}; g_{ij}) d\underline{k}'_{ij} d\underline{k}_{ij} d\underline{g}_{ij} d\underline{u}_{ij}$$

$$\Rightarrow L_{12} = L_{21} \quad \text{inmediatamente de (10.1v)}$$

Por lo tanto, la teoría cinética en primera aproximación verifica el postulado (1.iii) y con él las relaciones recíprocas de Onsager (10.1v).

Capítulo III.

Método modificado de los momentos

El año pasado (1980), B.C. Eu (ref. I) propuso un método para "resolver la ecuación de Boltzmann" que modifica el método de Grad (ref. (VI)). Este capítulo se refiere a este nuevo método, subrayando los puntos principales de la "filosofía" subyacente al método de Eu.

Antes de exponer el método de Eu es importante revisar en qué consiste el método de momentos para resolver la ecuación de Boltzmann.

A) Método tradicional de los momentos.

Dada una función de distribución $f(v)$, el n-ésimo momento de la función se define como

$$(A1) \dots \quad \langle v^n \rangle = \int dv \, v^n f(v) \quad n = 0, 1, \dots$$

Los tres primeros momentos son proporcionales a la densidad, velocidad promedio y temperatura de un gas.

La importancia de los momentos estriba en lo siguiente. Ya que la función de distribución es una medida microscópica y los momentos son promedios o medidas macroscópicas, entonces encontrar el valor de todos los momentos es equivalente a conocer la función f . Pasando por alto lo impráctico del método, ya que es imposible hacer cálculos infinitamente, permite que se calcule aproximadamente a f usando sólo un número limitado de momentos.

Si además la función f satisface una condición como lo es la ecuación de Boltzmann, entonces se puede transformar el pro-

blema y encontrar un conjunto de ecuaciones que deban satisfacer cada momento de f con respecto a \underline{y} . El conjunto de ecuaciones obtenidas multiplicando la ecuación de Boltzmann por \underline{y}^n y luego integrando sobre \underline{y} se llaman ecuaciones de evolución. — Las ecuaciones (1.3) del capítulo anterior son las correspondientes a los cinco primeros momentos de $f(\underline{x}, \underline{y}, t)$: ρ, u, θ .

Grad propuso desarrollar la función de distribución en serie tomando como base los tensores de Hermite (que son una generalización de los polinomios de Hermite y de la representación cartesiana de los polinomios de Sonine, (ref. (IV)):

$$f = f^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_n^{(n)}(\underline{x}, t) H_n^{(n)}(\hat{\underline{y}}) \quad \dots (A2)$$

donde $\hat{\underline{y}}$ es una velocidad sin dimensiones, $f^{(0)}$ la función de distribución en equilibrio local y $H_n^{(n)}(\hat{\underline{y}})$ esta definida por

$$H_n^{(n)}(\hat{\underline{y}}) = (-)^n e^{\frac{\hat{\underline{y}}^2}{2}} \nabla_n^{(n)} e^{-\frac{\hat{\underline{y}}^2}{2}} \quad \dots (A3)$$

con $\nabla_n^{(n)} = \frac{\partial}{\partial x_{n_1}} \frac{\partial}{\partial x_{n_2}} \dots \frac{\partial}{\partial x_{n_n}}$

O bien, se define una función \hat{f} sin dimensiones y el desarrollo de la función \hat{f} sería

$$\hat{f} = \hat{f}^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_n^{(n)}(\underline{x}, t) H_n^{(n)}(\hat{\underline{y}}) \quad \dots (A2')$$

Entonces $a_n^{(n)}$ son los coeficientes de hermite de orden n ,

o sea

$$a_n^{(n)} = \int d\hat{\underline{y}} \hat{f} H_n^{(n)} \quad \dots (A4)$$

cuya ecuación de evolución se encuentra (ref. (VI)) que es

$$\begin{aligned}
& \frac{da^{(n)}}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x_i} a_i^{(n)} + \frac{n}{kT} \frac{d(kT)}{dt} a^{(n)} \\
& + (kT)^{1/2} \frac{\partial a_i^{(n+1)}}{\partial x_i} + (kT)^{1/2} a^{(n+1)} \frac{\partial \ln [f(kT)^{3/2}]}{\partial x_i} \\
& + (kT)^{1/2} \frac{\partial a^{(n+1)}}{\partial x} + \left[(kT)^{1/2} \frac{du}{dt} + (kT)^{1/2} \frac{\partial \ln [f(kT)^{3/2}]}{\partial x} \right] a^{(n+1)} \dots (A5) \\
& + (kT)^{1/2} \frac{\partial (kT)}{\partial x_i} a_i^{(n-1)} + \left[(kT)^{1/2} \frac{d(kT)}{dt} \delta + \frac{\partial u}{\partial x} \right] a^{(n-1)} \\
& + (kT)^{1/2} \frac{\partial (kT)}{\partial x} \delta a^{(n-1)} = J^{(n)}
\end{aligned}$$

donde el operador $\frac{\partial}{\partial x}$ es una notación que significa, por ejemplo,

$$\frac{\partial a^{(n)}}{\partial x} = \frac{\partial a_{11}^{(n)}}{\partial x_1} + \frac{\partial a_{12}^{(n)}}{\partial x_1} + \frac{\partial a_{13}^{(n)}}{\partial x_1}$$

y el término de colisión $J^{(n)}$ es

$$J^{(n)} = J_b^{(n)} = \frac{1}{\Omega} \int d\hat{g}_1 d\hat{g}_2 f(\hat{g}_1) f(\hat{g}_2) I_b^{(n)} \dots (A6)$$

entonces, usando el desarrollo (A2') en (A6), se obtiene que

$$J_b^{(n)} = \frac{1}{\Omega} \sum_{r,s=0}^{\infty} \beta_{r,s}^{(nrs)} a_i^{(r)} a_j^{(s)} \dots (A7)$$

donde $\beta_{r,s}^{(nrs)}$ son tensores de orden $n+r+s$ y dependen de la temperatura una vez conocida la fuerza de interacción entre moléculas.

Las ecuaciones (A5) y (A7) forman el conjunto infinito de ecuaciones diferenciales para determinar los coeficientes $a^{(n)}$. Sin embargo es un sistema que no se puede resolver iteradamente, porque la n -ésima ecuación contiene coeficientes de Hermite de orden $(n+1)$ y el término de colisión contiene coeficientes de todo orden. Aunque en el último caso, se puede mostrar (ref.(VI)); que para la interacción molecular de tipo maxwelliano (molecu-

las maxwellianas), $\int_{-1}^{+1} \dots$ sólo es diferente de cero para $r + s = n$.

La proposición de Grad es que para resolver el sistema (A5) se aproxima la función de distribución cortando la serie (A2) y eliminando los términos que tienen coeficientes de mayor orden que el del coeficiente por calcular. O sea, si f se desarrolla solo por los n primeros términos, entonces

$$f = f^{(0)} \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} a^{(k)} H_k^{(k)} \quad \dots (A8)$$

donde $a^{(k)}$ satisfacen ecuaciones de la forma (A5), pero sin los términos

$$(RT)^k \frac{\partial a_i^{(k+1)}}{\partial x_i} + (RT)^k a_i^{(k+1)} \frac{\partial \log [f^{(RT)^{k+1}}]}{\partial x_i}$$

y $\dots (A9)$

$$f^{(k)} = \int_{-1}^{+1} \sum_{v,s=0}^n \beta^{(k+r+s)} a^{(v)} a^{(s)}$$

Para la tercera aproximación de f (con $n=3$ en la ecuación (A8)) no se usan veinte momentos, como debería ser, sino que el tensor $H_{ijk}^{(3)}$ es contraído a $H_{ij}^{(3)}$, que reduce el número de momentos a trece.

La función f , con esta aproximación, es

$$f = f^{(0)} \left[1 + \frac{1}{2} a_{ij}^{(2)} H_{ij}^{(2)} + \frac{1}{10} a_i^{(4)} H_i^{(4)} \right] \quad (a^{(0)} = 1, a^{(1)} = 0)$$

donde $a_{ij}^{(2)}$ y $a_i^{(4)}$ se determinan por 12 ecuaciones diferenciales, que se obtuvieron a través de la ecuación de Boltzmann.

B) Método modificado de Zu.

Este método que resulta de modificar ligeramente el método de Grad está basado en considerar no sólo las variables conservadas como variables de estado sino además incluir variables rápidas como son los flujos y momentos de orden superior.

Las siguientes suposiciones se hacen en el "nuevo método".
Primero, aceptar que la expresión de la 2ª ley a través del teorema H de Boltzmann es válida y segundo, que f sea una función de las variables \underline{g} , T y de los momentos.

En resumen, ambas suposiciones pretenden ser la base de una teoría que quiere responder a fenómenos que suceden fuera del equilibrio, sin importar qué tan lejos.

1) Forma exponencial de $f(\underline{g}, \underline{v}, t)$.

Si la función de distribución en el equilibrio, la maxwelliana, es de forma exponencial, entonces es plausible pensar que la función fuera de equilibrio tenga la misma forma, pero conteniendo ahora términos que se refieren a efectos fuera del equilibrio. Es decir, suponemos que

$$h_i = \exp\{-\beta(H_i + H_i^{(0)} - \mathcal{A}_i)\} \quad \dots (1.1)$$

donde el subíndice i se refiere a la i -ésima componente del gas; H_i denota el efecto cuando el sistema se encuentra en equilibrio, $H_i^{(0)}$ cuando el sistema está fuera del equilibrio y $e^{\beta \mathcal{A}_i}$ es la constante de normalización. Como antes, si

$$H_i = \frac{1}{2} m_i (\underline{g}_i - \underline{v})^2 \quad \dots (1.2)$$

entonces con $H_i^{(0)} = 0$,

$$f_i^{(0)} = e^{-\beta(H_i - \mathcal{A}_i)} \quad \dots (1.3)$$

es la maxwelliana local.

La expresión exponencial implícitamente se apoya en la hipótesis de equilibrio local "generalizada". Es decir, que no

basta con que la función fuera de equilibrio tenga la misma forma funcional que en el equilibrio, sino que además el término agregado en la función y que tiene que ver con los efectos fuera del equilibrio es de forma exponencial. Es obvio, por construcción, que $H_i^{(0)}$ debe anularse en equilibrio local.

La tarea consiste en determinar la forma de $H_i^{(0)}$. Sin embargo, aunque Eu propone una forma para $H_i^{(0)}$ (ver ecuación ii.10), lo único que hace es transformar la ecuación de Boltzmann en una ecuación, tal vez más complicada (ver ecuación ii.19), donde las nuevas variables $X_i^{(0)}$ deben determinarse. Pero, como veremos en el transcurso del capítulo, el método propuesto no intenta de ninguna manera resolver la ecuación integrodiferencial anterior para $X_i^{(0)}$ sino que basándose en argumentos fenomenológicos, que nada tienen que ver con la ecuación de Boltzmann, encuentra una ecuación diferencial parcial (también muy complicada), (ver la ecuación ii.16), que deben satisfacer $X_i^{(0)}$.

Este método entonces intenta aprovechar los momentos de f para que no se tenga que resolver la ecuación de Boltzmann, sino por el contrario, las ecuaciones de evolución correspondientes. Se sabe (ref. (XIII)), que conocer todos los momentos de la función de distribución es equivalente a conocer la función misma.

En el caso del método de Grad, este aproxima la función por los trece primeros momentos, ya que la tercera aproximación se simplificaba aun más en los cálculos (ref. (IV)). Sin embargo, el caso del método de Eu es un poco distinto, en él se escogen los trece primeros momentos sólo por compararse con el método de Grad, pero bien pudieron escogerse más momentos y agregar las ecuaciones de evolución necesarias al conjunto de e-

cuaciones por resolver.

Ecuaciones de evolución:

Las ecuaciones de evolución para los momentos considerados y la ecuación diferencial parcial para $X_i^{(n)}$, que encontraremos más adelante, son el conjunto de ecuaciones necesarias que se deben resolver para calcular las propiedades del gas, de acuerdo al método de Eu.

Considérese entonces que se trabaja con los trece primeros momentos como variables de estado de f : n , densidad; T , temperatura; $\bar{\Pi}_i$, tensor de esfuerzos simétrico sin traza; \bar{Q}_i , flujo de calor y \bar{j}_i , el flujo de masa. De esta manera tenemos que para un sistema multicomponente:

$$(1.4) \dots \quad \int f(x, t) = \sum_i n_i m_i = \sum_i \int d\mu_i m_i \bar{j}_i(x, \mu_i, t)$$

$$(1.5) \dots \quad \int \bar{\Pi} = \frac{1}{2} n k T \quad , \quad \int \bar{\Pi} = \sum_i \int d\mu_i \frac{1}{2} m_i (\mu_i - \bar{x})^2 \bar{j}_i$$

$$(1.6) \dots \quad \bar{\Pi}_i = \int d\mu_i m_i [(\mu_i - \bar{x})(\mu_i - \bar{x})]^{(2)} \bar{j}_i$$

donde $[\bar{A}]^{(2)}$ significa la parte simétrica sin traza del tensor \bar{A}

$$(1.7) \dots \quad \bar{j}_i = \int d\mu_i m_i (\mu_i - \bar{x}) \bar{j}_i$$

y por último,

$$(1.8) \dots \quad \bar{Q}_i = \bar{Q}_i - \frac{1}{2} \frac{kT}{m_i} \bar{j}_i$$

con
$$\bar{Q}_i = \int d\mu_i \frac{1}{2} m_i (\mu_i - \bar{x})(\mu_i - \bar{x})^2 \bar{j}_i$$

Antes de encontrar las ecuaciones de evolución para los momentos (1.6-8) se hace notar que

$$z_i^{(0)} = -\nabla \cdot \psi_i^{(0)} - \pi_i \nabla \cdot \mathbf{v} - 2[\pi_i \cdot \nabla \mathbf{v}]^{(0)} - 2\pi_i [\nabla \mathbf{v}]^{(0)} + \frac{2}{3} \sum_j [\pi_j \cdot \nabla \pi_i]^{(0)} + \frac{2}{3} \sum_j [\pi_j \cdot \nabla \pi_j]^{(0)}$$

$$z_i^{(1)} = -\nabla \cdot \psi_i^{(1)} - Q_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho_i \nabla \cdot \rho \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) - Q_i \cdot \nabla \mathbf{v} - \psi_i^{(1)} \cdot \nabla \mathbf{v} + \frac{2}{3} \sum_j [\nabla \cdot (\rho_i \cdot \rho_j) + \rho_i \cdot \nabla \rho_j + \rho_j \cdot \nabla \rho_i + \rho_j \cdot \nabla \rho_j] - \frac{2}{3} \sum_j \rho_j \cdot \nabla \rho_j$$

$$z_i^{(2)} = -\nabla \cdot (\rho_i \cdot \mathbf{e}_i \cdot \rho) - \rho_i \cdot \nabla \rho_i - \rho_i \cdot \nabla \rho - \rho_i \cdot \nabla \rho$$

$$\psi_i^{(0)} = \int d\mathbf{u}_i \rho_i \delta_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)}$$

$$\psi_i^{(1)} = \int d\mathbf{u}_i \rho_i \delta_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})$$

$$\psi_i^{(2)} = \int d\mathbf{u}_i \rho_i \delta_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})^2 (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})$$

con $e_i = \frac{\rho_i}{\rho}$, la concentración de la i -ésima componente del gas y \underline{U} , un tensor unitario.

Tabla I : Definición de $z_i^{(k)}$, con $k=1,2,3$ y los momentos de orden superior $\psi_i^{(1)}$, $\psi_i^{(2)}$ y $\psi_i^{(3)}$.

ii) Consecuencias.

En el capítulo anterior se mostró que la producción de entropía era semipositiva definida sin importar la forma funcional de la función de distribución (ver la ecuación (3.11) del capítulo II), o sea que

$$\sigma \geq 0 \quad \dots (11.1)$$

Aquí mostraremos que la forma exponencial de f_i propuesta es compatible con la segunda ley sin importar el signo de $H_i^{(1)}$. En efecto, sea

$$\sigma = -k \sum_{ij} \int d\mathbf{q}_i \log f_i \ell_{ij}(t_i, t_j) \quad \dots (11.2)$$

dónde σ es definida así para que la ecuación de balance de la entropía se satisfaga. Es decir que

$$\int \frac{d\mathbf{s}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma \quad \dots (11.3)$$

Entonces, usamos (1.1) en (11.2):

$$\sigma = -k \sum_{ij} \int d\mathbf{q}_i [-\rho(H_i + H_j^{(1)} - \mu_i)] \ell_{ij}(t_i, t_j)$$

pero

$$\sum_{ij} \int d\mathbf{q}_i (H_i - \mu_i) \ell_{ij}(t_i, t_j) = 0$$

ya que H_i y μ_i son invariantes colisionales. Entonces

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ij} \int d\mathbf{q}_i H_i^{(1)} \ell_{ij} (e^{-\rho(H_i + H_j^{(1)} - \mu_i)}, e^{-\rho(H_i + H_j^{(1)} - \mu_i)})$$

luego

$$f_i^{(1)} f_j^{(1)} - f_i f_j = \int \int e^{-\rho H_i^{(1)}} - \int \int e^{-\rho H_i} = \int \int [e^{-\rho H_i^{(1)}} - e^{-\rho H_i}]$$

con

$$H_i^{(1)} = H_i^{(1)} + H_j^{(1)}$$

$$f_i^{(1)} = f_i^{(1)} f_j^{(1)}$$

entonces

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ij} \int d\mathbf{q}_i H_i^{(1)} \int d\mathbf{q}_j \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{o} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}' \int d\mathbf{v}'' \int d\mathbf{v}''' \ell_{ij} [e^{-\rho H_i^{(1)}} - e^{-\rho H_i}] \quad \dots (11.4)$$

y cambiando de índices ($i \leftrightarrow j$)

$$(11.5) \dots \sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{u}_i H_{ij}^{(1)} \int d\mathbf{u}_j \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\omega \omega \int_0^{\infty} d\omega' \omega' \int_0^{\infty} d\omega'' \omega'' g_{ij} f_i^{(1)} f_j^{(1)} [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}]$$

sumando (11.4) con (11.5) y usando la simetría de $H_{ij}^{(1)}$ y g_{ij} tenemos

$$(11.6) \dots \sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint d\mathbf{u}_i d\mathbf{u}_j H_{ij}^{(1)} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\omega \omega \int_0^{\infty} d\omega' \omega' g_{ij} f_i^{(1)} f_j^{(1)} [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}]$$

que se puede escribir

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}_{ij} f_i^{(1)} f_j^{(1)} H_{ij}^{(1)} [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}] \dots (11.7)$$

intercambiando, ahora, $\mathbf{u}_i \leftrightarrow \mathbf{u}_j$, obtenemos

$$(11.8) \dots \sigma = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}_{ij} H_{ij}^{(1)\omega} f_i^{(1)} f_j^{(1)} [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}_{ij} f_i^{(1)} f_j^{(1)} H_{ij}^{(1)} [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}]$$

ya que $d\mathbf{r}_{ij} = d\mathbf{r}_{ji}$ y $f_i^{(1)} f_j^{(1)} = f_j^{(1)} f_i^{(1)}$. Sumando (11.7-8) tenemos

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}_{ij} [H_{ij}^{(1)\omega} - H_{ij}^{(1)\omega'}] [e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega}} - e^{-\beta H_{ij}^{(1)\omega'}}] f_i^{(1)} f_j^{(1)} \dots (11.9)$$

entonces $\sigma \geq 0$, sin importar el signo de $H_{ij}^{(1)}$, como se esperaba.

La producción de entropía se anula si

$$H_{ij}^{(1)\omega} = H_{ij}^{(1)\omega'}$$

ó

$$H_i^{(1)\omega} - H_i^{(1)\omega'} = H_j^{(1)\omega} - H_j^{(1)\omega'}$$

que se satisface sólo si $H_i^{(1)\omega} = H_i^{(1)\omega'}$, o sea si se desarrolla

$$H_i^{(1)} = \sum_{\alpha} X_i^{\alpha} \circ h_i^{(\alpha)} \dots (11.10)$$

con X_i^{α} constantes y $h_i^{(\alpha)}$ el tensor de hermite.

entonces $X_i^{\alpha} \{ h_i^{(\alpha)\omega} - h_i^{(\alpha)\omega'} \} = 0$

implica que $\nabla = 0$ y por lo tanto, el sistema esta en equilibrio sólo si

$$\chi_i^{(0)} = 0 \quad \text{para toda } i \quad \dots (11.11)$$

El desarrollo (11.10) no pierde generalidad en el análisis y es un poco diferente al desarrollo que se hace en el método de Grad. Mientras que Grad desarrolla la función de distribución en términos de $h_i^{(0)}$, aquí se desarrolla sólo el término que tiene que ver con el efecto fuera de equilibrio y no es claro que sea una solución de la ecuación de Boltzmann.

La función de entropía definida por

$$S = -k \sum_i \int d\mathbf{q}_i h_i (\ln h_i - 1)$$

se transforma en

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i \langle [-\rho(N_i + N_i^{(0)} - \mu_i) - 1] \rangle = k \sum_i \langle \rho(N_i + N_i^{(0)} - \mu_i) + 1 \rangle \\ &= \frac{1}{T} \sum_i \langle H_i \rangle + k \sum_i \langle 1 \rangle - \frac{1}{T} \sum_i \langle \mu_i \rangle + \frac{1}{T} \sum_i \langle H_i^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

luego $S = S_0 + k n T - \sum_i g_i \mu_i + \sum_i \chi_i^{(0)} \phi_i^{(0)} \quad \dots (11.12)$

con

$$\phi_i^{(0)} = \int d\mathbf{q}_i h_i h_i^{(0)}$$

y a (11.12) la podríamos llamar la ecuación "generalizada" de Euler como en termodinámica clásica.

Estamos suponiendo, por otro lado, que s es una función de las variables conservables ($\mathcal{E}, \mathcal{J}^i, \mathcal{C}_i$) y de los momentos ($\phi_i^{(0)}$), ya que así depende f . Entonces,

$$(11.13) \dots ds = \frac{\partial s}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \sum_i \frac{\partial s}{\partial \mathcal{J}^i} d\mathcal{J}^i + \sum_i \frac{\partial s}{\partial \mathcal{C}_i} d\mathcal{C}_i + \sum_i \frac{\partial s}{\partial \phi_i^{(0)}} d\phi_i^{(0)}$$

luego, de (11.12), formalmente se puede escribir:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = T^{-1}, \quad \frac{\partial z}{\partial p} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial z}{\partial e_i} = -\frac{\hat{\mu}_i}{T}, \quad \frac{\partial z}{\partial \phi_i^{(u)}} = \frac{\lambda_i^{(u)}}{T}$$

con $p = nkT$ (gas ideal), $e_i = \frac{f_i}{j}$, $\lambda_i^{(u)} = \frac{\lambda_i^{(u)}}{j}$

se sigue entonces de (ii.12) y (ii.13), que se debe cumplir

$$\sum dT^{-1} + j^{-1} d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_i e_i d\left(\frac{\hat{\mu}_i}{T}\right) + \sum_{ii} \phi_i^{(u)} \odot d\left(\frac{\lambda_i^{(u)}}{T}\right) = 0 \dots (ii.14)$$

una ecuación "generalizada" de Gibbs-Duhew, que relaciona las variables intensivas.

Por otro lado, el miembro derecho de la ecuacion de balance (ii.3) se puede escribir así (ver apéndice II)

$$(ii.15) \dots -T \nabla \cdot \underline{j}_z + T \sigma = j \frac{dF}{dt} + p j \frac{dS^{-1}}{dt} - j \sum_i \hat{\mu}_i \frac{de_i}{dt} + \sum_{ii} \lambda_i^{(u)} \odot \frac{d\phi_i^{(u)}}{dt} - \sum_{ii} \left\{ T \nabla \cdot [r^{-1} \lambda_i^{(u)} \odot \psi_i^{(u)}] + \lambda_i^{(u)} \odot z_i^{(u)} + \phi_i^{(u)} \odot z_i^{(u)} \right\}$$

con $z_i^{(u)} = -\nabla \psi_i^{(u)}$, $z_i^{(u)} = -\nabla \log T$, $z_i^{(u)} = -\nabla \hat{\mu}_i$ si $i = 1, 2, 3$.

Por lo tanto si la ecuación de balance se debe cumplir, entonces, de (ii.13) y (ii.15) se obtiene una ecuación diferencial parcial para las variables $\lambda_i^{(u)}$, a saber:

$$(ii.16) \dots T \nabla \cdot [r^{-1} \lambda_i^{(u)} \odot \psi_i^{(u)}] + \lambda_i^{(u)} \odot z_i^{(u)} + \phi_i^{(u)} \odot z_i^{(u)} = 0$$

Entonces de (ii.13), obtenemos la ecuación generalizada de Gibbs:

$$(ii.17) \dots T \frac{dz}{dt} = \frac{dF}{dt} + p \frac{dS^{-1}}{dt} - \sum_i \hat{\mu}_i \frac{de_i}{dt} + \sum_{ii} \lambda_i^{(u)} \odot \frac{d\phi_i^{(u)}}{dt}$$

La ecuación (ii.17) involucra tres términos que, como antes (ref. (V)), tienen que ver con variables conservables. Es

decir que los tres primeros términos expresan el equilibrio local del sistema. Sin embargo, con el cuarto término, se expresa un efecto que involucra a los momentos de orden superior o variables rápidas. Este término se anularía por dos razones: cuando el sistema esta en equilibrio ($\dot{v}=0$) $\chi_i^{(4)} = 0$ y cuando el proceso que se realice se haga de tal modo que no haya cambio en los flujos, o sea que el proceso sea estacionario.

En resumen el método de Eu consiste en proponer un conjunto de ecuaciones de evolución para los momentos y la ecuación diferencial parcial no lineal para $\chi_i^{(4)}$. Para resolver las ecuaciones de evolución aún en el estado estacionario (ver capítulo IV) es necesario que se resuelva, aunque aproximadamente, la ecuación (ii.16) para $\chi_i^{(4)}$ en términos de los momentos de orden superior. De esta manera, es claro que los momentos no se pueden calcular directamente conociendo $\chi_i^{(4)}$ a través de (ii.16) ya que, como adelantamos en la sección anterior, la ecuación (ii.16) no es equivalente a la ecuación de Boltzmann. Para negar la última afirmación recordemos que la ecuación de Boltzmann es una ecuación cinética, o sea microscópica, y la ecuación (ii.16) es una condición fenomenológica que se usa para obtener una ecuación "generalizada" de Gibbs.

Veamos, sólo formalmente, que condición debe cumplir $\chi_i^{(4)}$ para que la función propuesta por Eu sea una solución de la ecuación de Boltzmann.

Sea

$$f_i = f_i^{(0)} e^{-\beta \sum_j \chi_j^{(4)} \phi_j^{(4)}} \dots (ii.18)$$

que, si es solución de la ecuación de Boltzmann, debe satisfacer

la siguiente relación

$$(11.19) \dots \frac{d f_i}{dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} + u_i \cdot \nabla f_i = \sum_j \int d u_j \int d b_j \int d o_j \int d s_j \int d p_j [f_i f_j - f_i f_j]$$

entonces

$$(11.19a) \dots \frac{d f_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ f_i e^{-\beta \sum_j x_j^{(a)} b_j^{(a)}} \right\} = \frac{d f_i}{dt} e^{-\beta \sum_j x_j^{(a)} b_j^{(a)}} - \left(\beta \sum_j \frac{d x_j^{(a)}}{dt} o_j^{(a)} \right) e^{-\beta \sum_j x_j^{(a)} b_j^{(a)}}$$

$$(11.19b) \dots \sum_j e_{ij}(f_i, f_j) = \sum_j \int d u_j \int d b_j \int d o_j \int d s_j \int d p_j [f_i f_j] e^{-\beta \sum_j x_j^{(a)} b_j^{(a)}} - e^{-\beta \sum_j x_j^{(a)} b_j^{(a)}}$$

por lo tanto, igualando las ecuaciones (a) y (b), obtendremos la ecuacion integrodiferencial para $X_i^{(a)}$.

Por lo tanto podemos afirmar que la teoría de En no resuelve la ecuación de Boltzmann, y por lo tanto no es una teoría cinética sino una fenomenológica, aunque inspirada en la teoría cinética.

Capítulo IV.

Aplicaciones.

En el capítulo usaremos el método de Ku para calcular el coeficiente de transporte que se refiere a la viscosidad cortante. Si bien el método permite generalizar el coeficiente de viscosidad en términos de $|\nabla\psi|$, no deduce una "ley de fricción de Newton generalizada", ya que $\eta = \int d\mu \cdot \omega(\mu, \sigma, \mu, \sigma)$ no se puede calcular. El coeficiente de transporte calculado es importante para la hidrodinámica generalizada.

Coefficiente de viscosidad:

Supongamos que el sistema en cuestión está compuesto de una sola componente por simplicidad y que además no hay conducción de calor en el sistema, aunque, como el sistema es viscoso, un calentamiento debido a la viscosidad puede generar una corriente local de calor.

Entonces la ecuación importante de evolución es la que se refiere al tensor de esfuerzos sin traza $\bar{\Pi}$:

$$\frac{d\bar{\Pi}}{dt} = \bar{\Pi}^{(0)} + (\bar{\Lambda}^{(0)} - \bar{\Lambda}^{(0)}) \quad \dots (1.0)$$

donde $\bar{\Pi}^{(0)} = -\nabla \cdot \psi^{(0)} - \pi(\nabla \cdot \psi) - 2[\bar{\pi} \cdot \nabla \psi]^{(0)} - 2\rho[\nabla \psi]^{(0)}$ y

$$\bar{\Lambda}^{(0)} - \bar{\Lambda}^{(0)} = \int d\mu \cdot \omega(\mu, \sigma, \mu, \sigma) e(\mu, \sigma) = \int d\mu \cdot \bar{\pi}^{(0)} \bar{\pi}^{(0)} [e^{-\mu} - e^{-\sigma}] h_i^{(0)}$$

ó

$$\frac{d\bar{\Pi}}{dt} = \bar{\Pi}^{(0)} - \rho[\nabla \psi]^{(0)} + [\bar{\Lambda}^{(0)} - \bar{\Lambda}^{(0)}] \quad \dots (1.1)$$

donde $\bar{\Pi}^{(0)} = -\nabla \cdot \psi^{(0)} - \pi(\nabla \cdot \psi) - 2[\bar{\pi} \cdot \nabla \psi]^{(0)}$

En general la ecuación (1.1) es una función de $\bar{\pi}$, entonces podemos escribir

$$\bar{z}^{(0)} + (\bar{\Lambda}^{(0)} - \bar{\Lambda}^{(1)}) = g(\bar{\pi})$$

donde

$$\bar{z}^{(0)} = \hat{z}^{(0)} - p[\nabla \psi]^{(0)}$$

Ahora bien, B.C. En muestra (ver ref. 1) que a primera aproximación,

$$\psi_{\bar{z}}^{(1,0)} = \langle (u \cdot v) k^{(0)} \rangle_0 + \langle (u \cdot v) k^{(0)} k^{(0)} \rangle_0 \cdot \chi^{(0)} \quad \dots (1.2)$$

es decir que $\psi_{\bar{z}}^{(0)}$ es proporcional a $\chi^{(0)}$, quien a su vez (ver ref. 1), en el orden más bajo es,

$$\chi^{(0)} = -\eta \cdot \bar{\pi} + O(\bar{\pi}^2)$$

o sea que, $\chi^{(0)}$ es proporcional a $\bar{\pi}$, si $\bar{\pi}$ es pequeña. Entonces la expresión para $\hat{z}^{(0)}$ contiene términos, que son productos de $\bar{\pi}$ con gradientes termodinámicos, es decir que $\hat{z}^{(0)}$ es no lineal en $\bar{\pi}$ - a través de $\hat{z}^{(0)}$, porque $-p[\nabla \psi]^{(0)}$ no contiene a $\bar{\pi}$.

El proceso que se considera es un proceso estacionario, donde no hay flujo de calor, por lo tanto

$$\frac{d\bar{I}}{dt} = 0 \quad \text{y} \quad \psi^{(0)} \equiv 0 \quad \dots (1.3)$$

con lo que se obtiene, de (1.0)

$$\bar{z}^{(0)} + (\bar{\Lambda}^{(0)} - \bar{\Lambda}^{(1)}) = 0 \quad \dots (1.4)$$

y, de la solución por el método perturbativo para $\chi^{(0)}$ en el orden más bajo (ver ref. 1),

$$\chi_{\bar{z}}^{(0)}: \hat{z}^{(0)} - \bar{\pi} : \nabla \psi = 0 \quad \dots (1.5)$$

$$\chi_{\frac{z}{2}}^{(1)} = (\bar{\pi} : \Psi \Psi) (\bar{\pi} : \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)})^{-1} \bar{\pi} \quad \dots (1.6)$$

Pero como sólo se considera un proceso lineal en $\bar{\pi}$, $\chi^{(1)}$ puede aproximarse por $-2p[\Psi \Psi]^{(0)}$ y (1.6) se escribe

$$\chi_{\frac{z}{2}}^{(1)} = (\bar{\pi} : \Psi \Psi) (\bar{\pi} : [\Psi \Psi]^{(0)})^{-1} (-2p \bar{\pi})$$

que implica

$$\chi_{\frac{z}{2}}^{(1)} = - \frac{\bar{\pi}}{2p} \quad \dots (1.7)$$

ya que

$$\bar{\pi} : \chi_{\frac{z}{2}} = \bar{\pi} : \chi_{\frac{z}{2}} = 0$$

La ecuación que se ha de resolver es la (1.4). Si a esta la multiplicamos por $\beta \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)}$ obtendremos

$$\beta \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)} : \chi_{\frac{z}{2}}^{(1)} = -\beta \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)} : (\bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(0)} - \bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(1)}) \quad \dots (1.8)$$

y en el apéndice II, ecuación 5, se muestra que

$$(1.9) \quad \dots \quad \beta \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)} : (\bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(0)} - \bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(1)}) = \beta T \sigma = \frac{1}{4} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\infty} d\tau' \int_0^{\infty} d\tau'' \int_0^{\infty} d\tau''' \{ \dots \}$$

donde $x = y^* = \chi_{\frac{z}{2}}^{(0)} : (\bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(0)} + \bar{\chi}_{\frac{z}{2}}^{(1)})$ y la producción de entropía se puede escribir (ver ref. (II)) como

$$\frac{\sigma}{k} = n^2 d^2 \left(\frac{2kT}{\mu} \right)^{3/2} \kappa \text{ senh } \kappa \quad \dots (1.10)$$

donde n es la densidad de número, d el diámetro de las moléculas, μ , la masa reducida y

$$\kappa = \frac{1}{2} \left\{ \int dP_{11} (x-y)^2 \right\}^{1/2} \quad \dots (1.11)$$

Entonces, usando la aproximación de $\chi^{(1)}$ y (1.7) en (1.8) y

luego (1.9-10),

$$-\rho \frac{\pi}{2} [\nabla \xi]^{(1)} = n^2 d^2 \left(\frac{2kT}{A_1} \right)^{1/2} \kappa \operatorname{Senh} \kappa \quad \dots (1.12)$$

Aunque (1.12) no es una ecuación analítica, sino trascendente, para κ , que es una función de $\frac{\pi}{2}$, se puede resolver con la ayuda de (1.11). La ecuación (1.11), si se usa el valor de $\chi^{(1)} = -\frac{\pi}{2}$ y se siguen los métodos usuales de teoría cinética (ver ref. (III)), se conocerá completamente en términos de una integral que dependerá de la forma como interaccionen las moléculas, es decir

$$\kappa = \frac{1}{d} \int \frac{1}{\pi} \int [[v, v]^{(1)}; [v, v]^{(1)}]^2 \quad \dots (1.13)$$

$$\text{donde } [[v, v]^{(1)}; [v, v]^{(1)}] = \int d^3 v \left\{ [v, v]^{(1)2} + [v, v]^{(1)2} - [v, v]^{(1)} - [v, v]^{(1)} \right\}^2$$

y v es una velocidad peculiar sin dimensiones.

Todavía más, en la teoría de Chapman la viscosidad η es

$$\eta = 10kT \left\{ d^2 \left(\frac{2kT}{A_1} \right)^{1/2} [[v, v]^{(1)}; [v, v]^{(1)}] \right\}^{-1} \quad \dots (1.14)$$

y si se define (*) la viscosidad como la proporción entre $\frac{\pi}{2}$ y $[\nabla \xi]^{(1)}$, es decir,

$$\frac{\pi}{2} = -2\eta(\omega) [\nabla \xi]^{(1)} \quad \dots (1.15)$$

donde ahora $\eta = \eta(\omega)$ es una función de $\omega = \frac{1}{2} [[v, v]^{(1)}]$.

(*) Nota: nótese que en la teoría actual no se obtiene la ley de fricción de Newton, o sea $\frac{\pi}{2} \propto [\nabla \xi]^{(1)}$, sino que se define una viscosidad generalizada.

Finalmente, manipulando (1.13-14-15) y usándolas en (1.12) se obtiene

$$\eta(\omega) = \eta_0 \frac{\text{Sh}(\tau \omega)}{\tau \omega} \quad \dots (1.16)$$

$$\text{donde } \tau = \frac{1}{\mu} \left\{ 2 \eta_0 \left(\frac{M_0 k T}{2} \right)^{1/2} \right\}^{1/2}$$

Si en vez de usar directamente las aproximaciones para $Z^{(0)}$ y $X^{(0)}$, usáramos (1.6), entonces en lugar de escribir μ en la ecuación (1.13) se escribiría $\mu^2(\eta, \omega)$. Con esto se obtendría,

$$\eta(\omega) = \eta_0 \mu^2(\eta, \omega) \frac{\text{Sh}(\tau \omega')}{\tau \omega'} \quad \dots (1.17)$$

con $\omega' = \frac{1}{2} \omega$

$\eta(\omega)$ es una viscosidad generalizada que depende de la magnitud del gradiente de la velocidad del fluido y la ecuación hidrodinámica correspondiente generaliza la ecuación de Navier y Stokes.

El resultado no nos sorprende, ya que el método de Eu, en el fondo, intenta extender la termodinámica lineal desde que supone la dependencia de f en los momentos de orden superior.

El método de Eu aprovecha los resultados obtenidos para los coeficientes de transporte, que usa como definiciones para extender la dependencia de los mismos a través de los gradientes termodinámicos. Es decir que una teoría no lineal se puede obtener con este método, pero como extensión de las teorías lineales. El experimento es el único que puede decidir si la extensión a lo no lineal es correcta.

Capítulo V.

Conclusiones.

El método modificado de Eu no resuelve la ecuación de Boltzmann, pero sí se inspira en ella para obtener un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas generalizadas. En efecto, que la ecuación integrodiferencial de $X_i^{(n)}$ no es equivalente a la ecuación diferencial parcial (11.16) es evidente. Por esto, la teoría de Eu no modifica, en el sentido estricto, el método de Grad, quien sí resuelve la ecuación de Boltzmann. Debemos decir, entonces, que el método de Eu es fenomenológico.

La teoría extendida que se obtiene por el método de Eu está supeditada a los resultados de las teorías lineales. Como la teoría lineal de por sí, sólo es una primera aproximación a los fenómenos no lineales con un enfoque establecido por los métodos aproximativos de Grad, Enskog, etc. ¿qué pasaría con el método de Eu y sus resultados, si este enfoque no fuera el adecuado? Se vendría abajo.

Lo engorroso del método es el algebra que implica. Por ejemplo, en primera aproximación el método generaliza los resultados usuales para los coeficientes de transporte. Entonces, en principio, los resultados pueden generalizarse aun más si no se eliminaran los términos no lineales en π para procesos estacionarios, pero la ecuación algebraica por resolver es más complicada que antes. Y no digamos cuando $\frac{d\pi}{dt} \neq 0$, o sea procesos no estacionarios, se tendría que resolver una ecuación diferencial no lineal.

El método de Eu, como no resuelve la ecuación de Boltzmann,

no puede encontrar ecuaciones de Navier-Stokes o Burnett para las diferentes aproximaciones de la posible solución f . Lo más que puede hacer es generalizar al régimen no lineal en los coeficientes de transporte la ecuación de Navier-Stokes (ref. II). O cualquier otra ecuación que tenga coeficientes de transporte.

Las propiedades fenomenológicas no se justifican a través del método de Eu, como por ejemplo, las relaciones entre flujos y fuerzas o las relaciones de Onsager. En todo caso, el método intentaría mejorarlas o extenderlas como lo hizo con los coeficientes de transporte.

En resumen, el método "modificado" de los momentos es una teoría netamente fenomenológica que intenta extender los resultados conocidos al régimen no lineal, sin demostrar o justificar las leyes de fricción de Newton o la de Fourier, sino apoyándose en ellas.

Apéndice 1.

Ecuaciones de evolución de los momentos π_i , Q_i y I_i :

La ecuación de Boltzmann, en ausencia de fuerzas externas,

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + u_i \cdot \nabla f_i = \sum_j C_{ij}(f_i, f_j) \quad \dots (A1.0)$$

donde $\sum_j C_{ij}(f_i, f_j) = \sum_j \int d\mathbf{q}_j \int d\mathbf{p}_j \int d\mathbf{p}_0 \int d\mathbf{b} \int d\mathbf{b}' g_{ij}(f_i', f_j' - f_i, f_j)$

se puede escribir de la forma siguiente,

$$\frac{df_i}{dt} + (u_i - v) \cdot \nabla f_i = \sum_j C_{ij}(f_i, f_j) \quad \dots (A1.1)$$

habiendo sumado y restado a (A1.0) la cantidad $v \cdot \nabla f_i$ y definiendo $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla$, donde v es la velocidad macroscópica del sistema.

1) La ecuación de π_i

Aplicando la definición de $\pi_i = \int d\mathbf{q}_i m_i f_i [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)}$ tenemos que

$$(A1.2) \dots \frac{d\pi_i}{dt} = \int d\mathbf{q}_i m_i \frac{df_i}{dt} [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)} + \int d\mathbf{q}_i m_i f_i \frac{d}{dt} [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)}$$

ya que \mathbf{q} y t son independientes de u_i . Resolviendo cada integral obtenemos:

$$(A1.3) \dots \int d\mathbf{q}_i m_i [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)} \frac{df_i}{dt} = \int d\mathbf{q}_i m_i [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)} \left[\sum_j C_{ij} - (u_i - v) \cdot \nabla f_i \right] \\ = \sum_j \int d\mathbf{q}_j m_j [(u_j - v)(u_j - v)]^{(1)} C_{ij} - \int d\mathbf{q}_i m_i [(u_i - v)(u_i - v)]^{(1)} (u_i - v) \cdot \nabla f_i$$

habiendo usado (A1.1).

Entonces si definimos el término de colisión como $(\tilde{A}_{ij}^{(1)} - \tilde{A}_{ij}^{(1)'})$, sólo nos concentramos en el término

$$\int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i = \int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(2)} \nabla \cdot [f_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})] \\ + \int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot f_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \dots \text{(A1.4)}$$

ya que $\nabla \cdot (d\mathbf{y}) = \mathbf{v} \cdot \nabla d + d \nabla \cdot \mathbf{v}$, si d es una función escalar. Nuevamente, manipularemos el término

$$[(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} \nabla \cdot [f_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})] = \nabla \cdot \{ [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} f_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \} \\ - f_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} \quad \dots \text{(A1.5)}$$

y

$$(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} = [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} = -2[\mathbf{u}_i - \mathbf{v}(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla \mathbf{v}]^{(0)} \dots \text{(A1.6)}$$

por lo tanto, sustituyendo (A1.6) en (A1.5) y este en (A1.4), obtenemos:

$$\int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i = \nabla \cdot \Psi_i^{(0)} + \nabla \cdot \Psi_i^{(1)} + 2 \int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot f_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla \mathbf{v}]^{(0)}$$

donde $\Psi_i^{(0)} = \int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)}$. Además $\mathbf{m}_i \cdot f_i$ entran en el paréntesis $[]^{(0)}$ sin afectarlo, entonces:

$$\int d\mathbf{y}_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i = \nabla \cdot \Psi_i^{(0)} + \nabla \cdot \Psi_i^{(1)} + 2[\mathbf{m}_i \cdot f_i \cdot \nabla \mathbf{v}]^{(0)} \quad \dots \text{(A1.7)}$$

Así, la definición de Λ_{ij} y la ecuación (A1.7) nos resuelven la integral (A1.3), que es el término de (A1.2).

La ecuación (A1.3) queda así:

$$\int d\mathbf{y}_i \cdot \mathbf{m}_i \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})]^{(0)} \frac{d\mathbf{f}_i}{dt} = [\Lambda_{ij}^{(1)} - \Lambda_{ij}^{(0)}] - \nabla \cdot \Psi_i^{(0)} - \nabla \cdot \Psi_i^{(1)} - 2[\mathbf{m}_i \cdot f_i \cdot \nabla \mathbf{v}]^{(0)} \dots \text{(A1.8)}$$

Ahora, resolvemos el segundo término de (A1.2), y para ello necesitamos reescribir a

$$\frac{d}{dt} [(u_i \cdot v)(u_i \cdot v)]^{(1)} = \left[\frac{d}{dt} (u_i \cdot v)(u_i \cdot v) \right]^{(2)} = -2 \left[\frac{dv}{dt} (u_i \cdot v) \right]^{(2)}$$

pero $\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \nabla \cdot \underline{p}$, entonces

$$\frac{d}{dt} [(u_i \cdot v)(u_i \cdot v)]^{(1)} = \frac{2}{\gamma} [(u_i \cdot v) \nabla \cdot \underline{p}]^{(2)} \quad \dots (A1.9)$$

luego

$$\int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot \frac{d}{dt} [(u_i \cdot v)(u_i \cdot v)]^{(1)} = \frac{2}{\gamma} \left[\int d\underline{u}_i \cdot \nabla \cdot \underline{p} \right]^{(2)} \quad \dots (A1.10)$$

habiendo usado (A1.9). Finalmente, sustituyendo (A1.10) y (A1.8) en (A1.2) y la definición de $\underline{p} = \sum_i \underline{p}_i = \sum_i \underline{\pi}_i + \sum_i \nu_i \underline{u}_i$, tenemos que se obtiene la ecuación buscada, a saber:

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{\pi}_i}{dt} = & \sum_j (\underline{\pi}_{ij}^{(1)} - \underline{\pi}_{ij}^{(2)}) - \underline{\pi}_i \cdot \nabla \cdot \underline{v} - \nabla \cdot \underline{\psi}_i^{(1)} - 2[\underline{\pi}_i \cdot \nabla \underline{v}]^{(1)} - 2\nu_i [\nabla \underline{v}]^{(2)} \\ & + \frac{2}{\gamma} \sum_j [\underline{u}_j \cdot \nabla \cdot \underline{\pi}_j]^{(1)} + \frac{2}{\gamma} \sum_j [\underline{u}_j \cdot \nabla \nu_j]^{(2)} \quad \dots (A1.11) \end{aligned}$$

Q.E.D.

ii) Ecuación de evolución de \underline{h}_i :

Se define a

$$\underline{h}_i = \int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot \underline{h}_i(u_i \cdot v) \quad \dots (A1.12)$$

entonces, derivando (A1.12)

$$\frac{d\underline{h}_i}{dt} = \int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot \frac{d\underline{h}_i}{dt}(u_i \cdot v) + \int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot \underline{h}_i \frac{d}{dt}(u_i \cdot v) \quad , \text{ ya que } \underline{u}_i \text{ es indepen---}$$

diente de \underline{v} y t ; luego, usando la ecuación de Boltzmann (A1.1)

$$\frac{d\underline{h}_i}{dt} = \int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot (u_i \cdot v) \left\{ \sum_j \underline{c}_{ij} - (u_i \cdot v) \cdot \nabla \underline{h}_i \right\} - \frac{dv}{dt} \int d\underline{u}_i \cdot \underline{u}_i \cdot \underline{h}_i \quad \dots (A1.13)$$

Definamos ahora

$$\bar{\Lambda}_{ij}^{(2)} - \bar{\Lambda}_{ij}^{(1)} = \int d\mathbf{u}_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) w_i c_{ij} \quad (\text{AI.14})$$

entonces, (AI.13) se escribe

$$\frac{d\bar{\Lambda}_i}{dt} = \sum_j (\bar{\Lambda}_{ij}^{(2)} - \bar{\Lambda}_{ij}^{(1)}) + \frac{f_i}{f} \nabla \cdot \rho - \int d\mathbf{u}_i w_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i] \quad \dots (\text{AI.15})$$

donde $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{f} \nabla \cdot \rho$, $\int d\mathbf{u}_i w_i \mathbf{u}_i f_i = f_i$. Ahora, la integral se resuelve escribiendo

$$(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i = \nabla \cdot [(\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) f_i] + f_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla \mathbf{v} + f_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \nabla \cdot \mathbf{v}$$

y

$$\int d\mathbf{u}_i w_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}) \cdot \nabla f_i = \nabla \cdot \rho_i + f_i \cdot \nabla \mathbf{v} + f_i \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \dots (\text{AI.16})$$

por lo tanto, sustituyendo (AI.16) en (AI.15)

$$\frac{d\bar{\Lambda}_i}{dt} = \sum_j (\bar{\Lambda}_{ij}^{(2)} - \bar{\Lambda}_{ij}^{(1)}) + \epsilon_i \nabla \cdot \rho - \nabla \cdot \rho_i - f_i \cdot \nabla \mathbf{v} - f_i \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \dots (\text{AI.17})$$

donde $\epsilon_i = \frac{f_i}{f}$ es la concentración de la i -ésima componente y la ecuación queda demostrada.

iii) Ecuación de evolución de Q_i' :

Por definición $Q_i' = Q_i - \frac{\epsilon_i}{f} \frac{kT}{m_i} f_i$ y $Q_i = \int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i f_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{v})^2$,

entonces

$$\frac{dQ_i'}{dt} = \frac{dQ_i}{dt} - \frac{\epsilon_i}{f} \frac{kT}{m_i} f_i \frac{d\ln f}{dt} - \frac{\epsilon_i}{f} \frac{kT}{m_i} \frac{df_i}{dt} \quad \dots (\text{AI.18})$$

de donde sólo resta conocer $\frac{dQ_i}{dt}$, ya que la derivada de f_i es tá dada por (AI.17).

Usando la definición de Q_i ,

$$\frac{dQ_i}{dt} = \int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i (u_i - v)(u_i - v)^2 \frac{dv}{dt} + \int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i f_i \frac{d}{dt} [(u_i - v)(u_i - v)^2] \quad , \text{ entonces}$$

$$(A1.19) \dots \frac{dQ_i}{dt} = \sum_j \int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i (u_i - v)(u_i - v)^2 e_{ij} - \int d\mathbf{u}_i \frac{m_i}{2} (u_i - v) \dot{u}_i (u_i - v) \cdot \nabla f_i + \int d\mathbf{u}_i \frac{m_i}{2} f_i \frac{d}{dt} [(u_i - v)^2 (u_i - v)]$$

usando los mismos argumentos que antes.

La tercera integral de (A1.19) se resuelve reescribiendo su integrando

$$\frac{d}{dt} [(u_i - v)f(u_i - v)] = -(u_i - v)^2 \frac{dv}{dt} - 2(u_i - v)(u_i - v) \cdot \frac{dv}{dt} \quad \dots (A1.20)$$

o sea

$$\int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i f_i \frac{d}{dt} [(u_i - v)(u_i - v)^2] = -F_i \cdot v \frac{dv}{dt} - P_i \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{F_i}{j} \cdot \nabla_j P_i + \frac{P_i}{j} \cdot \nabla_j F_i \quad \dots (A1.21)$$

$$\text{donde } F_i, P_i = \int d\mathbf{u}_i m_i (u_i - v)^2 f_i$$

Ahora reescribiendo el integrando de la segunda integral de (A1.19),

$$(u_i - v)^2 (u_i - v)(u_i - v) \cdot \nabla f_i = (u_i - v)^2 f_i (u_i - v) \cdot \nabla v + \nabla \cdot [f_i (u_i - v)^2 (u_i - v)] + f_i (u_i - v) \dot{u}_i (u_i - v) \cdot \nabla v + 2 f_i (u_i - v) \cdot [u_i - v (u_i - v) \cdot \nabla v] \quad \dots (A1.22)$$

obtenemos que

$$\int d\mathbf{u}_i \frac{1}{2} m_i (u_i - v) \dot{u}_i (u_i - v) \cdot \nabla f_i = Q_i \cdot \nabla v + \nabla \cdot \mathbf{Y}_i^{(1)} + Q_i \cdot \nabla v + \mathbf{Y}_i^{(2)} \cdot \nabla v \quad \dots (A1.23)$$

$$\text{donde } \mathbf{Y}_i^{(1)} = \int d\mathbf{u}_i m_i f_i (u_i - v)(u_i - v)(u_i - v) \quad , y$$

$$\mathbf{Y}_i^{(2)} = \int d\mathbf{u}_i \frac{m_i}{2} f_i (u_i - v)^2 (u_i - v)(u_i - v)$$

entonces, sustituyendo (A1.21) y (A1.23) en (A1.19) obtiene

mos

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} = & \sum_j \int d\mathbf{x}_j \frac{1}{2} m_j (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{v})(\mathbf{u}_j - \mathbf{v})^2 \mathbf{e}_{ij} - Q_i \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \Psi_i^{(0)} - Q_i \cdot \nabla \mathbf{v} \\ & - \Psi_i^{(0)} : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{2} \nabla \cdot \mathbf{P} \cdot [\mathbf{P} : \mathbf{E} : \mathbf{U} + \mathbf{P}_i] \quad \dots \text{(A1.24)} \end{aligned}$$

donde \mathbf{U} es un tensor unitario. y sustituyendo (A1.24) y (A1.17) en (A1.16) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i'}{dt} = & \sum_j \int d\mathbf{x}_j \frac{m_j}{2} (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{v})(\mathbf{u}_j - \mathbf{v})^2 \mathbf{e}_{ij} - \frac{\epsilon}{2} \frac{kT}{m_i} (\tilde{\Lambda}_{ij}^{(0)} - \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)}) - Q_i \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \Psi_i^{(0)} - Q_i \cdot \nabla \mathbf{v} \\ & - \Psi_i^{(0)} : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{2} \nabla \cdot \mathbf{P} \cdot [\mathbf{P} : \mathbf{E} : \mathbf{U} + \mathbf{P}_i] - \frac{\epsilon}{2} \frac{kT}{m_i} [-\nabla \cdot (\mathbf{P} - \mathbf{c} : \mathbf{P}) - \mathbf{P} \cdot \nabla \mathbf{c} - \frac{1}{2} \nabla \mathbf{v} \\ & - \frac{1}{2} \mathbf{P} \cdot \mathbf{v}] - \frac{\epsilon}{2} \frac{kT}{m_i} \frac{1}{2} \frac{d \log T}{dt} \quad \dots \text{(A1.25)} \end{aligned}$$

y definiendo a $\tilde{\Lambda}_{ij}^{(0)} - \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)} = \int d\mathbf{x}_j \left[\frac{m_j}{2} (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{v})(\mathbf{u}_j - \mathbf{v})^2 - \frac{\epsilon}{2} kT (\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{v}) \right] \mathbf{e}_{ij}$, la ecuación (A1.25) demuestra lo buscado.

Apendice II.

Deducción de la ecuación (II.15):

$$\begin{aligned} T\sigma - T\nabla \cdot \underline{J}_a &= \int \frac{d\underline{E}}{dt} + pT \frac{dS''}{dt} - \int \sum_i \rho_i \frac{d\underline{q}_i}{dt} + \sum_{i,j} x_i^{(u)} \circ \frac{d\phi_i^{(u)}}{dt} \\ &\quad - \sum_{i,j} \{ T\nabla \cdot [T^{-1} x_i^{(u)} \circ v_i^{(u)}] + x_i^{(u)} \circ z_i^{(u)} + \phi_i^{(u)} \circ z_i^{(u)} \} \end{aligned}$$

Demostración:

Sea

$$\sigma = -k \sum_{i,j} \int \underline{h}_j \cdot \underline{C}_{ij} (t_i, t_j) d\underline{q}_i \quad \dots \text{(AP II.1)}$$

y

$$\begin{aligned} \underline{J}_a &= -k \sum_i \int d\underline{q}_i \cdot \underline{h}_i \underline{h}_i (u_i - v) \\ &= -k \sum_i \langle \underline{h}_i \cdot \underline{h}_i (u_i - v) \rangle \quad \dots \text{(AP II.2)} \end{aligned}$$

Usamos la forma exponencial de \underline{h}_i , $\underline{h}_i = \exp[-\rho(H_i + H_i^{(u)} - \mu_i)]$ en las definiciones anteriores. Entonces:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{T} \sum_{i,j} \int d\underline{r}_{ij} H_i^{(u)} [\exp(-\rho H_{ij}^{(u)}) - \exp(-\rho H_{ij}^{(v)})] \underline{h}_i^{(u)} \underline{h}_j^{(u)} \\ \text{usando } H_i^{(u)} &= \sum_{i''} x_{i''}^{(u)} \circ h_{i''}^{(u)} \quad \text{y} \quad x_{ij} = \rho \sum_i (x_i^{(u)} \circ h_i^{(u)} + x_j^{(u)} \circ h_j^{(u)}), \quad x_j^0 = \mu_j \end{aligned}$$

$$\text{entonces, } \sigma = \frac{1}{T} \sum_{i,j} \sum_{i''} x_{i''}^{(u)} \circ \int d\underline{r}_{ij} h_{i''}^{(u)} [e^{-\mu_{i''}} - e^{-\mu_j}] \underline{h}_i^{(u)} \underline{h}_j^{(u)} \quad \dots \text{(AP II.3)}$$

y reescribamos a σ en términos de Λ_{ij} . En efecto, sea

$$\Lambda_{ij}^{(u)} - \Lambda_{ij}^{(v)} = \int d\underline{r}_{ij} h_i^{(u)} \underline{h}_i^{(u)} [e^{-\mu_i} - e^{-\mu_j}] \quad \dots \text{(AP II.4)}$$

$$\text{por lo tanto } \sigma = \frac{1}{T} \sum_i \sum_{i''} x_{i''}^{(u)} \circ (\Lambda_{ij}^{(u)} - \Lambda_{ij}^{(v)}) \quad \dots \text{(AP II.5)}$$

Y de las ecuaciones de conservación para $\phi_i^{(u)}$, deducidas en el apéndice I, esto es para $i = 1, 2, 3$ solamente, aunque es fácilmente generalizable (ref.(I)), tenemos que:

$$\text{si } \phi_i^{(u)} = \underline{u}_i, \quad \phi_i^{(v)} = \underline{Q}_i \quad \text{y} \quad \phi_i^{(0)} = \underline{J}_i$$

entonces, sumando las ecuaciones de conservación

$$\tau \sigma = \sum_i \sum_j \left[X_i^{(j)} \cdot \frac{dQ_i^{(j)}}{dt} - X_i^{(j)} \cdot Z_i^{(j)} \right] \quad \dots \text{ (Ap II.6)}$$

Por otro lado, usemos la forma exponencial de f_i en
(Ap II.2)

$$J_s = \frac{1}{T} \sum_i \langle (\psi_i - \bar{\psi}) (H_i + H_i^{(j)} - \mu_i) \rangle = \frac{1}{T} \left[\sum_i \langle (\psi_i - \bar{\psi}) H_i \rangle - \sum_i \mu_i \langle (\psi_i - \bar{\psi}) \rangle + \sum_i \langle H_i^{(j)} (\psi_i - \bar{\psi}) \rangle \right]$$

luego, $J_s = \frac{1}{T} Q - \frac{1}{T} \sum_i \hat{\mu}_i J_i + \frac{1}{T} \sum_i \langle (\psi_i - \bar{\psi}) H_i^{(j)} \rangle$

y usando el desarrollo de $H_i^{(j)}$

$$J_s = \frac{Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_i \hat{\mu}_i J_i + \frac{1}{T} \sum_i X_i^{(j)} \cdot V_i^{(j)} \quad \dots \text{ (Ap II.7)}$$

Tomando la divergencia de (Ap II.7)

$$\nabla \cdot J_s = \sum_i \nabla \cdot [T^{-1} X_i^{(j)} \cdot V_i^{(j)}] + \nabla \cdot \left(\frac{Q}{T} \right) - \sum_i \nabla \cdot (T^{-1} \hat{\mu}_i J_i)$$

ahora, reescribamos los dos términos derechos

$$\nabla \cdot (T^{-1} Q) = Q \cdot \nabla T^{-1} + T^{-1} \nabla \cdot Q = -T^{-2} \nabla T \cdot Q + T^{-1} \nabla \cdot Q \quad \dots \text{ (Ap II.8)}$$

$$\nabla \cdot (T^{-1} \hat{\mu}_i J_i) = T^{-1} J_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i + \hat{\mu}_i \nabla \cdot (T^{-1} J_i) = T^{-1} J_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i + T^{-1} \hat{\mu}_i \nabla \cdot J_i - \frac{\hat{\mu}_i}{T} \nabla T \cdot J_i \quad \dots \text{ (Ap II.9)}$$

y usando las ecuaciones de conservación

$$\nabla \cdot Q = -\gamma \frac{dE}{dt} - \rho \cdot \nabla \psi = -\gamma \frac{dE}{dt} - \Pi \cdot \nabla \psi - \rho \nabla \cdot \psi \quad \dots \text{ (Ap II.10)}$$

donde $\rho = \Pi + \rho U$

y $\nabla \cdot J_i = -\gamma \frac{dJ_i}{dt} \quad \dots \text{ (Ap II.11)}$

entonces

$$\nabla \cdot \left(\frac{Q}{T} \right) = T^{-1} \left[-\nabla T \cdot Q - \gamma \frac{dE}{dt} - \rho \cdot \nabla \psi - \rho \nabla \cdot \psi \right] \quad \dots \text{ (Ap II.12)}$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{\hat{\mu}_i}{T} \hat{j}_i \right) = T^{-1} \left[\hat{j}_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i \hat{j}_i \cdot \nabla \ln T - \hat{\mu}_i \int \frac{d\epsilon_i}{dt} \right] \dots \text{(AP II.13)}$$

luego

$$\nabla \cdot \left(\frac{Q}{T} \right) - \sum_i \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\mu}_i}{T} \hat{j}_i \right) = T^{-1} \left(\sum_i \hat{\mu}_i \hat{j}_i - Q \right) \cdot \nabla \ln T - \int \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\pi}{T} \cdot \nabla u - \rho \nabla \cdot u - \sum_i \hat{j}_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i + \int \sum_i \hat{\mu}_i \frac{d\epsilon_i}{dt}$$

por lo tanto

$$\text{(AP II.14)} \dots T \nabla \cdot \hat{j}_s = \sum_i T \nabla \cdot [T X_i^{(n)} \circ V_i^{(n)}] + \sum_i \hat{\mu}_i \hat{j}_i - Q \cdot \nabla \ln T - \int \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\pi}{T} \cdot \nabla u - \rho \nabla \cdot u - \sum_i \hat{j}_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i + \int \sum_i \hat{\mu}_i \frac{d\epsilon_i}{dt}$$

entonces, restando (AP II.14) a (AP II.6) y reordenando términos

$$T \sigma - T \nabla \cdot \hat{j}_s = - \sum_i \left\{ X_i^{(n)} \circ Z_i^{(n)} + T \nabla \cdot [T X_i^{(n)} \circ V_i^{(n)}] \right\} - \left[(Q - \sum_i \hat{\mu}_i \hat{j}_i) \cdot \nabla \ln T + \frac{\pi}{T} \cdot \nabla u + \sum_i \hat{j}_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i \right] + \int \frac{d\epsilon}{dt} + \rho \nabla \cdot u - \int \sum_i \hat{\mu}_i \frac{d\epsilon_i}{dt} + \sum_i X_i^{(n)} \circ \frac{d\Phi_i^{(n)}}{dt}$$

sea, ahora, $\sum_i Q_i' = Q - \sum_i \hat{\mu}_i \hat{j}_i$; $\pi = \sum_i \pi_i$; $x_i^{(n)} = -\nabla u$, $x_i^{(n)} = -\nabla \ln T$

y $x_i^{(n)} = -\nabla \hat{\mu}_i$

finalmente

$$T \sigma - T \nabla \cdot \hat{j}_s = - \sum_i \left[T \nabla \cdot [T X_i^{(n)} \circ V_i^{(n)}] + X_i^{(n)} \circ Z_i^{(n)} + \Phi_i^{(n)} \circ x_i^{(n)} \right] + \int \frac{d\epsilon}{dt} + \rho \nabla \cdot u - \int \sum_i \hat{\mu}_i \frac{d\epsilon_i}{dt} + \sum_i X_i^{(n)} \circ \frac{d\Phi_i^{(n)}}{dt}$$

donde se usó $\nabla \cdot u = \int \frac{dS}{dt}$ y queda demostrada la ecuación.

Bibliografía.

- I) Eu, B.C. "The Modified Moment Method and Irreversible Thermodynamics" J. Chem. Phys. 73(6), sept. 1980
- II) Eu, B.C. "Nonlinear Transport Processes in Gases". J. Chem. Phys. 77, 1998 (1981).
- III) S. Chapman y T.G. Cowling. "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases" Cambridge University Press, Cambridge 1970. 3ª ed.
- IV) Harris, Stewart. "An Introduction to the Theory of Boltzmann Equation". Holt, Rinehart and Winston, Inc. 1971
- V) De Groot, S.R. y Mazur, P. "Non Equilibrium Thermodynamics". North-holland Publishing Company, Aust.-London. 1969
- VI) Grad, H. Com. Pure Appl. Math. 2,311 (1949).
- VII) Uhlenbeck, G.E. y Ford, G.W. "Lectures in Statistical Mechanics" Vol. I. American Mathematical Society 1963
- VIII) García-Colín S.,L. "Teoría Cinética de los Gases" Caracas, Venezuela. 1975.
- IX) Huang, K. "Statistical Mechanics" John Wiley and Sons, Inc. 1963.
- X) Uhlenbeck, G.E y Wang Chang, C.S. "The Kinetic Theory of Gases" Studies in Statistical Mechanics. Vol.V North Holland 1970.
- XI) Burnett. Proc. London Math. Soc. 40(1934) 382-435

- XII) Jou, D. ; Casas-vazquez, J; Lebon, G. "A Dynamical Interpretation of Second Order Constitutive Equations of Hydrodynamics". J. Non-Equilib. Thermodyn. Vol 4(1979), pp 349-362
- XIII) Callen, H.B. "Thermodynamics".
Wiley, NY, 1960