

24
35



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

SOLUCION APROXIMADA DE LA ECUACION DE
BOLTZMANN PARA FLUJO DE COUETTE

T E S I S

Que para obtener el Título de
F I S I C O
P r e s e n t a

MARIA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL

México, D. F.

1984



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 está 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.

INDICE

I.	INTRODUCCION.....	1
II.	LA ECUACION DE BOLTZMANN.....	4
	2.1 LA JERARQUIA BBGKY.....	4
	2.2 DEDUCCION DE LA ECUACION DE BOLTZMANN A PARTIR DE LA JERARQUIA BBGKY.....	8
	2.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LA ECUACION DE BOLTZMANN....	15
	2.3.1 Ecuaciones de Conservación.....	15
	2.3.2 Teorema H.....	19
	2.3.3 Maxwelliana Local.....	21
	2.4 APROXIMACION KBG.....	24
III.	FLUJO DE COUETTE UNIFORME.....	29
	3.1 EL MODELO.....	29
	3.2 SOLUCION DE LA ECUACION DE LA ENERGIA PARA TIEMPOS LARGOS.....	31
	3.3 ECUACION KBG PARA FLUJO CORTANTE.....	40
	3.4 SOLUCION EXACTA.....	44
	3.5 SOLUCION EN AUSENCIA DE CALENTAMIENTO.....	47
	3.5.1. Cálculo de los primeros momentos.....	51
IV.	APLICACIONES.....	55
	4.1 PROPIEDADES TERMODINAMICAS FUERA DE EQUILIBRIO....	55
V.	CONCLUSIONES.....	67

APENDICE A.....	69
APENDICE B.....	74
APENDICE C.....	75
REFERENCIAS.....	79

CAPITULO I

INTRODUCCION

A pesar del éxito enorme que ha tenido la ecuación de Boltzmann para explicar satisfactoriamente aspectos diversos de las propiedades de transporte de varios sistemas físicos⁽¹⁾, subsisten aún problemas muy fundamentales que no han sido resueltos. Así por ejemplo, el origen de la ecuación misma y la naturaleza de la aproximación que implica son preguntas que no han sido respondidas satisfactoriamente. Pero los problemas no son sólo de carácter fundamental sino también prácticos, pues no es posible resolver exactamente la ecuación de Boltzmann para un potencial intermolecular dado y con condiciones a la frontera específicas. Sin embargo, sin lugar a dudas la ecuación de Boltzmann constituye el modelo más completo del que disponemos para interpretar microscópicamente la fenomenología de la termodinámica de equilibrio - así como la irreversible lineal.

El objetivo de este trabajo es el estudiar la aproximación del tiempo de relajación único para la ecuación de Boltzmann de un modelo particular que es lo suficientemente simple como para poder describirlo matemáticamente en forma explícita, pero al mismo tiempo lo suficientemente realista como para exhibir algunas de las características esenciales de sistemas en estados fuera de equilibrio.

Más específicamente el problema esencial consiste en resolver la ecuación KBG* para un fluido compuesto por moléculas que interactúan vía, un potencial de Maxwell y en estado de flujo cortante uniforme. Con este propósito se ha dividido el contenido del trabajo en cuatro capítulos y en el primero se hace una revisión breve de algunas ideas básicas y resultados de teoría cinética que serán relevantes para nuestra discusión. Se describe la jerarquía de ecuaciones BBGKY y a partir de ella se deduce la ecuación de Boltzmann y algunas propiedades de ésta como son, el teorema H y las ecuaciones de conservación hidrodinámicas.

En el segundo capítulo se define el modelo particular que estudiaremos, se escriben sus ecuaciones hidrodinámicas y se resuelve la ecuación de la energía para tiempos largos, posteriormente se plantea la ecuación de Boltzmann para este modelo y se construye la ecuación KBG que es una aproximación a aquélla. Se discute la posibilidad de encontrar la solución exacta a esta ecuación cinética aproximada, así como algunas alternativas posibles. Ante las dificultades de resolver exactamente la ecuación KBG, consideramos el caso especial de no calentamiento, se resuelve la ecuación y se exhibe explícitamente su autoconsistencia.

La tercera parte está dedicada a las aplicaciones de la solución encontrada, en ésta se calculan algunas propiedades termodi

*La ecuación KBG (Krook - Bhatnager - Gross), es la también llamada aproximación de tiempo de relajación⁽²⁾ de la ecuación de Boltzmann.

námicas fuera de equilibrio como son la entropía y en especial la producción de entropía, la cual resulta ser diferente de cero y muestra el hecho de que el proceso es irreversible a pesar de ser isotérmico. También se exhibe la hipótesis de equilibrio local, y entonces se muestra que a pesar de que el sistema puede estar alejado de equilibrio, conserva la relación de equilibrio entre la entropía, la energía libre de Helmholtz y la energía interna.

Finalmente dentro de las conclusiones se hace una crítica del modelo, se discute la aproximación de no calentamiento y, por último, se hace una crítica de los resultados, y se hace énfasis en el hecho de que aún con un modelo muy sencillo se ha podido obtener una expresión para la función de distribución la cual permite obtener propiedades irreversibles explícitamente, lo cual es de interés.

CAPITULO II

LA ECUACION DE BOLTZMANN

En este capítulo repasaremos algunos conceptos básicos de -- teoría cinética que se utilizarán en el desarrollo de este trabajo y haremos también una síntesis de los resultados más importantes para nuestros propósitos.

2.1 LA JERARQUIA BBGKY

Es bien conocido que la ecuación de Liouville gobierna la evolución temporal de la función de distribución de N cuerpos, F_N . Esta contiene toda la información sobre el comportamiento dinámico del sistema, pues $F_N(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{q} d\vec{p}$ representa la probabilidad de encontrar a las partículas en un punto de los intervalos* $(\vec{q} + d\vec{q})$, y $(\vec{p} + d\vec{p})$ en el espacio fase del sistema al tiempo t . Usando el teorema de Liouville se puede mostrar que F_N satisface la ecuación de Liouville que a su vez puede escribirse como

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \{F_N, H\}_{pp} = 0 \quad (2.1)$$

en donde $\{\dots\}_{pp}$ es el paréntesis de Poisson y H representa la función Hamiltoniana del sistema de N -cuerpos.

Para sistemas cuánticos la ecuación de Von Neumann para la

*Aquí \vec{q} y \vec{p} son el conjunto de coordenadas y momentos respectivamente en el espacio de fase: $\vec{q} = \{q_1, \dots, q_N\}$, $\vec{p} = \{p_1, \dots, p_N\}$

matriz de densidad, $\hat{\rho}$, juega el papel de la ecuación de Liouville, pero como en este trabajo sólo consideraremos sistemas clásicos, nos restringiremos a la ecuación de Liouville.

La ecuación (2.1) es una ecuación lineal, de primer orden, - en $6N$ variables, en donde N es el número de partículas en el sistema y es del orden del número de Avogadro (6.0247×10^{23}) y $6N$ es la dimensión del espacio fase (espacio Γ) correspondiente. Si se especifican las condiciones iniciales de los N -cuerpos, entonces toda la información sobre la evolución dinámica del sistema queda unívocamente determinada por la ecuación de Liouville. Pero como especificar estas condiciones y resolver la ecuación resultante es prácticamente imposible, Bogolyubov⁽²⁾ introdujo la idea de una jerarquía de tiempos de relajación según la cual el sistema (gases diluidos o moderadamente densos) pasa por tres etapas en su evolución al equilibrio. La primera etapa ocurre para tiempos del orden de duración de una colisión, τ_c . Para discutir la dinámica del sistema en este régimen es necesario describir las trayectorias de todas las partículas en Γ , o sea, deben especificarse muchas variables y se tiene el problema de N -cuerpos. Sin embargo, se observa que para muchos sistemas después de un tiempo τ_c , el sistema relaja a un régimen cinético, el cual forma la segunda etapa en la evolución del sistema al equilibrio y en el que su dinámica está totalmente descrito por la función de distribución de una partícula, $F^{(1)}$. La tercera etapa está formada por la descripción hidrodinámica, o sea, la descripción macroscópica y

está dada en las ecuaciones hidrodinámicas.

De esta forma para tiempos mayores que τ_c , en el régimen cinético, se reduce el número de variables y se ha pasado de la dinámica complicada de un sistema de N -cuerpos, a la dinámica relativamente simple, en el espacio fase de δ partículas.

Una forma conveniente de expresar esta reducción de información es a través del concepto de función de distribución reducida de orden (δ) , $F^{(\delta)}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_\delta, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\delta, t)$, definida como

$$F^{(\delta)}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_\delta, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\delta, t) = V^\delta \int \dots \int F_N(\vec{q}_1, \dots, \vec{p}_N, t) dq_{\delta+1} \dots dq_N d\vec{p}_{\delta+1} \dots d\vec{p}_N \quad (2.2)$$

En donde V es el volumen ocupado por el sistema. Para obtener un sistema de ecuaciones acopladas para $F^{(\delta)}$, consideraremos la ecuación (2.1) reescrita de la forma

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\vec{r}_j} F_N + F_j \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F_N \right\} = 0 \quad (2.3)$$

en donde por simplicidad usamos coordenadas cartesianas y sustituimos r_j por q_j , suponiendo también que no actúan fuerzas externas sobre el sistema. F_j denota la fuerza total sobre la j -ésima partícula debida a las otras moléculas, la cual suponiendo que la interacción sea conservativa, esta dada por

$$\sum_i F_{ij} = \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial \vec{r}_\alpha} \quad (2.4)$$

Ahora, multiplicando la ecuación (2.3) por V^δ e integrando sobre $d\vec{r}_{\delta+1} \dots d\vec{r}_N \quad d\vec{p}_{\delta+1} \dots d\vec{p}_N$ obtenemos

$$\frac{\partial F^{(\delta)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^{\delta} \vec{p}_j / m_j \cdot \nabla_{\vec{r}_j} F^{(\delta)} + V^\delta \sum_{j=1}^N \int \dots \int F_{i,j} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F_N d\vec{r}_{\delta+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_{\delta+1} d\vec{p}_N = 0 \quad (2.5)$$

en donde hemos usado el hecho de que, obviamente, F_N tiende a cero fuera de las paredes que contienen el sistema y también cuando \vec{p}_j tiende a $\pm\infty$. El último término de la ecuación (2.5) puede separarse en dos términos, a saber

$$\sum_{i,j=1}^{\delta} F_{i,j} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta)} + V^\delta \sum_{j=1}^{\delta} \sum_{i=j+1}^N \int \dots \int F_{i,j} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F_N d\vec{r}_{\delta+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_{\delta+1} \dots d\vec{p}_N \quad (2.6)$$

El segundo término puede escribirse usando la definición de $F^{(\delta+1)}$ como

$$n^{-\delta/V} \sum_{j=1}^{\delta} \int \int F_{j,\delta+1} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta+1)} d\vec{r}_{\delta+1} d\vec{p}_{\delta+1} \quad (2.7)$$

y substituyendo (2.7) en (2.6) tenemos

$$\sum_{i,j=1}^{\delta} F_{i,j} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta)} + n^{-\delta/V} \sum_{j=1}^{\delta} \int \int F_{j,\delta+1} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta+1)} d\vec{r}_{\delta+1} d\vec{p}_{\delta+1} \quad (2.8)$$

Si ahora substituímos (2.8) en el último término de la ecuación (2.5) obtenemos

$$\frac{\partial F^{(\delta)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^{\delta} \vec{p}_j / m_j \cdot \nabla_{\vec{r}_j} F^{(\delta)} + \sum_{i,j=1}^{\delta} F_{i,j} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta)} + n^{-\delta/V} \sum_{j=1}^{\delta} \int \int F_{j,\delta+1} \cdot \nabla_{\vec{p}_j} F^{(\delta+1)} d\vec{r}_{\delta+1} d\vec{p}_{\delta+1} = 0 \quad (2.9)$$

En esta última ecuación tomaremos ahora el límite termodinámico definido por $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ con $N/V = n_0 = \text{constante}$. Es conveniente tomar este límite para así evitar las complicaciones que provienen de los efectos de superficie. De modo que en el límite termodinámico (2.9) está dada por

$$\begin{aligned} \partial F^{(\delta)} / \partial t + \sum_{j=1}^{\delta} p_j / m_j \cdot \nabla_{r_j} F^{(\delta)} + \sum_{i,j=1}^{\delta} \Gamma_{ij} \cdot \nabla_{p_j} F^{(\delta)} + \\ + n_0 \sum_{j=1}^{\delta} \iint F_{j,\delta+1} \nabla_{r_j} F^{(\delta+1)} d\vec{r}_{\delta+1} d\vec{p}_{\delta+1} = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Este sistema de ecuaciones (2.10) es la llamada jerarquía - BBGKY. Es un sistema de N ecuaciones acopladas que relacionan $F^{(\delta)}$ con $F^{(\delta+1)}$. Debe enfatizarse que este sistema de ecuaciones contiene la misma información que la ecuación de Liouville (2.1), aunque tiene ventajas importantes. Por ejemplo, en el sistema -- (2.10) ya se ha tomado el límite termodinámico el cual no es fácil de tomar directamente de la ecuación de Liouville, pero sobre todo la ventaja importante del sistema (2.10) es que puede aproximarse más fácilmente que la ecuación de Liouville.

Nuestro siguiente objetivo es partir de esta jerarquía y obtener una ecuación para la función de distribución de una partícula, esto es, deducir la ecuación de Boltzmann.

2.2 DEDUCCION DE LA ECUACION DE BOLTZMANN A PARTIR DE LA JERARQUIA BBGKY

Consideremos la primera ecuación de la jerarquía

$$\partial F^{(1)} / \partial t + \vec{p}_1 / m_1 \cdot \nabla_{r_1} F^{(1)} = n_0 \iint \{U_{12} F^{(2)}\}_{pp} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2$$

en donde hemos usado la ecuación (2.4) y $\{\dots\}_{pp}$ representa el paréntesis de Poisson. Suele reemplazarse $F^{(1)}$ por una función relativa f definida como

$$f = n_0 F^{(1)} \quad (2.12)$$

la cual es conocida como función de distribución de Boltzmann, y así como $F^{(1)}$ es la probabilidad de encontrar a la partícula 1 con posición y momento en $d\vec{x}_1, d\vec{p}_1$; $f d\vec{x}_1 d\vec{p}_1$ es la probabilidad de encontrar alguna partícula, en $d\vec{x}_1, d\vec{p}_1$. En nuestra discusión só lo consideraremos partículas indistinguibles.

Considerando a f como función de \vec{x} , \vec{p} y t la ecuación (2.11) toma la forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f = n_0^2 \int \{U(x-x_1), F^{(2)}\} d\vec{x}_1 d\vec{p}_1 \quad (2.13)$$

en donde $\vec{v} = \vec{p}/m$ y $F^{(2)} = F^{(2)}(\vec{x}, \vec{x}_1, \vec{p}, \vec{p}_1, t)$. Usando ahora la función de distribución referida a las velocidades, f_v , dada por

$$f_v = m^3 f \quad (2.14)$$

con

$$f_v d\vec{x} d\vec{v} = f d\vec{x} d\vec{p} \quad (2.15)$$

podemos reescribir la ecuación (2.13) como

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\vec{x} d\vec{v} + \nabla \cdot \vec{v} f d\vec{x} d\vec{v} = n_0^2 m^6 \int \{U, F^{(2)}\} d\vec{x}_1 d\vec{v}_1$$

en donde por simplicidad en la notación hemos omitido el subíndice v y escribimos $g = g_v$. El problema ahora es transformar el miembro derecho. Para esto supongamos que la interacción puede describirse como una colisión binaria elástica. Es decir, inicialmente las partículas se encuentran lejos una de otra, y si \vec{v} y \vec{v}_1 , son sus velocidades iniciales, entonces la velocidad relativa inicial es

$$g = \vec{v} - \vec{v}_1 \quad (2.17)$$

Después de la colisión, cuando las partículas están nuevamente muy lejos entre sí, su velocidad relativa final es

$$g' = \vec{v}' - \vec{v}'_1 \quad (2.18)$$

en donde \vec{v}' y \vec{v}'_1 son sus velocidades finales.

Suponiendo que la partícula con \vec{v}'_1 es la partícula blanco y la partícula con \vec{v} es la partícula incidente, desde un sistema de coordenadas fijo en la partícula blanco, la partícula incidente se moverá con velocidad \vec{g} y \vec{g}' antes y después de la colisión, respectivamente. Claramente de las leyes de conservación de momento y energía en la colisión se sigue que $|\vec{g}| = |\vec{g}'|$. Para determinar la dirección de \vec{g} definamos un vector unitario \hat{e} paralelo o antiparalelo a $\vec{g}' - \vec{g}$.

Como estos vectores tienen la misma magnitud,

$$\begin{aligned} \vec{g}' &= \vec{g} - 2 \hat{e} \hat{e} \cdot \vec{g} \\ \vec{g} &= \vec{g}' - 2 \hat{e} \hat{e} \cdot \vec{g}' \end{aligned} \quad (2.19)$$

y este resultado muestra que podemos usar \hat{e} para describir la colisión.

Ahora, si tenemos una densidad de n de partículas incidentes con velocidad \vec{g} , el número de ellas que son dispersadas por segun-

do en un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ esta dado por

$$\sigma n \vec{g} d\Omega \quad (2.20)$$

en donde σ es la sección diferencial de colisión. Obviamente, la sección total de colisión esta dada entonces por $\sigma_t = \int \sigma d\Omega$ y es función de \vec{g} .

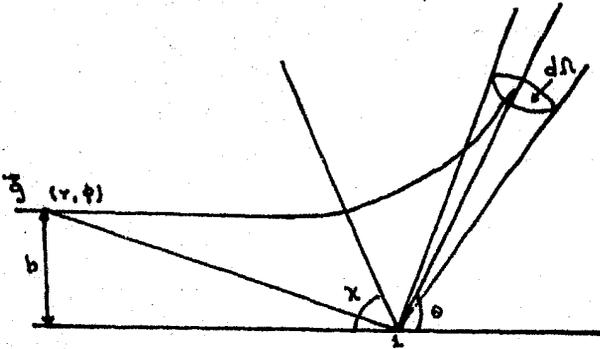


Fig. 1

Ahora bien, para expresar $d\Omega$ en función de \hat{e} , sea χ el ángulo entre \vec{g} y \hat{e} , entonces de la ecuación (2.19) obtenemos

$$\vec{g}' \cdot \vec{g} = g^2 \cos \theta = g^2 (1 - 2 \cos^2 \chi) \quad (2.21)$$

en donde hemos usado que $\theta = \pi - 2\chi$, lo cual puede comprobarse de la figura 1. Por otra parte, $d\Omega$ esta dado por

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi = -4 \cos \chi d^2 e \quad (2.22)$$

siendo $d^2 e$ un elemento de ángulo sólido alrededor de \hat{e} y entonces

$$\vec{g} d\Omega = 4 |\hat{e} \cdot \vec{g}| d^2 e \quad (2.23)$$

Consideremos ahora partículas con velocidades en el intervalo $d\vec{v}$, que inciden en partículas blanco con velocidades en $d\vec{v}_1$. El flujo de partículas incidentes es $f(\vec{v})\vec{g} d\vec{x}$, y el número de partículas blanco en un elemento de volumen $d\vec{x}$ es $f(\vec{v}_1)d\vec{v}_1 d\vec{x}$. Entonces la cantidad de partículas que escapan del volumen definido por $d^3v d^3x$, en el elemento $d\Omega$ es

$$f(\vec{v}) f(\vec{v}_1) \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}, d\vec{v}_1 d\vec{x} \quad (2.24.a)$$

o bien

$$f(\vec{v}) f(\vec{v}_1) 4|\vec{g} \cdot \hat{e}| \sigma d^3v, d^3v_1 d^3x \quad (2.24.b)$$

en donde hemos usado la hipótesis del caos molecular que es una hipótesis estadística, no mecánica, y establece que si $f(\vec{v}, t)$ es la probabilidad de encontrar a una molécula con velocidad \vec{v} al tiempo t , la probabilidad de encontrar simultáneamente a una molécula con velocidad \vec{v} y una con velocidad \vec{v}_1 , al tiempo t es $f(\vec{v}, t) f(\vec{v}_1, t)$. Esto es, las posibles correlaciones creadas por las colisiones se destruyen por las colisiones con otras partículas, o sea, las correlaciones pueden considerarse como estadísticamente independientes. Además, el potencial intermolecular se encuentra implícitamente en el término $4|\vec{g} \cdot \hat{e}| \sigma d^2e$.

Si ahora integramos (2.24) sobre d^3v y d^3v_1 , obtenemos el número de partículas que se escapan o el término de pérdida.

$$\int f(\vec{v}) f(\vec{v}_1) 4|\vec{g} \cdot \hat{e}| \sigma d^2e d^3v_1 d^3v d^3x \quad (2.25)$$

En forma similar puede calcularse la cantidad de partículas que entran a $d^3v d^3x$, considerando la colisión inversa. Usando el resultado $|\vec{g} \cdot \hat{e}| = |\vec{g}' \cdot \hat{e}|$ que se sigue de la ecuación (2.19), obtenemos que el término de ganancia es

$$\int \delta(\vec{v}_1) \delta(\vec{v}') 4|\vec{g} \cdot \hat{e}| \sigma d^2e d^3v_1 \int d^3v d^3x \quad (2.26)$$

Claramente la diferencia entre (2.26) y (2.25) es el cambio neto de el número de partículas en d^3v y d^3x , debido a las colisiones. Entonces de las ecuaciones (2.16), (2.25) y (2.26) obtenemos finalmente la ecuación de Boltzmann.

$$\partial f / \partial t + \vec{v} \cdot \nabla f = J(f, f') \quad (2.27)$$

en donde $J(f, f')$ es el término de colisiones de Boltzmann y está dado por

$$J(f, f') = \int [\delta' \delta'_1 - \delta \delta_1] 4|\vec{g} \cdot \hat{e}| \sigma d^2e d^3v \quad (2.28)$$

en donde se han usado las abreviaturas $\delta' = \delta(\vec{v}')$, $\delta'_1 = \delta(\vec{v}'_1)$ y $\delta_1 = \delta(\vec{v}_1)$. Debe observarse que $J(f, f')$ puede escribirse en forma equivalente como ⁽³⁾.

$$J(\delta, \delta') = \int [\delta'_1 \delta' - \delta \delta_1] \vec{g} \sigma d\Omega d^3v_1 = \int [\delta'_1 \delta'_1 - \delta \delta_1] \vec{g} d\vec{\sigma} d^3v_1$$

(2.29)

De esta deducción es evidente que la ecuación de Boltzmann sólo puede aplicarse si se satisfacen ciertas condiciones. El hecho de considerar sólo colisiones binarias es legítima a muy bajas densidades, cuando la probabilidad de que tres partículas interactúen sea despreciable. Además, la integral de colisión incluye dos funciones de distribución, evaluadas en el mismo punto y al mismo tiempo, esto nos da otra limitación, es necesario que f no varíe en forma apreciable en distancias comparables al alcance de la fuerza, o en tiempos del orden del tiempo de colisión τ_c .

Por último diremos que la ecuación de Boltzmann es una ecuación integro-diferencial no lineal para f , en la cual las ecuaciones de movimiento y el potencial intermolecular intervienen implícitamente en la integral de colisión.

En la siguiente sección discutiremos brevemente algunas propiedades generales de la ecuación de Boltzmann como son el teorema H y las ecuaciones de conservación que se obtienen a partir de ella.

2.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LA ECUACION DE BOLTZMANN

2.3.1 ECUACIONES DE CONSERVACION

A partir de la ecuacion de Boltzmann, ecuación (2.27), y en ausencia de fuerza externa obtenemos la ecuación general de cambio para cualquier cantidad Ψ_i . Aquí el subíndice i identifica a las diferentes especies químicas que, en general, constituyen el sistema. Multiplicando ambos miembros de la ecuación (2.27) por Ψ_i e integrando sobre \vec{v}_i obtenemos la ecuación

$$\int \Psi_i \{ \partial f / \partial t + \vec{v} \cdot \nabla_n f \} d\vec{v}_i = \int \Psi_i J(f, f') d\vec{v}_i \quad (2.30)$$

e integrando por partes

$$\partial \overline{\rho_i \Psi_i} / \partial t + \nabla_n \overline{\rho_i (\Psi_i v_i)} - \overline{\rho_i \{ \partial \Psi_i / \partial t + v_i \cdot \nabla_n \Psi_i \}} = \int \Psi_i J(f, f') d\vec{v}_i \quad (2.31)$$

en donde la barra indica un promedio sobre f . El miembro derecho se anula cuando Ψ_i es alguno de los invariantes de suma, es decir, alguna de las cantidades que se conservan en la colisión como son la masa, el momento y la energía. Como estas cantidades se conservan, la suma de ellas antes y después de la colisión es la misma, por esto se llaman invariantes de suma. Es precisamente esta propiedad la que nos permite deducir las ecuaciones de balance sin conocer la función de distribución explícitamente, o sea, sin resolver la ecuación (2.27). Sumando la ecuación (2.31) sobre i - resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i \rho_i \bar{\Psi}_i + \nabla \cdot \sum_i \rho_i (\bar{\Psi}_i \mathbf{v}_i) - \sum_i \rho_i \left(\frac{\partial \bar{\Psi}_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla \bar{\Psi}_i \right) = 0 \quad (2.32)$$

que es la ecuación de cambio para Ψ_i .

Ahora consideraremos el caso particular en que Ψ_i sea $m_i \mathbf{v}_i$, $1/2 m_i v_i^2$. Si además usamos las definiciones cinéticas para las densidades hidrodinámicas

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \int \delta \, d\vec{v}_i \quad (2.33.a)$$

$$\rho \mathbf{u}_i(\vec{r}, t) = \int \vec{v}_i \delta \, d\vec{v}_i \quad (2.33.b)$$

$$\epsilon_i(\vec{r}, t) = \int 1/2 m v_i^2 \delta \, d\vec{v}_i \quad (2.33.c)$$

de la ecuación (2.32) obtenemos las ecuaciones de conservación

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.34.a)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{p} = 0 \quad (2.34.b)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{S} = 0 \quad (2.34.c)$$

Aquí $\overset{\leftrightarrow}{p}(\vec{r}, t)$ es el flujo de momento (tensor de presiones) y $\vec{S}(\vec{r}, t)$ es el flujo de calor. Cinéticamente estas cantidades se definen

como

$$S_i(\vec{x}, t) = \int v_i \frac{1}{2} m v_i^2 \delta d\vec{v} \quad (2.35)$$

$$P_{ij}(\vec{x}, t) = \int m v_i v_j \delta d\vec{v} \quad (2.36)$$

en donde ahora los índices i, j indican componentes tensoriales.

Por otra parte, puesto que nos interesará, en capítulos posteriores, describir procesos irreversibles moleculares y no el movimiento convectivo del fluido, definimos las partes irreversibles del tensor \vec{P} y del vector \vec{S} . Para esto expresemos las velocidades moleculares respecto al flujo macroscópico \vec{u} . Entonces las partes irreversibles de \vec{S} y \vec{P} resultan ser

$$S_i^*(\vec{x}, t) \equiv \int (v_i - u_i) \frac{1}{2} m (v_i - u_i)^2 \delta d\vec{v} \quad (2.37)$$

$$P_{ij}^*(\vec{x}, t) \equiv \int m (v_i - u_i) (v_j - u_j) \delta d\vec{v} \quad (2.38)$$

Usando estas definiciones podemos reescribir \vec{S} y \vec{P} como

$$S_i(\vec{x}, t) = \epsilon u_i + S_i^* + u_j P_{ij}^* \quad (2.39)$$

$$P_{ij}(\vec{x}, t) = \rho u_i u_j + P_{ij}^* \quad (2.40)$$

A continuación introducimos la densidad de entalpia

$$h = \epsilon + p \quad (2.41) \quad 17$$

en donde

$$p = 1/2 P_{KK}^* \quad (2.42)$$

En función de estas cantidades reescribimos las ecuaciones (2.38), (2.39) y (2.40) como

$$S_{\lambda}^*(\vec{\lambda}, t) = h u_{\lambda} + S_{\lambda}^* + u_j t_{\lambda j}^* \quad (2.43)$$

$$P_{\lambda j}(\vec{\lambda}, t) = \rho u_{\lambda} u_j + p \partial_{\lambda j} + t_{\lambda j}^* \quad (2.44)$$

$$P_{\lambda j}^*(\vec{\lambda}, t) = p \partial_{\lambda j} + t_{\lambda j}^* \quad (2.45)$$

en donde

$$t_{\lambda j}^*(\vec{\lambda}, t) = \int m [(v_{\lambda} - u_{\lambda})(v_j - u_j) - 1/3 \delta_{\lambda j} (v - u)^2] \delta \tilde{v} \quad (2.46)$$

es la parte irreversible sin traza del tensor de presiones.

Considerando estas últimas relaciones reescribimos las ecuaciones de conservación ecuaciones (2.34. a-c) como

$$\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.47.a)$$

$$\partial \epsilon / \partial t + \vec{u} \cdot \nabla h + h \nabla \cdot \vec{u} = - \partial / \partial \lambda_j (S_{\lambda}^* + u_j t_{\lambda j}^*) \quad (2.47.b)$$

$$\partial m \rho u_{\lambda} / \partial t + \partial p / \partial \lambda_{\lambda} + u_{\lambda} \nabla \cdot (\rho \vec{u}) + \rho (u_j \partial u_{\lambda} / \partial \lambda_j) = - \partial t_{\lambda j}^* / \partial \lambda_j \quad (2.47.c)$$

Debe enfatizarse que esta forma de las ecuaciones de conservación es completamente general y válida para cualquier potencial

intermolecular y un flujo macroscópico arbitrario.

2.3.2 TEOREMA H

Otra de las propiedades más importantes de la ecuación de Boltzmann es que satisface un teorema H. Para discutirlo brevemente consideraremos una funcional $H(t)$ de la función de distribución f definida como

$$H(t) = \iint f(\vec{h}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{h}, \vec{v}, t) d\vec{h} d\vec{v} \quad (2.48)$$

Puesto que la demostración es bien conocida⁽³⁾ nos limitaremos a mencionar los pasos más importantes. Tomando la primera derivada temporal de $H(t)$, y usando la hipótesis de que el número de partículas en el sistema se conservan tenemos

$$dH(t)/dt = \iint \partial f / \partial t \ln f d\vec{h} d\vec{v} \quad (2.49)$$

Para evaluar esta integral multiplicamos la ecuación de Boltzmann (2.27) por $\ln f$, integramos sobre $d\vec{h}$ y $d\vec{v}$ y usamos la hipótesis de que la función de distribución se anula en la superficie que limita al sistema. Así encontramos que

$$dH(t)/dt = 2\pi \iiint \ln f \{ \delta' \delta'_1 - \delta \delta_1 \} \vec{g} \cdot \vec{b} db d\vec{v}_1 d\vec{v} \quad (2.50)$$

y simetrizando

$$dH(t)/dt = -2\pi/4 \iiint \ln \{ \delta' \delta'_1 / \delta \delta_1 \} \{ \delta' \delta'_1 - \delta \delta_1 \} \vec{g} \cdot \vec{b} db d\vec{v}_1 d\vec{v} \quad (2.51)$$

De aquí se ve que la derivada de $H(t)$ tiende a un límite cuando $t \rightarrow \infty$, este límite se obtiene precisamente cuando $dH/dt = 0$ y éste nos define un cierto estado de equilibrio.

La principal consecuencia del teorema H , es que define una dirección en el tiempo y por lo tanto implica que la evolución del sistema hacia el equilibrio es un proceso irreversible. Es decir la ecuación de Boltzmann (2.27) es irreversible en el tiempo.

Como las ecuaciones de la mecánica clásica son reversibles, la causa de este comportamiento debe ser la hipótesis del caos molecular que es una hipótesis estadística, no mecánica, y establece que si $f(\vec{v}, t)$ es la probabilidad de encontrar a una molécula con velocidad \vec{v} al tiempo t , la probabilidad de encontrar simultáneamente a una molécula con velocidad \vec{v} y una con \vec{v}' al tiempo t es $f(\vec{v}, t) f(\vec{v}', t)$. Sin embargo, hay que notar que esta hipótesis sólo involucra a la correlación entre dos moléculas, pero no dice nada sobre la forma de la función de distribución.

Por último como tenemos una dirección definida en el tiempo para la evolución dinámica del sistema, esto implica que aún cuando inicialmente el sistema este descrito por una función de distribución arbitraria, va a existir un intervalo de tiempo en la evolución al equilibrio para el cual dicha distribución va a tender a la distribución de equilibrio local. Este hecho será la base para implementar en la sección 2.4 la aproximación KBG de la ecuación de Boltzmann.

2.3.3. MAXWELLIANA LOCAL

Como hemos mencionado en la sección anterior la función $H(t)$, definida por la ecuación (2.48) tiende a un límite definido por $dH/dt = 0$ cuando el tiempo tiende a infinito, lo cual define el estado de equilibrio. Usando la ecuación (2.50) la condición $dH/dt = 0$ se reescribe como

$$f' f'_j = f f_j \quad (2.52.a)$$

$$\ln f' + \ln f'_j = \ln f + \ln f_j \quad (2.52.b)$$

Suponiendo que f es función sólo de v , esta ecuación es

$$\ln f_0(\vec{v}'_j) + \ln f_0(\vec{v}'_i) = \ln f_0(\vec{v}_j) + \ln f_0(\vec{v}_i) \quad (2.53)$$

la cual implica que $\ln f_0$ es un invariante de suma. Como sabemos que los los únicos invariantes de suma en colisiones binarias de moléculas esféricamente simétricas son la masa, el momento y la energía cinética, $\ln f_0$ debe ser una combinación lineal de estas cantidades, o sea,

$$\ln f_0 = \alpha m + \beta \cdot (mv) - \gamma mv^2/2 = \alpha m + m/2 \beta \cdot \beta/\gamma - m\gamma/2 (v - \beta/\gamma)^2 \quad (2.54)$$

pero esta ecuación se puede reescribir como

$$f_0(\vec{v}) = C \exp \left\{ - \frac{m\gamma}{2} (v - \beta/\gamma)^2 \right\} \quad (2.55)$$

en donde $\ln c = \alpha m + m \beta \cdot \beta / 2\gamma$ Para determinar los parámetros c , β y γ usamos las siguientes condiciones

$$\rho_0 = \int f_0 d\vec{v} \quad (2.56.a)$$

$$\rho_0 \vec{u}_0 = \int \vec{v} f_0 d\vec{v} \quad (2.56.b)$$

$$\frac{3}{2} K T_0 = m/2 \overline{(v - u_0)^2} \quad (2.56.c)$$

que dan

$$\rho_0 = C (2\pi/m\gamma)^{3/2} \quad (2.57.a)$$

$$\vec{u}_0 = \beta/\gamma \quad (2.57.b)$$

$$\frac{3}{2} K T_0 = \frac{3}{2} \gamma^{-1} \quad (2.57.c)$$

Substituyendo las ecuaciones (2.57.a-c) en la ecuación (2.55) obtenemos

$$f_0(\vec{v}) = \rho_0 (m/2\pi K T_0)^{3/2} \exp \left\{ -m/2K T_0 (v - u_0)^2 \right\} \quad (2.58)$$

que es la función de distribución de equilibrio o Maxwelliana absoluta y nos define el estado de equilibrio del sistema, los primeros cinco momentos asociados a $f_0(\vec{v})$ son

$$\int f_0(\vec{v}) d\vec{v} = \rho_0 \quad (2.59.a)$$

$$\int \vec{v} f_0(\vec{v}) d\vec{v} = \rho_0 \vec{u}_0 \quad (2.59.b)$$

$$m/2 \int \vec{v}^2 f_0(\vec{v}) d\vec{v} = \rho_0 u_0^2 + 3/2 \rho_0 K T_0 \quad (2.59.c)$$

Vemos entonces que la distribución Maxwelliana es la solución a la ecuación de Boltzmann en equilibrio.

Si bien la Maxwelliana absoluta implica el equilibrio, no es la forma más general para tener una H estacionaria: H también es estacionaria cuando ρ_0 , u_0 , T_0 , ecuación (2.58), son funciones de \vec{r} y t ya que puede demostrarse que satisfacen la condición (2.52). Así, si ρ_0 , u_0 , T_0 se eligen como la densidad numérica, la velocidad macroscópica y la temperatura del gas en (\vec{r}, t) , entonces f_0 será

$$f_0(\vec{r}, \vec{v}, t) = \rho(\vec{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi K T(\vec{r}, t)} \right)^{3/2} \exp\left\{ -m \left[\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t) \right]^2 / 2 K T(\vec{r}, t) \right\} \quad (2.60)$$

que es la llamada "Maxwelliana local" y tiene dos propiedades sumamente importantes que son:

Los primeros cinco momentos de f_0 son iguales a los de f

$$\int \delta_0 d\vec{v} = \int \delta d\vec{v} \quad (2.61.a)$$

$$\int \delta_0 \vec{v} d\vec{v} = \int \delta \vec{v} d\vec{v} \quad (2.61.b)$$

$$\int \delta_0 (\vec{v} - \vec{u})^2 d\vec{v} = \int \delta (\vec{v} - \vec{u})^2 d\vec{v} \quad (2.61.c)$$

Además, si después de un tiempo $\delta = \delta_0$ entonces H es constante. Se cree generalmente que muy cerca de equilibrio, el estado de el sistema primero relaja a una Maxwelliana local en donde ρ , u y T determinan la función de distribución (estado hidrodinámico de Bogolyubov) y después el sistema experimenta una relajación final al equilibrio total donde todas las funciones dinámicas son independientes del tiempo.

2.4. APROXIMACION KBG DE LA ECUACION DE BOLTZMANN

Una ecuación que sea cinética debe implicar las ecuaciones de conservación. Una ecuación cinética más valiosa deberá implicar también una relajación a un estado de equilibrio, es decir, un teorema H . Una ecuación que exhibe estas propiedades y que al mismo tiempo es de una estructura matemática sencilla es la llamada ecuación KBG⁽²⁾ o aproximación de tiempo de relajación único.

Con el fin de deducir esta aproximación a la ecuación de Boltzmann, consideraremos la integral de colisión dada por la ec. (2.28), la cual escribiremos en forma más conveniente como

$$\int f_0 d\vec{v} = \int f d\vec{v} \quad (2.61.a)$$

$$\int f_0 v d\vec{v} = \int f v d\vec{v} \quad (2.61.b)$$

$$\int f_0 (v - \vec{u})^2 d\vec{v} = \int f (v - \vec{u})^2 d\vec{v} \quad (2.61.c)$$

Además, si después de un tiempo $f = f_0$ entonces H es constante. Se cree generalmente que muy cerca de equilibrio, el estado de el sistema primero relaja a una Maxwelliana local en donde ρ , u y T determinan la función de distribución (estado hidrodinámico de Bogolyubov) y después el sistema experimenta una relajación final al equilibrio total donde todas las funciones dinámicas son independientes del tiempo.

2.4. APROXIMACION KBG DE LA ECUACION DE BOLTZMANN

Una ecuación que sea cinética debe implicar las ecuaciones de conservación. Una ecuación cinética más valiosa deberá implicar también una relajación a un estado de equilibrio, es decir, un teorema H . Una ecuación que exhibe estas propiedades y que al mismo tiempo es de una estructura matemática sencilla es la llamada ecuación KBG⁽²⁾ o aproximación de tiempo de relajación único.

Con el fin de deducir esta aproximación a la ecuación de Boltzmann, consideraremos la integral de colisión dada por la ec. (2.28), la cual escribiremos en forma más conveniente como

$$J(\delta, \delta') = \int \delta' \delta'_1 \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}_1 - \delta \int \delta_1 \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}_1 \quad (2.62)$$

en donde \vec{g} es la velocidad relativa y δ puede salir de la integral puesto que es independiente de \vec{v}_1 . Como consecuencia de la existencia de un teorema H para la ecuación de Boltzmann, podemos esperar que para un intervalo de tiempo en la evolución hacia el equilibrio, δ sea muy parecida a la distribución de equilibrio local, δ_0 , dada por la ecuación (2.60), y entonces dentro de este intervalo podemos aproximar, δ' por δ'_0 , δ'_1 por $\delta'_{0,1}$ y δ_1 por $\delta_{0,1}$ lo que implica

$$J(\delta, \delta') = \int \delta'_0 \delta'_{0,1} \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}_1 - \delta \int \delta_{0,1} \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}_1 \quad (2.63)$$

pero δ'_0 y $\delta'_{0,1}$ satisfacen la relación

$$\delta'_0 \delta'_{0,1} = \delta_0 \delta_{0,1} \quad (2.64)$$

por consiguiente la ecuación (2.63) se reduce a

$$J(\delta, \delta') = -v(\delta - \delta_0) \quad (2.65)$$

en donde v nos define la frecuencia de colisión, ya que el producto $v(\vec{v})d^3v$ es el número de colisiones sufridas por unidad de tiempo por las partículas en el intervalo de velocidades d^3v alrededor de \vec{v} y esta dada por

$$v(\vec{v}) = \int \delta_{0,1} \vec{g} \sigma d\Omega d\vec{v}_1 \quad (2.66)$$

claramente ν^{-1} es el tiempo de relajación asociado y entonces, en esta aproximación la ecuación de Boltzmann se reduce a

$$\partial f / \partial t + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f = -\nu (f - f_0) \quad (2.67)$$

que es la ecuación KBG o aproximación KBG de la ecuación de Boltzmann.

Para aclarar el significado de esta aproximación podemos suponer que el efecto de las colisiones en el sistema es restaurar la situación de equilibrio, esto es, el efecto de las colisiones es llevar a f a su valor de equilibrio local en tiempo dado por ν^{-1} . Cabe hacer notar que esta frecuencia de colisión en general depende del potencial de interacción, lo cual es claro de (2.66). Para el caso particular del potencial intermolecular débilmente repulsivo de moléculas de Maxwell definido por

$$V(r) = \epsilon_0 (\sigma/r)^4 \quad (2.68)$$

en donde los parámetros ϵ_0 , σ caracterizan, respectivamente, la intensidad y el alcance del potencial, ésta frecuencia de colisión resulta ser independiente de la velocidad relativa, y en el apéndice A se muestra explícitamente que ν es constante y que esta - dada por

$$\nu = 0.5163 \pi (4\epsilon_0/m)^{1/2} \pi^2 \rho \quad (2.69)$$

Aquí m es la masa de la partícula, y ρ es el primer momento de la

distribución local de Maxwell.

Ahora bien para demostrar que la aproximación KBG ecuación (2.67) es una "buena" ecuación cinética, debemos comprobar que efectivamente reproduce las ecuaciones de conservación. Para -- esto multiplicamos la ecuación (2.67) por Ψ_i e integramos sobre \vec{v} ,

$$\int \Psi_i \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v} + \int \vec{v} \Psi_i \cdot \nabla_{\vec{r}} f d\vec{v} = -\nu \int \Psi_i (f - f_0) d\vec{v} \quad (2.70)$$

Cuando Ψ_i es igual a m , $m\vec{v}$, y $1/2 m v^2$ y usando (2.61.a-c) tenemos

$$\int \left[\begin{array}{c} m \\ m\vec{v} \\ 1/2 m v^2 \end{array} \right] \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v} + \int \vec{v} \left[\begin{array}{c} m \\ m\vec{v} \\ 1/2 m v^2 \end{array} \right] \cdot \nabla_{\vec{r}} f d\vec{v} = 0 \quad (2.71)$$

y por último integrando obtenemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\vec{r}} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.72.a)$$

$$\frac{\partial m \rho \vec{u}}{\partial t} + \nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{P} = 0 \quad (2.72.b)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{S} = 0 \quad (2.72.c)$$

que son las mismas ecuaciones de conservación dadas por las ecuaciones (2.34.a-c) con lo que comprobamos que la aproximación KBG es consistente con la ecuación de Boltzmann.

Una de las ventajas de esta aproximación es el hecho de que usándolas en la ecuación de Boltzmann, ésta se convierte de una ecuación integro-diferencial para la función de distribución, en una ecuación diferencial inhomogénea para dicha distribución, la cual es más sencilla y manejable.

Por otra parte, las limitaciones de esta ecuación están precisamente en el hecho de que partimos de un teorema H que sólo es válido dentro de un cierto intervalo de tiempo, y debido a esto, la validez de nuestra aproximación está restringida a este mismo intervalo. La presencia de un parámetro externo es también un punto débil de la ecuación KBG ya que los resultados que se siguen de ella dependerán de v , por lo que el dominio de aplicación de la ecuación está estrechamente vinculado con este parámetro. Sin embargo, la ecuación KBG es muy útil para el estudio de gases que se encuentran en un estado que puede describirse mediante la hipótesis de equilibrio local, y aún cuando podría parecer un dominio muy limitado, existen infinidad de problemas que cumplen con estas condiciones y que no necesariamente están cerca de equilibrio.

Ahora bien, el siguiente paso será tratar de resolver esta ecuación KBG, para un modelo particular y veremos cómo se expresan para este modelo algunos de los resultados obtenidos en este capítulo. Este es el objetivo de nuestro siguiente capítulo, en el cual como primer punto definiremos el modelo que estudiaremos.

CAPITULO III

FLUJO DE COUETTE UNIFORME

3.1. EL MODELO

Consideremos un gas diluido, viscoso, entre dos placas planas paralelas, en movimiento relativo producido por la acción de un agente externo al sistema. Esto induce un flujo cortante de la forma

$$u_i(\vec{r}, t) = a_{ij} r_j \quad (3.1)$$

en donde el tensor razón de corte, a_{ij} , está definido como

$$a_{ij} \equiv \partial u_i / \partial r_j \quad (3.2)$$

Puede mostrarse que este tensor tiene la útil propiedad

$$a_{ij} a_{jk} = 0 \quad (3.3)$$

Además supondremos que este tensor es de magnitud constante, $(a_{ij} a_{ij})^{\frac{1}{2}} = \text{cte.}$ y que el flujo \vec{u} es la única inhomogeneidad espacial del sistema. Esto tiene consecuencias importantes pues implica que

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho(t); \quad t^*_{ij}(\vec{r}, t) = t^*_{ij}(t), \quad \epsilon(r, t) = \epsilon(t);$$

$$\vec{S}(\vec{r}, t) = \vec{S}(t); \quad \vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(t) \quad (3.4)$$

Como consecuencia de estas hipótesis, el sistema puede estar, en principio,* arbitrariamente alejado del equilibrio. Pero puesto que las paredes no pueden estar a temperatura fija y además, por efecto de la disipación viscosa, la temperatura aumenta siempre, el estado fuera de equilibrio será no estacionario.

Con estas suposiciones las ecuaciones de conservación (2.72. a - c) obtenidas en la sección 2.3.1., se reducen a

$$\partial \rho(t) / \partial t = 0 = \partial m \rho(t) / \partial t \quad \vec{u} \quad (3.5.a)$$

$$\partial \epsilon / \partial t = - a_{ij} t^*_{ij}(t) \quad (3.5.b)$$

en donde ρ es la densidad numérica, m es la masa de una molécula y ϵ la densidad de energía. La parte irreversible del tensor de esfuerzos, τ^*_{ij} , se define en la ecuación (2.46),

Nótese que usando la ecuación de estado del gas ideal podemos reescribir esta última ecuación como una ecuación para el calentamiento viscoso,

$$\partial T(t) / \partial t = - 2 a_{ij} / 3 K \rho t^*_{ij}(t) \quad (3.6)$$

o bien como una ecuación para la presión

*Es posible que para un valor crítico de \vec{a} ocurra una inestabilidad hidrodinámica en el sistema. Sin embargo, esta posibilidad no se investiga en este trabajo.

$$\partial p(t)/\partial t = -(2/3)a_{ij} t^*_{ij}(t) \quad (3.7)$$

Claramente para tener un sistema cerrado de ecuaciones hidrodinámicas es preciso determinar t^*_{ij} mediante una ecuación constitutiva la cual también puede obtenerse de la ecuación de Boltzmann. Esta relación constitutiva se obtendrá en la siguiente sección.

3.2. SOLUCION DE LA ECUACION DE LA ENERGIA PARA TIEMPOS LARGOS*

Multiplicando la ecuación de Boltzmann (2.27) por $m[(v_i - u_i)(v_j - u_j) - 1/3\delta_{ij}(v - u)^2]$, integrando sobre \vec{v} y usando las definiciones (2.42) y (2.46) se obtiene

$$\begin{aligned} \partial t^*_{ij}/\partial t + \nabla_K (u_k t^*_{ij} + t^*_{ijk}) + \partial u_i/\partial r_K t^*_{Kj} + \partial u_j/\partial r_K t^*_{Ki} + \\ + (\partial u_i/\partial r_j + \partial u_j/\partial r_i)p - (2/3)\partial_{ij}(\partial u_e/\partial r_K t^*_{eK} + \nabla \cdot \vec{u}p) = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') \end{aligned} \quad (3.8)$$

en donde hemos definido el tensor t^*_{ijk} como

$$t^*_{ijk} = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m [(v_i - u_i)(v_j - u_j) - \delta_{ij}/3(\vec{v} - \vec{u})^2] (v_k - u_k) \delta \quad (3.9)$$

*Algunos resultados de esta sección se discuten en la referencia (9)

y hemos utilizado la propiedad (3.3). Obsérvese que la ecuación - (3.8) es válida para cualquier gas diluido con un potencial intermolecular arbitrario. Usando las condiciones (3.4) la ecuación - (3.8) se reduce a

$$\begin{aligned} \partial t_{ij}^* + \partial u_i / \partial r_K t_{Kj}^* + \partial u_j / \partial r_K t_{Ki}^* + (\partial u_i / \partial r_j + \partial u_j / \partial r_i) p - \\ - (2/3) \partial_{ij} \partial u_i / \partial r_K t_{Ki}^* = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') \end{aligned} \quad (3.10)$$

Para proseguir es necesario evaluar el miembro derecho y para esto debe especificarse el potencial intermolecular. Aquí nos restringiremos al caso particular de moléculas de Maxwell que interactúan con un potencial débilmente repulsivo de la forma dada por la ecuación (2.68). Para calcular el lado derecho de la ecuación (3.10) vamos a introducir la velocidad relativa y la velocidad del centro de masa, definida, respectivamente, como

$$g_i = v_i - v_{1i} \quad G_i = 1/2 (v_i + v_K) \quad (3.11)$$

La velocidad relativa después de la colisión puede expresarse como

$$g_i' = g_i \cos \theta + \hat{a}_i g \sin \theta \quad (3.12)$$

en donde \hat{a}_i es un vector unitario normal a \vec{g} . Entonces podemos -- reescribir el lado derecho de (3.10) como

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') = -m \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} d\vec{v}_1 \delta \delta_1 \int_0^{\infty} b g db$$

$$\int_0^{\pi} d\phi \left[\frac{1}{2} (g_i G_i + G_j g_j) (1 - \cos \theta) + \frac{1}{2} g \sin \theta \right.$$

(3.13)

$$\begin{aligned} & (G_i \hat{a}_j + G_j \hat{a}_i) + \frac{1}{4} g_i g_j (1 - \cos^2 \theta) - \\ & \left. - \frac{1}{4} g^2 \hat{a}_i \hat{a}_j \sin^2 \theta + (g_i a_j + g_j a_i) g \sin \theta \cos \theta \right] \end{aligned}$$

en la que hemos usado la forma explícita del término de colisión.

Las integrales sobre el ángulo azimutal, ϕ , pueden calcularse directamente y como nos hemos restringido al caso de moléculas de Maxwell, $bg db/d\theta$ es independiente de g (apéndice A). Esto nos deja

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') = -2\beta m \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} d\vec{v}_1 \delta(\vec{v})$$

(3.14)

$$\delta(\vec{v}_1) \left[v_i v_j - v_{1i} v_{1j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} (\vec{v}^2 - \vec{v} \cdot \vec{v}_1) \right]$$

con

$$\beta = \frac{3}{4} \pi \int_0^{\infty} b db g \sin^2 \theta$$

(3.15)

Ahora, usando las ecuaciones (2.36), (2.44), (2.45) y (2.46), la ecuación (3.14) puede llevarse a la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') = -2 m \beta t_{ij}^* \quad (3.16)$$

en donde la cantidad β , definida por la ecuación (3.15) puede evaluarse numéricamente obteniéndose

$$\beta = (3/4) \pi \sigma^2 (m/\epsilon_0)^{1/2} \quad (3.17)$$

en donde σ y ϵ_0 son los parámetros del potencial intermolecular definido en la ecuación (2.68). Entonces podemos escribir la ecuación (3.16) como

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\vec{v} m v_i v_j J(\delta, \delta') = -w t_{ij}^* \quad (3.18)$$

con

$$w = (\rho/2) \beta = (3/2) \pi \rho \sigma^2 (m/\epsilon_0)^{1/2} \quad (3.19)$$

y substituyendo la ecuación (3.18) en la ecuación (3.10) y usando la definición (3.2) obtenemos la siguiente ecuación cinética para t_{ij}^*

$$\begin{aligned} (\partial/\partial t + w) t_{ij}^* + a_{eK} t_{Ke}^* + a_{jK} t_{Ke}^* + \\ + (a_{ij} + a_{ji}) p - (2/3) \partial_{ij} a_{Ke} t_{Ke}^* = 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Hay que observar que en esta ecuación aparece la presión, y entonces, con las ecuaciones (3.7) y (3.20), tenemos un sistema de ecuaciones acopladas y exactas para Moléculas de Maxwell. Para resolver exactamente este sistema consideremos, por simplicidad, el caso especial en que el flujo cortante ocurre en un plano, es decir,

$$a_{ij} = a \partial_{iy} \partial_{jx} \quad (3.21)$$

Substituyendo la ecuación (3.21) en la ecuación (3.20) obtenemos un sistema completo de ecuaciones para las componentes de el tensor simétrico t_{ij}^* , el cual escribiremos en forma más compacta como

$$(\partial/dt + w) \mu_i(t) = A_{ij} \mu_j(t) + B_i(t), \quad i, j = 1, \dots, 6. \quad (3.22)$$

Aquí μ_i , β_i son vectores columna tal que $\mu_i (t_{xx}^*, t_{xy}^*, t_{xz}^*, t_{yy}^*, t_{yz}^*, t_{zz}^*)$ y la única componente de β_i distinta de cero es $\beta_2 = -a p(t)$ y la matriz \vec{A} está dada por

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} \leftrightarrow & \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ \vec{c} & \vec{d} \\ \vec{f} & \vec{g} \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

con

$$\vec{c}^* = a/3 \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \leftrightarrow \quad \mathcal{D} = a/3 \begin{pmatrix} 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Debe enfatizarse que la ecuación (3.22) es válida y exacta para un orden arbitrario de la razón de corte a . El problema se reduce ahora a resolver este sistema de ecuaciones acopladas con la condición inicial $t_{ij}^*(t) = 0$, o sea, suponiendo que inicialmente el sistema se encuentra en equilibrio. Entonces de las ecuaciones anteriores obtenemos que las únicas componentes de t_{ij}^* , distintas de cero son

$$t_{xx}^*(t) = (2/3)a \int_0^t dt' e^{-w(t-t')} t_{xy}^*(t') = t_{zz}^*(t) \quad (3.25.a)$$

$$t_{yy}^*(t) = -2 t_{xx}^*(t) \quad (3.25.b)$$

y substituyendo la ecuación (3.21) en la ecuación (3.7) encontramos que

$$\partial p / \partial t = -(2/3)a t_{xy}^* \quad (3.26)$$

De esta ecuación y de (3.22) observamos que t_{ij}^* y p quedan determinadas conociendo $t_{xy}^*(t)$. Combinando las ecuaciones (3.25.a) y (3.21) se obtiene que t_{xy}^* satisface la ecuación integral

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{xy}^*(t) = & - a \int_0^t dt' e^{-w(t-t')} \bar{p}(t') - \\ & - 2/3 a^2 \int_0^t dt' (t-t') e^{-w(t-t')} \tilde{t}_{xy}^*(t') \end{aligned} \quad (3.27)$$

Recuérdese que w esta definida por la ecuación (3.19). Para resolver esta ecuación con la condición inicial de que el sistema está en equilibrio, definimos la transformada de Laplace por

$$U(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} u(t) \quad (3.28.a)$$

y la transformada inversa como

$$u(t) = (1/2\pi i) \oint_C e^{zt} U(z) dz \quad (3.28.b)$$

en donde C es un contorno arbitrario que encierra todos los polos de $U(z)$ entonces de (3.26) y (3.27) obtenemos

$$\tilde{t}_{xy}^*(z) = - a \bar{p}(z)/z+w - (2/3)a^2 \tilde{t}_{xy}^*(z)/(z+w)^2 \quad (3.29)$$

$$z \bar{p}(z) - p_0 = -(2/3)a \tilde{t}_{xy}^*(z) \quad (3.30)$$

en donde la tilde denota a la transformada y P_0 es la presión de equilibrio. Eliminando $\bar{p}(z)$ obtenemos

$$t_{xy}^*(z) = -a \rho_0 z + w/2(z+w)^2 - 2/3 a^2 w \quad (3.31)$$

y tomando la transformada inversa según (3.28.b)

$$t_{xy}^*(t) = -a \rho_0 / 2\pi i \oint_C (z+w) (z^3 + 2wz^2 + w^2z - (2/3)a^2w)^{-1} e^{zt} dz \quad (3.32)$$

Claramente para evaluar los residuos necesitamos conocer las raíces de la ecuación cúbica

$$D(z) = z^3 + 2z^2w + w^2z - (2/3)a^2w = 0 \quad (3.33)$$

que resultan ser

$$\lambda_1 = (4/3)w \operatorname{sen} h^2(\alpha/6) \quad (3.34.a)$$

$$\lambda_2 = -(2/3)w \operatorname{sen} h^2(\alpha/6) + i(2w/\sqrt{3}) \operatorname{sen} h(\alpha/6) \quad (3.34.b)$$

$$\lambda_3 = -(2/3)w \operatorname{sen} h^2(\alpha/6) - i(2w/\sqrt{3}) \operatorname{sen} h(\alpha/6) \quad (3.34.c)$$

con $\alpha \equiv \cos^{-1}(1 + ga^2/w^2)$. Obsérvese que mientras que λ_1 es real y positiva, las partes reales de λ_2 y λ_3 son negativas, en consecuencia es de esperarse que en límite de tiempos largos λ_1 será dominante. En efecto, evaluando los residuos de (3.32) obtenemos que

t_{xy}^* es de la forma

$$t_{xy}^* (t) = \sum_i c_i e^{\lambda_i t} \quad (3.35)$$

y la aproximación del eigenvalor más lento o dominante se reduce a

$$t_{xy}^* (t) = c_1 e^{\lambda_1 t} \quad (3.36)$$

con

$$c_1 = a p_0 (\omega + \lambda_1) [(\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3)]^{-1} =$$

$$= -a \left[\left(\frac{2}{3} \right) a^2 \partial_{ij} + (\lambda_1 + \omega) (a_{ij} + a_{ji}) - 2a_{ik} a_{jk} \right] (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3)^{-1}$$

Siguiendo un procedimiento análogo al anterior de las ecuaciones (3.35), (3.29) y (3.30) obtenemos que la presión en el límite de tiempos largos esta dada por

$$p(t) = B_1 e^{\lambda_1 t} \quad (3.37)$$

con

$$B_1 = p_0 [(\lambda_1 + \omega)^2 + \frac{2}{3} a^2] [(\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3)]^{-1} \quad (3.38)$$

Utilizando la ecuación de estado de un gas ideal $P(t) = nKT(t)$, esta última ecuación puede escribirse como una expresión para la temperatura:

$$T(t) = (B_1/nk) e^{\lambda_1 t} \quad (3.39)$$

la cual da una expresión explícita para la temperatura en la aproximación de tiempos largos.

3.3. ECUACION KBG PARA FLUJO CORTANTE

Considerando ahora la ecuación KBG para flujo cortante en ausencia de fuerzas externas dada por la ecuación (2.67)

$$\partial \delta / \partial t + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} \delta = -\nu (\delta - \delta_0) \quad (3.40)$$

en donde ν es la frecuencia de colisión que, como se discutió en la sección 2.4, es en general función del potencial intermolecular, pero para el modelo introducido en la sección 3.1, ν resulta ser constante.

Para definir un problema de valores iniciales asociado con la ecuación (3.40) supondremos que al tiempo $t=0$ el sistema se prepara en un estado de equilibrio en donde $\delta(\vec{r}, \vec{v}, t)$ solo depende de \vec{r} a través del flujo cortante, esto es,

$$\delta(\vec{r}, \vec{v}, t=0) = \delta(\vec{v} - u) \quad (3.41)$$

Ahora, para resolver la ecuación (3.40), primero la simplificaremos haciendo una transformación de coordenadas para pasar del sistema de laboratorio al sistema de referencia en reposo instantáneo. Este sistema dependen de el tiempo y es distinto para cada elemento de fluido. Esta transformación se define por

$$v'_i = v_i - a_{ij} n_j ; n'_i = \Lambda_{ij}(t) n_j ; t' = t \quad (3.42)$$

con

$$\Lambda_{ij}(t) = \delta_{ij} - t a_{ij} \quad (3.43)$$

Utilizando la propiedad (3.3) puede mostrarse que $\Lambda_{ij}(t)$ tiene una representación exponencial y que forma grupo.

En el sistema de reposo instantáneo la ecuación (3.48) resulta ser

$$\partial \delta' / \partial t + \vec{\kappa}'(t) \cdot \vec{v}' \partial \delta' / \partial \vec{\kappa}' - \vec{a}' \cdot \vec{v}' \partial \delta' / \partial v' = -v(\delta' - \delta_0') \quad (3.44)$$

en donde δ' y δ_0' son las funciones de distribución transformadas. Obsérvese que esta ecuación es lineal e invariante frente a traslaciones espaciales, $\vec{\kappa}'' = \vec{\kappa}' + A$, donde A es constante. Como además hemos supuesto una condición inicial espacialmente homogénea, es razonable eliminar de (3.44) la dependencia en $\vec{\kappa}'$ y entonces ésta se reduce a

$$\partial \delta' / \partial t - \vec{a}' \cdot \vec{v}' \partial \delta' / \partial v' = -v(\delta' - \delta_0') \quad (3.45)$$

Para simplificar aún más esta ecuación, definimos una transformación de escala por

$$\vec{x} = \Lambda^{-1}(-t) \vec{v}'; \quad t' = t \quad (3.46)$$

Esto define el sistema de reposo instantáneo escalado. Entonces la ecuación (3.45) se reduce a

$$\partial f'' / \partial t = -v (f'' - f_0'') \quad (3.47)$$

siendo f'' y f_0'' las distribuciones transformadas.

Puesto que sabemos que para la ecuación de Boltzmann se satisface un teorema H , podemos suponer que existe un intervalo de tiempo para el cual f es muy semejante a la Maxwelliana local, f_0 . Entonces podemos escribir

$$f'' = \psi + f_0'' \quad (3.48)$$

en donde ψ representa la desviación correspondiente. Sustituyendo (3.48) en (3.47) se sigue que

$$\partial \psi / \partial t + v \psi = -\partial f_0'' / \partial t \quad (3.49)$$

y para un valor inicial dado, ψ_0 , la solución general es

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-vt} \psi_0(\vec{x}) - v e^{-vt} \int_0^t e^{v\tau} f_0'' d\tau \quad (3.50)$$

Si ahora usamos la condición inicial para f , ecuación (3.41) y - substituimos (3.49) en (3.48) se obtiene

$$f''(\vec{x}, t) = e^{-vt} f''(\vec{x}) + v \int_0^t e^{-v(t-\tau)} f_0'' d\tau \quad (3.51)$$

Pero en el sistema (\vec{x}, t) , f_0 está dada por

$$f_0''(\vec{x}, t) = \rho [m/2\pi kT(t)]^{3/2} \exp \{ -m\vec{\Lambda}(t) \cdot \vec{x} \cdot \vec{\Lambda}(t) \cdot \vec{x} / 2kT(t) \} \quad (3.52)$$

y por lo tanto la solución general de (3.47) en el sistema en reposo instantáneo escalado es

$$f''(\vec{x}, t) = e^{-vt} \rho [m/2\pi kT]^{3/2} \exp \{ -m/2kT \vec{x} \cdot \vec{\Gamma}(t) \cdot \vec{x} \} + \\ + v \int_0^t d\tau e^{-v(t-\tau)} \rho [m/2\pi kT(\tau)]^{3/2} \exp \{ -m/2kT(\tau) \vec{x} \cdot \vec{\Gamma}(t-\tau) \cdot \vec{x} \} \quad (3.53)$$

con

$$\vec{\Gamma}(t) = \vec{\Lambda}^T(t) \vec{\Lambda}(t) \quad (3.54)$$

En consecuencia la solución del problema de valores iniciales anteriores se reduce a calcular la integral que aparece en el miembro derecho de la ecuación (3.53). Esto es el objetivo de las secciones siguientes.

3.4. SOLUCION EXACTA

En el límite de tiempos largos definido por $v t \gg 1$, la solución general, ecuación (3.53), en el sistema de reposo instantáneo es calado, se reduce a

$$\delta''(\vec{x}, t) = v \rho \int_0^\infty d\tau e^{-v(t-\tau)} \left[\frac{m}{2\pi K T(\tau)} \right]^{3/2} \exp \left\{ -m \sum_{j,k} x_j x_k / 2KT(\tau) \left[a_{jk} - (a_{jk} + a_{kj}) (t-\tau) + a_{lj} a_{lk} (t-\tau)^2 \right] \right\} \quad (3.55)$$

en donde hemos escrito explícitamente las componentes de $\vec{x} \cdot \vec{\Gamma}(t) \cdot \vec{x}$. Además, en este límite $T(t-\tau) \approx T(t) e^{-b\tau}$ según se mostró en la sección 3.2, ecuación (3.39). Haciendo el cambio de variable $\tau = t - \tau$ y usando la definición $S = v\tau$ podemos reescribir (3.55) como

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho \left[\frac{m}{2\pi K T(t)} \right]^{3/2} J(t) \quad (3.56)$$

con

$$J(t) = \int_0^\infty dS e^{-BS} \exp \left\{ -e^{AS} \left(\alpha(t) - \beta(t) S + \gamma(t) S^2 \right) \right\} \quad (3.57)$$

y en donde hemos usado las abreviaturas

$$A = b/v$$

(3.58.a)

$$B = 1 - 3b/2v$$

(3.58.b)

$$\alpha(t) = m x_j^2 [2KT(t)]^{-1}$$

(3.58.c)

$$\beta(t) = m (a_{jk} + a_{kj}) x_j x_k [2KT(t) v]^{-1}$$

(3.58.d)

$$\gamma(t) = m a_{ij} a_{ik} x_j x_k [2KT(t) v^2]^{-1}$$

(3.58.e)

Ahora calcularemos $J(t)$. Para esto nótese que

$$\exp \{-e^{AS} (\alpha(t) - \beta(t) S + \gamma(t) S^2)\} =$$

(3.59)

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n / n! e^{nAS} (\alpha(t) - \beta(t) S + \gamma(t) S^2)^n$$

puesto que

$$(\alpha(t) - \beta(t) S + \gamma(t) S^2)^n = (a - dS)^n (1 - dS)^n$$

con

$$d = [\gamma(t)]^{1/2}$$

$$a = 2\alpha(t) [\gamma(t)]^{1/2} / \beta(t) \pm [\beta^2(t) - 4\gamma(t) \alpha(t)]^{1/2}$$

$$l = \beta(t) [4\gamma(t)]^{1/2} \pm [\beta^2(t) / 4\gamma(t) - \alpha(t)]^{1/2}$$

Usando el teorema del binomio multidimensional obtenemos

$$(a-dS)^n (\ell - dS)^n = \sum_{i,j}^n (-1)^{i+j} \quad (3.60)$$

$$[c_n^i a^{n-1} c_n^j \ell^{n-j} d^{i+j} S^{i+j}]$$

en donde los coeficientes binomiales están definidos por

$$c_n^i = n(n-1)\dots(n-1\dot{i}+1)/i!$$

Substituyendo (3.60) y (3.59) en (3.56), e intercambiando las sumas con la integral obtenemos

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho [m/2\pi kT(t)]^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n/n! \left\{ \sum_{i,j=0}^{\infty} (-1)^{i+j} \right\} \quad (3.61)$$

$$[d^{i+j} c_n^i c_n^j a^{n-1} \ell^{n-j} \int_0^{\infty} S^{i+j} e^{n(B-An)S} dS]$$

y si ahora integramos sobre s obtenemos una expresión exacta para $\delta''(\vec{x}, t)$

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho [m/2\pi kT(t)]^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n/n! \left\{ \sum_{i,j=0}^{\infty} (-1)^{i+j} \right\} \quad (3.62)$$

$$[c_n^i c_n^j a^{n-1} \ell^{n-j} d^{i+j} (i+j)!/B - An)^{i+j+1}]$$

Obsérvese que en esta expresión, aunque es exacta, aún es necesario sumar las series sobre i , j y n . La suma sobre n podría

realizarse, en principio, usando nuevamente el teorema del binomio, pero las sumas sobre i, j son más difíciles de evaluar. Sin embargo, notemos que esta serie es convergente. En efecto, puede comprobarse que fijando un valor de n y tomando términos sucesivos de i, j , la razón entre dos términos sucesivos decrece con respecto a la razón de términos anteriores.

Una solución alternativa de evaluar la integral J , ecuación (3.57), es mediante una representación asintótica. Es sabido⁽⁶⁾ que esta clase de integrales puede aproximarse por una solución asintótica respecto a un parámetro λ , es decir

$$\int_a^b \Psi(t) \exp[\lambda \Psi(t)] dt = \exp[\lambda \Psi(t_0)] \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n} \Gamma(n+1/2) \lambda^{-n-1/2} \quad (3.63)$$

en donde t_0 es el único máximo de $\Psi(t)$ en el intervalo (a, b) y $\lambda \gg 1$. Es posible escribir J , ecuación (3.57), en la forma anterior⁽¹⁷⁾ y, en consecuencia, es posible encontrar una forma asintótica para la función de distribución. Sin embargo, este cálculo es laborioso y está fuera de los alcances de este trabajo por lo que nos limitaremos a investigar una aproximación en la ecuación (3.56).

3.5. SOLUCION EN AUSENCIA DE CALENTAMIENTO

Sabemos que el efecto de disipación de energía que ocurre durante el movimiento de un fluido es debido a la fricción interna o viscosidad y se traduce en un calentamiento del fluido. Para nuestro modelo esta variación temporal de la temperatura esta

gobernada por la ecuación (3.6) y en el límite de tiempos largos esta variación esta dada explícitamente por (3.39). Con el propósito de evaluar J , ecuación (3.57), supondremos que el fluido no se calienta al experimentar la acción del agente externo que produce el flujo cortante en el sistema. Esto será físicamente posible para fluidos cuya disipación viscosa sea pequeña. Sin embargo, debe notarse que esto no implica que el sistema esté en un estado de equilibrio, pues la presencia de a_{ij} lleva al sistema a un estado fuera de equilibrio no estacionario.

Por otra parte, puesto que la aproximación de tiempo de relajación sólo tiene sentido cerca de equilibrio local solamente consideraremos términos lineales en \vec{a} . Sin embargo esto tampoco nos restringe, ya que $|\vec{a}|$ es una constante de magnitud arbitraria, lo cual permite considerar, en principio, estados muy alejados del equilibrio y el conservar la forma de una Maxwelliana local nos garantiza, en principio, la validez de la hipótesis de equilibrio local.

A continuación mostraremos que en esta aproximación la función de distribución $\delta''(\vec{x}, t)$ puede calcularse exactamente para este fin en la ecuación (3.57) hacemos

$$T(\tau) = T = \text{Cte} \quad (3.64)$$

y entonces

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} J \quad (3.65)$$

en donde J se define por (3.57). Substituyendo (3.64), lo cual implica que las abreviaturas (3.58.a-c) son ahora independientes del tiempo, tenemos

$$J = \int_0^{\infty} e^{-\alpha - (1-\beta)S - \gamma S^2} \cdot \quad (3.66)$$

Puesto que J es una integral Gaussiana se calcula inmediatamente con el resultado⁽⁵⁾

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\alpha} \left\{ \left[\frac{\pi}{4\gamma} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{(1-\beta)^2}{4\gamma} \right] \right. \\ \left. \left[1 - \phi \left[(1-\beta) (4\gamma)^{-1/2} \right] \right] \right\} \quad (3.67)$$

en donde $\bar{\phi}(x)$ es la integral de probabilidad definida por

$$\bar{\phi}(x) = 1/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Ahora bien con el objeto de preservar la forma de una Maxwelliana local, como ya mencionamos, tomaremos en (3.67) sólo términos de orden a/v . Desarrollando $\bar{\phi}(x)$ en serie de potencias de x y tomando sólo términos a primer orden de a/v obtenemos

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\alpha} \{ 1 - 3\beta \} + o \left[(a/v)^2 \right] \quad (3.68.a)$$

y substituyendo α, β de las ecuaciones (3.58)

$$\delta''(\vec{x}, t) = \rho [m/2\pi KT]^{3/2} e^{-m x_j^2 / 2KT} \{1 - 3m/2KT v (a_{jK} + a_{Kj}) x_j x_K\} \quad (3.68.b)$$

Si ahora transformamos esta expresión al sistema de laboratorio usando las ecuaciones (3.42) y (3.46) obtenemos

$$\delta(\vec{x}, \vec{v}, t) = \rho [m/2\pi KT]^{3/2} e^{-m/2KT (\vec{v} - \vec{u}(t)) \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}(-t) (\vec{v} - \vec{u}(t))} \quad (3.69)$$

$$\{1 - 3m/2KT v (a_{im} + a_{mi} + a_{ji} a_{jm} t + a_{km} + a_{ki} t) (v_i - u_i) (v_k - u_k)\}$$

con

$$\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}(t) = \overset{\leftrightarrow}{\Lambda}^T(-t) \overset{\leftrightarrow}{\Lambda}(-t), \quad \det \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}(-t) = 1 \quad (3.70)$$

Nótese que la transformación al sistema de laboratorio genera términos cuadráticos en \vec{a} , pero como nuestra aproximación sólo es compatible con términos lineales en a/v , por consistencia debemos despreciarlos. Por consiguiente, la solución a la ecuación KBG (3.40) en ausencia de calentamiento viscoso es finalmente

$$\delta(r, v, t) = \rho [m/2\pi KT]^{3/2} e^{-m/2KT (\vec{v} - \vec{u}) \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}(-t) \cdot (\vec{v} - \vec{u})} \{1 - (3m/2KT v) (a_{im} + a_{mi}) (v_i - u_i) (v_m - u_m)\} + O[(a/v)^2] \quad (3.71)$$

Ahora bien, si la ecuación (3.71) es en efecto una ecuación cinética debe generar las ecuaciones de conservación o equivalentemente, debe reproducir los primeros cinco momentos hidrodinámicos, a continuación comprobaremos que este es efectivamente el caso.

3.5.1. CALCULO DE LOS PRIMEROS MOMENTOS.

Sea $\langle v_0 \rangle$ el primer momento de $f(\vec{k}, \vec{v}, t)$ definido por

$$\langle v_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{k}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (3.72.a)$$

Sustituyendo $f(\vec{k}, \vec{v}, t)$ de la ecuación (3.71) y haciendo el cambio de variable $\vec{v} = \vec{v} - \vec{u}$ obtenemos

$$\langle v_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho \left[\frac{m}{2\pi K T} \right]^{3/2} e^{-m/2KT \vec{v} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}(-t) \cdot \vec{v}} \{1 - 3m/2KT v (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m\} d\vec{v} \quad (3.72.b)$$

Para evaluar la integral, usamos el resultado del apéndice B, ecuación (B.4) obteniendo

$$\langle v_0 \rangle = \rho \left[\frac{m}{2\pi K T} \right]^{3/2} \left\{ \left[\frac{2\pi K T}{m} \right]^{3/2} |\det \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}|^{-1/2} - 3m/2KT v \left[\frac{3}{2} \left(\frac{2\pi K T}{m} \right)^{3/2} \frac{2KT}{m} (a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} / |\det \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}|^{3/2} \right\} \quad (3.73)$$

en donde las C_{ij} son los elementos de la matriz $\overset{\leftrightarrow}{C}$ que diagonaliza a $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}$ (ver apéndice B, ecuación B.2). Puesto que el $\det \overset{\leftrightarrow}{\Gamma} = 1$ obte-

nemos finalmente

$$\langle v_0 \rangle = \rho \cdot (9/2) \rho (a_{im} + a_{mi}/v) C_{ij} C_{mj} \quad (3.74)$$

Obsérvese que las $C_{ij} C_{mj}$ ecuación (B.2) depende de los eigenvalores de $\vec{\Gamma}$ y ésta a su vez depende de \vec{a} y por consiguiente el producto $(a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj}$ es proporcional a a^2 . Entonces como podemos ver de (3.74), el primer término nos reproduce el primer momento de la ecuación KBG y el segundo da una corrección debido a la aproximación usada en la sección 3.5. Pero esta corrección es de orden a^2 y por lo tanto muy pequeña, en consecuencia podemos decir que nuestra aproximación es buena.

De la misma manera consideremos ahora los tres momentos siguientes designados por

$$\langle \vec{v}_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{v} f(\vec{\kappa}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

Substituyendo $f(\vec{\kappa}, \vec{v}, t)$ de la ecuación (3.71) tenemos que

$$\langle \vec{v}_1 \rangle = \rho \left[\frac{m}{2 \pi K T} \right]^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{v} e^{-m/2KT} \vec{v} \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot \vec{v}$$

$$\left[1 - \frac{3m}{2KT} (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m \right] d\vec{v} + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m/2KT} \vec{v} \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot \vec{v}$$

$$\left[1 - \frac{3m}{2KT} (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m \right] d\vec{v} \quad (3.75)$$

en donde $\vec{v} = \vec{v} - \vec{u}$; la primera integral se anula ya que la función de distribución es cuadrática en \vec{v} , y para evaluar el segundo término usamos nuevamente la ecuación (B.4), esto da por resultado.

$$\langle \vec{v}_j \rangle = \rho \vec{u} - 9/2 \rho \vec{u} (a_{im} + a_{mi}/v) C_{ij} C_{mj} \quad (3.76)$$

Obsérvese que el primer término de (3.76) reproduce los tres siguientes momentos obtenidos de la ecuación KBG, ecuaciones (2.33), y el segundo da la corrección que nuevamente es de orden a^2 y por consiguiente menor que la aproximación usada en la hipótesis de no calentamiento que empleamos en la sección 3.5, con lo que nuevamente comprobamos que nuestra aproximación nos da un buen resultado.

Ahora para el último de los primeros cinco momentos usamos

$$\langle v_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(\vec{x}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

Nuevamente substituyendo la ecuación (3.71) y usando el cambio de variable $\vec{v} = \vec{v} - \vec{u}$, vemos que las únicas integrales diferentes de cero son

$$\begin{aligned} \langle v_2 \rangle &= \rho (m/2\pi K T)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-m/2KT} \vec{v} \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot \vec{v} \\ & [1 - 3m/2KT (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m] d\vec{v} + \vec{u}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m/2KT} \vec{v} \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot \vec{v} \\ & [1 - 3m/2KT (a_{im} + a_{mi}) v_i v_n] d\vec{v} \end{aligned} \quad (3.77)$$

calculando las integrales Gaussianas obtenemos

$$\langle v_z \rangle = 3\rho KT/m + \rho U^2 - \left[15\rho KT/m + (9/2)\rho U^2 \right] (a_{im} + a_{mi})/\nu C_{ij} C_{mj} \quad (3.78)$$

Como podemos observar de (3.74), (3.76) y (3.78) nuestra función de distribución en ausencia de calentamiento viscoso nos reproduce los primeros cinco momentos de la ecuación KBG con una corrección. El punto importante es que todas estas correcciones a los momentos son del orden a^2 con lo que podemos concluir que dentro de nuestra aproximación de tiempo de relajación único la función de distribución es buena.

CAPITULO IV

APLICACIONES

4.1. PROPIEDADES TERMODINAMICAS FUERA DE EQUILIBRIO

En este capítulo calcularemos explícitamente algunas propiedades termodinámicas fuera de equilibrio de nuestro modelo usando la función de distribución obtenida en ausencia de calentamiento, ecuación (3.71).

Primero calcularemos la entropía de Boltzmann definida como

$$S(\vec{r}, t) = -K \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \log f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (4.1)$$

en donde K es la constante de Boltzmann.

Como es válida la hipótesis de homogeneidad espacial y estamos usando la solución de no calentamiento pero existe un gradiente constante en la velocidad, esta entropía será función sólo del tiempo y del valor de la razón de corte. Substituyendo la ecuación (3.71) tenemos

$$\begin{aligned} S(\vec{a}, t) = & -K \log \left[\int (m/2\pi K T)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \right. \\ & \left. + Km/2KT \int_{-\infty}^{\infty} (\vec{v} - \vec{U}) \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot (\vec{v} - \vec{U}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \right] \quad (4.2) \end{aligned}$$

Nótese que la primera integral es el primer momento de la distribución y está dado por la ecuación (3.74). Para evaluar la segunda integral usamos los resultados del apéndice B y obtenemos

$$S(\vec{a}, t) = S_0 + S_1(\vec{a}, t) \quad (4.3)$$

en donde S_0 es la entropía de equilibrio local y está dada por

$$S_0 = -K\rho \left\{ \log \left[\rho(m/2\pi K T)^{3/2} \right] - 3/2 \right\} \quad (4.4)$$

Obsérvese que este valor S_0 es constante, ya que las cantidades de que depende son constantes en nuestra aproximación de no calentamiento. El término $S_1(\vec{a}, t)$ es la contribución a la entropía debido a que el sistema se encuentra fuera de equilibrio y en este caso es

$$S_1(\vec{a}, t) = 9/2 \rho K/v (a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} \left\{ \log \left[\rho(m/2\pi K T)^{3/2} \right] - 5/2 \right\} \quad (4.5)$$

La dependencia temporal de S_1 está implícitamente en el valor de \vec{C} que es la matriz que diagonaliza a $\vec{\Gamma}(-t)$ (apéndice B) y el producto $\vec{a} \cdot \vec{C}$ que aparece en la ecuación (4.5) se calcula para el caso particular de flujo cortante en un plano en el apéndice C resultando ser

$$-B(a, t) \equiv (a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} = -at^2 \left[2 + a^2 t^2 + at(4 + t^2 a^2)^{1/2} \right] \quad (4.6)$$

y en este caso podemos escribir $S_i(\vec{a}, t)$ como

$$S_i(\vec{a}, t) = 9/2 \rho K/v B(a, t) \{5/2 - \log [p(m/2\pi K T)^{3/2}]\} \quad (4.7)$$

Podemos observar que al aumentar a , aumentará el valor de la contribución fuera de equilibrio a la entropía, esto significa que mientras más lejos estemos de equilibrio, mayor será el valor de la entropía. Más aún podemos calcular la producción de entropía tomando la derivada temporal de la ecuación (4.3),

$$dS(\vec{a}, t)/dt = dS_i(\vec{a}, t)/dt \quad (4.8)$$

Hay que hacer notar, la producción de entropía debe incluir un término de flujo de entropía, Q/T , el cual para nuestro caso particular de Moléculas de Maxwell es idénticamente cero, pero en cualquier otro caso debe ser tomado en cuenta en los cálculos (9).

Ahora bien usando las ecuaciones (4.6) y (4.7) en (4.8) obtenemos

$$dS(\vec{a}, t)/dt = 9/2 \rho K/v dB/dt \{5/2 - \log [p(m/2\pi K T)^{3/2}]\} \quad (4.9)$$

en donde dB/dt esta dada por

$$dB(a, t)/dt = a^2 \{2 [1+at (4 + a^2 t^2)^{1/2}] + a^2 t^2 [3+at(4+a^2 t^2)^{-1/2}]\} \quad (4.10)$$

Para ver más claramente el comportamiento de la producción de entropía respecto a la razón de corte y el tiempo grafiquemos (4.9) para el Cloro entre 20°C y 100°C que es el intervalo de temperatura para el que puede describirse por el potencial de Moléculas de Maxwell. Puesto que el fluido debe ser diluido, supondremos una densidad reducida, ρ^* , definida por

$$\rho = \rho^* \sigma^3 \quad (4.11)$$

de 0.1 y donde σ es el diámetro de las moléculas de Cloro y está dada por

$$\sigma = 2.77 \text{ \AA} \quad (4.12)$$

Tomando 60°C como valor de la temperatura, substituyendo el valor de la masa del cloro dada por $m=5.8332206 \times 10^{-26}$ Kg, la K y la frecuencia ν dada por la ecuación (A.23) obtenemos

$$K'/K \, dS/dt = 0.2575968 \times 10^{-10} \, dB/dt \quad (4.13)$$

en donde K' es la magnitud de $\epsilon^{\frac{1}{2}} \sigma^2$ con ϵ y σ representando la intensidad y el alcance del potencial de Maxwell respectivamente. Fijando el valor de a y variando el tiempo obtenemos las gráficas 1, 2 y 3, respectivamente, que representan la producción de entropía por la constante K'/K para el cloro a una temperatura de 60°C.

Como podemos observar, al aumentar el valor de a , aumenta la producción de entropía, para valores de $a=1$, esta producción es ya considerable y para $a=5$ es mucho mayor, esto nos diría que con

forme nos alejamos de equilibrio hay una mayor producción de entropía. Es preciso señalar que para algún valor de la razón de corte puede haber alguna inestabilidad hidrodinámica, pero como hemos mencionado, este no se tomará en cuenta dentro del contexto del trabajo, por lo que hemos tomado valores arbitrarios de a .

Por otra parte es importante observar como aún cuando hemos considerado un proceso isotérmico, el hecho de existir un gradiente en la velocidad, hace que tengamos un proceso irreversible, - que se refleja en que la producción de entropía es distinta de cero, y aún más, como podemos ver esta producción es una función monótona creciente, lo cual es una comprobación de el teorema H y también exhibe la validez de la hipótesis de equilibrio local.

Ahora bien, como ya conocemos la función de distribución en ausencia de calentamiento podríamos calcular otros potenciales termodinámicos fuera de equilibrio, así como flujos de masa, de energía, etc. Lo que haremos será calcular la energía libre de Helmholtz y comprobar que fuera de equilibrio se conserva la relación entre la entropía, la energía y la energía libre que existe en equilibrio local. Para esto usaremos la definición cinética de la energía libre

$$F(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} (1/2 m v^2 + KT \log f) f d\mathbf{v} \quad (4.14)$$

Nótese que la segunda integral es igual a $-S(\mathbf{a}, t)/K$, entonces -- substituyendo este valor y usando que la primera integral es el

quinto momento de la distribución y está dado por la ecuación -
(3.78) obtenemos

$$F(\vec{\kappa}, t) = 1/2 m \{ 3\rho KT/m + \rho u^2 - 15\rho KT/m (a_{im} + a_{mc} \gamma/v) C_{ij} C_{mj} - \\ - 9/2 \rho u^2 (a_{im} + a_{mc} \gamma/v) C_{ij} C_{mj} \} - KT/K S(\vec{a}, t) \quad (4.15)$$

Agrupando términos podemos escribir esta ecuación como

$$F(\vec{\kappa}, t) = E(\vec{\kappa}, t) - T S(\vec{a}, t) \quad (4.16)$$

en donde $S(\vec{a}, t)$ esta dada por la ecuación (4.3) y $E(\vec{\kappa}, t)$ es

$$E(\vec{\kappa}, t) = \epsilon_0(\vec{\kappa}) + \epsilon_1(\vec{a}, \vec{\kappa}, t) \quad (4.17)$$

con

$$\epsilon_0(\vec{\kappa}) = 3/2 \rho KT + m/2 \rho u^2(\vec{\kappa}) \quad (4.18.a)$$

$$\epsilon_1(\vec{a}, \vec{\kappa}, t) = -3/2 (a_{im} + a_{mc} \gamma/v) C_{ij} C_{mj} (5\rho KT + 3/2 m \rho u^2) \quad (4.18.b)$$

y corresponden a la densidad de energía en equilibrio local, y la contribución a dicha energía por encontrarse el sistema fuera de equilibrio respectivamente. Por consiguiente podemos observar - que se cumple la relación entre los potenciales termodinámicos que se satisface en equilibrio local. Es decir, los estados de

no equilibrio inducidos en el sistema son compatibles con la hipótesis de equilibrio local.

Vamos a calcular por último el flujo de energía libre, que está definido cinéticamente como

$$W_F = \int_{-\infty}^{\infty} (1/2 m v^2 + KT \log f(\vec{x}, \vec{v}, t)) f(\vec{x}, \vec{v}, t) \vec{v} d\vec{v} \quad (4.19)$$

Para evaluar el primer término sustituimos la ecuación (3.72) y haciendo el cambio de variable $\vec{V} = \vec{v} - \vec{u}$ obtenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}^3 f d\vec{v} = \int (\vec{v} + \vec{u})^3 \rho (m/2\pi KT)^{3/2} e^{-m/2KT \vec{v} \cdot \vec{v}} \Gamma(-t) \cdot \vec{v} \{1 - 3m/2KT v (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m\} d\vec{v} \quad (4.20)$$

desarrollando el binomio y evaluando las integrales tenemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}^3 f d\vec{v} = 3 u \left[3/2 \rho KT/m - 45/4 \rho KT/m (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m C_{ij} C_{mj} \right] + u^3 \left[\rho - 9/2 \rho (a_{im} + a_{mi}) v_i v_m C_{ij} C_{mj} \right] \quad (4.21)$$

Para evaluar el segundo término sustituimos el $\log f$ y obtenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}^3 f \log f d\vec{v} = \log \left[\rho (m/2\pi KT)^{3/2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}^3 f d\vec{v} - m/2KT \int_{-\infty}^{\infty} \vec{v}^3 (\vec{v} - \vec{u}) \cdot \vec{v} \Gamma(-t) \cdot (\vec{v} - \vec{u}) f d\vec{v} \quad (4.22)$$

La primera integral de (4.22) es el segundo momento de la distribución dado por la ecuación (3.76) y para evaluar la segunda integral usamos el resultado del apéndice B y tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{v} \log \delta \, d\vec{v} = \left[\rho u + 9/2 \rho u (a_{im} + a_{mi}) / v \, C_{ij} C_{mj} \right] \log \left[\rho (m/2\pi kT)^{3/2} \right] - m/2kT \left[3/2 \rho u kT/m - 45/4 \rho u / v (a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} kT/m \right] \quad (4.23)$$

Por último substituyendo (4.21) y (4.23) en (4.19) tenemos

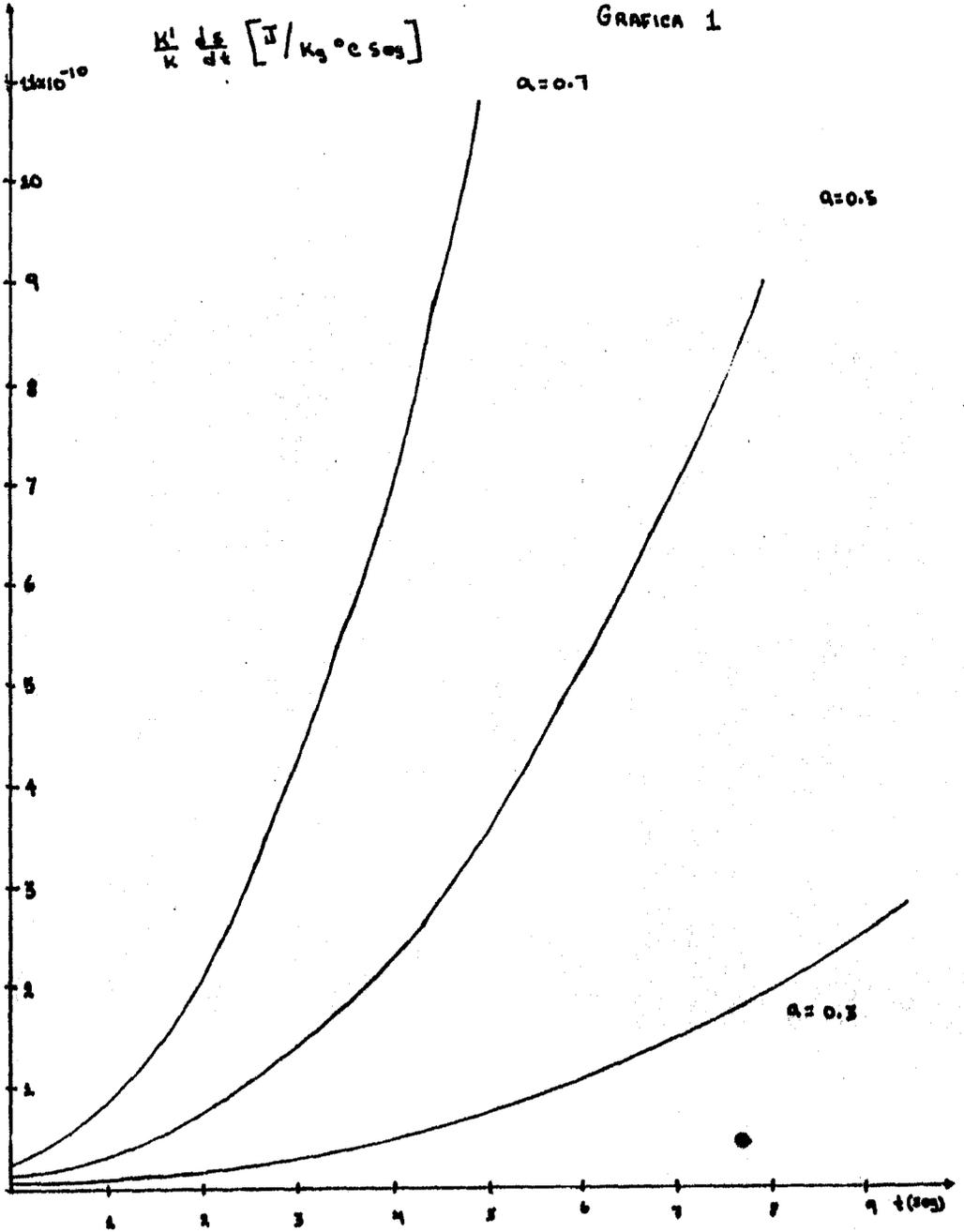
$$\omega_F = u \left[\epsilon_0(\vec{h}) - T S_0 \right] + u \left[\epsilon_1(\vec{a}, \vec{h}, t) - T S_1(\vec{a}, t) \right] \quad (4.24)$$

en donde S_0 y S_1 están dadas por (4.4) y (4.5) respectivamente y ϵ_0 y ϵ_1 están dadas por (4.18.a - b).

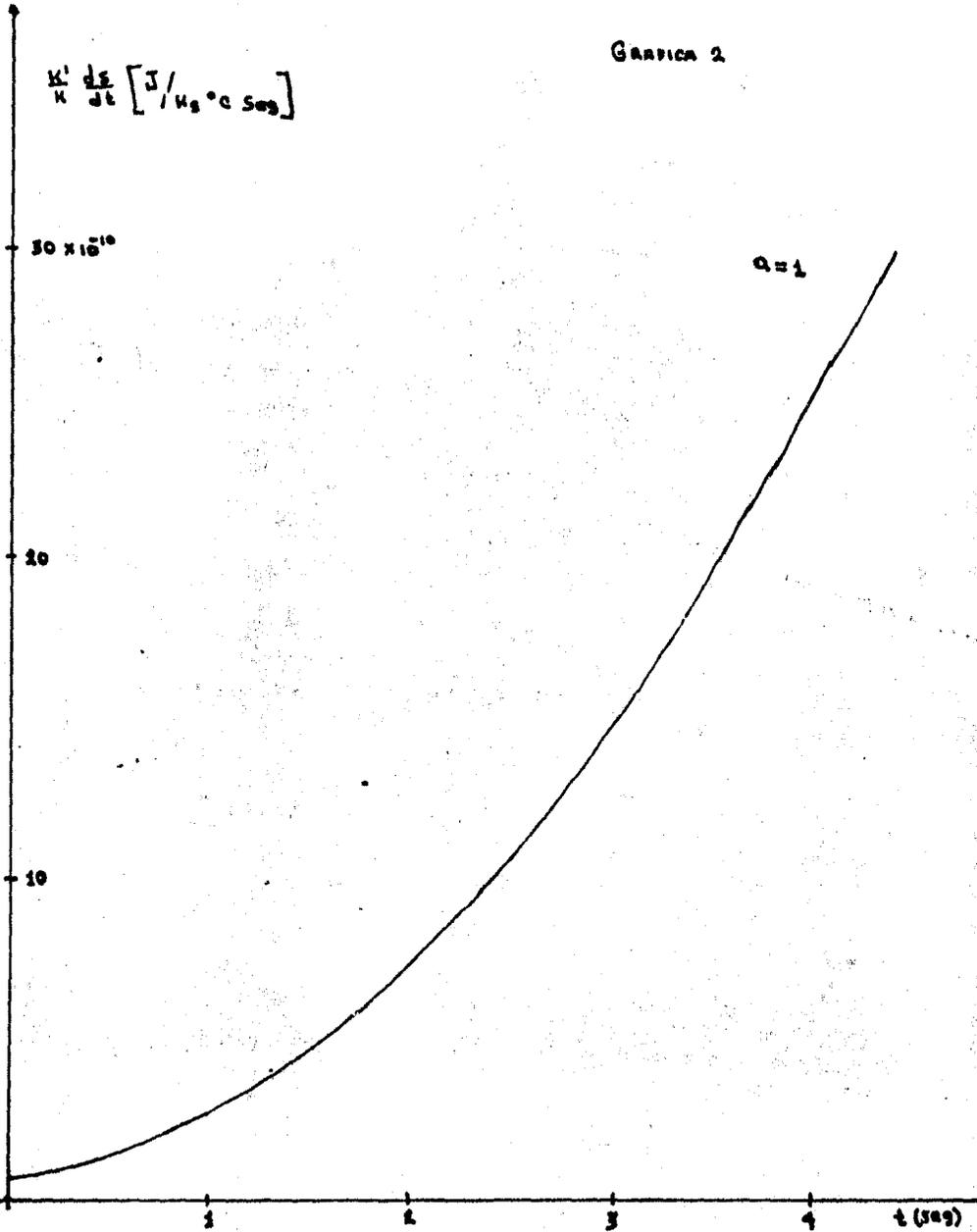
Finalmente sólo mencionaremos que una vez conocida la función de distribución podemos conocer, en principio, otras propiedades irreversibles del sistema como son los flujos y también, por ejemplo, pueden calcularse y comprobarse las relaciones de Onsager, o su generalización si el sistema está más lejos de equilibrio. Sin embargo esto está fuera del alcance de este trabajo y sólo he

mos calculado la entropía, la energía libre y el flujo de energía como ilustración de la aplicabilidad de nuestro modelo.

GRAFICA 1

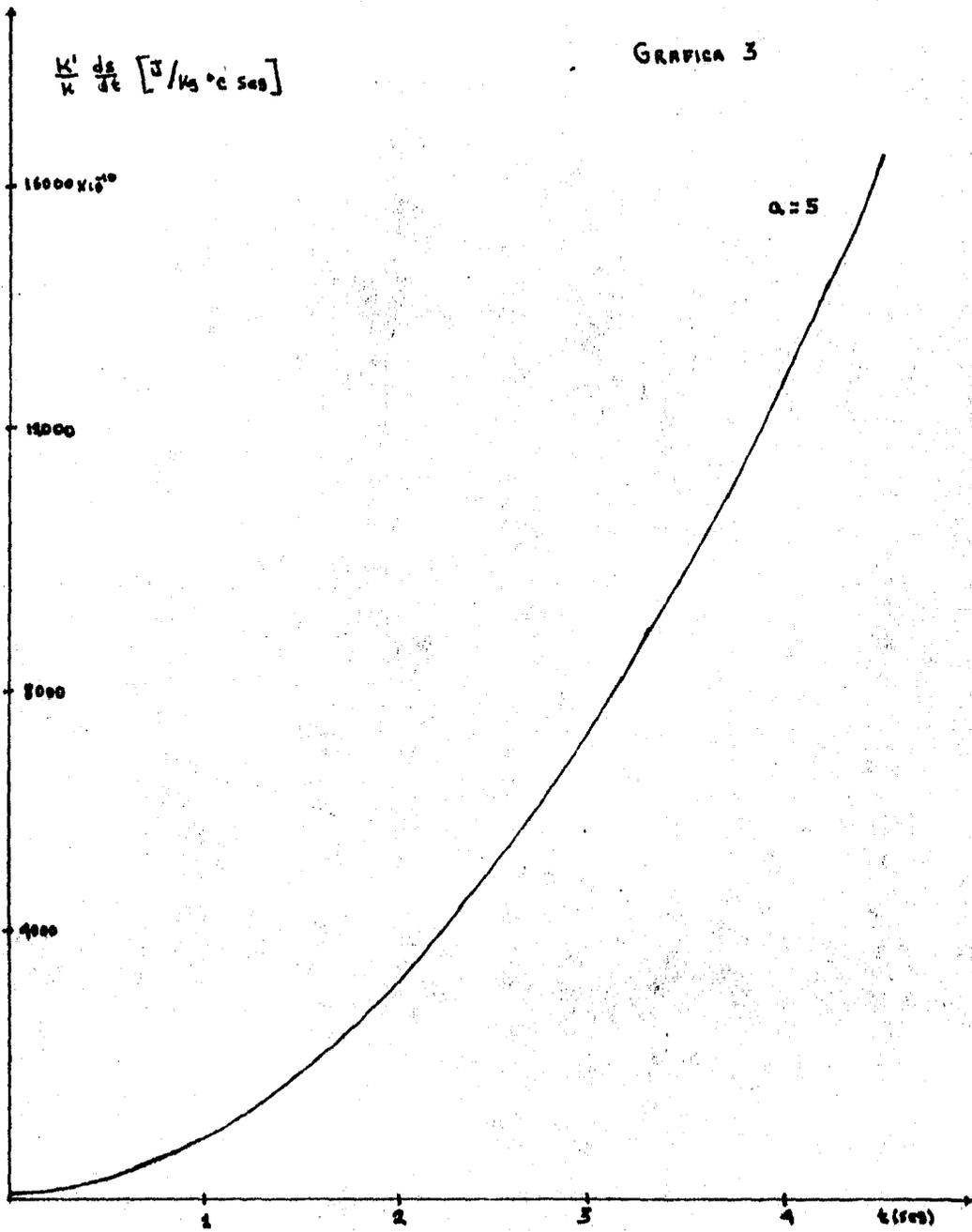


GRAPHIC 2



$$\frac{M'}{K} \frac{ds}{dt} \left[\frac{J}{kg \cdot ^\circ C \cdot sec} \right]$$

GRAFICA 3



CAPITULO V

CONCLUSIONES

Como hemos visto en la sección correspondiente, el modelo empleado dentro de este estudio es sencillo, y algunas de sus hipótesis, como la de homogeneidad espacial, bastante restrictivas. Sin embargo a pesar de esto no está tan alejado de la realidad como pudiera pensarse: ya se ha mencionado que el cloro en un intervalo entre 20°C y 100°C puede describirse mediante el potencial de moléculas de Maxwell y esto nos ha permitido obtener resultados y hacer cálculos como el de la producción de entropía lo cual muestra su utilidad práctica al calcular propiedades fuera de equilibrio.

Por otra parte, debe mencionarse que este modelo tiene otras restricciones, que provienen del hecho de que no podemos suponer que estamos muy lejos de equilibrio local, ya que es dentro de este intervalo donde es válida la aproximación KBG y las hipótesis que hemos usado, pero esto no necesariamente significa que estemos cerca de equilibrio.

Además es importante decir, que las dificultades para encontrar una solución exacta pueden, en principio, ser salvadas, y ése es un punto en el que puede continuarse este trabajo. Aún más debemos enfatizar que el hacer una aproximación de no calentamiento inducida por las dificultades para encontrar una solución exacta, nos restringió en el rango de validez de la solución pero no nos

limitó, en el sentido de que aún así nos encontramos con un problema fuera de equilibrio, producido por la existencia de un gradiente en la velocidad, el cual además de sacar al sistema de equilibrio es en cierta forma una medida de que tan lejos de dicho equilibrio nos encontramos.

Por último queremos enfatizar el que aún con un modelo muy sencillo, hemos podido obtener una expresión para la función de distribución en la aproximación de no calentamiento y esta nos ha permitido calcular propiedades específicas fuera de equilibrio como son la entropía y la energía libre de Helmholtz y todavía más nos ha permitido comprobar que la relación entre potenciales se sigue conservando aún fuera de equilibrio, de igual manera que el encontrar que la producción de entropía es positiva y aumenta conforme transcurre el tiempo, lo cual nos muestra que este modelo permite obtener resultados explícitos.

APENDICE A

CALCULO DE ν PARA MOLECULAS DE MAXWELL

De la ecuación (2.66) tenemos que ν esta dada por

$$\nu(\vec{v}) = \int \int \sigma \vec{g} \, d\Omega \, d\vec{v}_1 \quad (A.1)$$

en donde \vec{g} es la velocidad relativa. Escribiendo la sección diferencial transversal de colisión, σ , y la diferencial de ángulo sólido, $d\Omega$, en función de el parámetro de impacto, s , tenemos

$$\nu(\vec{v}) = -2\pi \int \int \vec{g} \, S \, ds \, d\vec{v}_1 \quad (A.2)$$

Ahora bien, del problema de dispersión de Rutherford sabemos que la ecuación de la órbita para un potencial centra $U(r)$ esta dada por

$$dr/d\alpha = r/S \left(r^2 - (2 U(r)/g^2 \mu) r^2 - S^2 \right)^{1/2} \quad (A.3)$$

en donde $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ es la masa reducida y (α, r) son las coordenadas polares relativas de la partícula i que incide sobre la partícula blanco 1 según se muestra en la figura A.1.

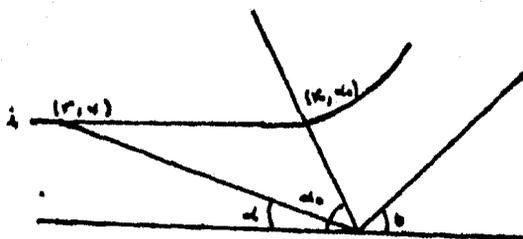


FIG. A.1

como (α_0, r_0) son las coordenadas de el punto de máximo acercamiento se cumple que

$$dr_0/dt = 0 \quad (A.4)$$

y

$$\alpha_0 = \int_{r_0}^{\infty} \frac{d\alpha}{dr} dr = \int_{r_0}^{\infty} \frac{S}{r} dr \left[r^2 - \left(\frac{2U(r)}{g^2 \mu} \right) r^2 - S^2 \right]^{-1/2} \quad (A.5)$$

De la figura A.1, se ve que α_0 y el ángulo de dispersión θ son relativos por lo que se cumple

$$\theta = \pi - 2\alpha_0 = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r} S \left[r^2 \left(1 - \frac{2U(r)}{g^2 \mu} \right) - S^2 \right]^{-1/2} \quad (A.6)$$

Supongamos que $U(r) = K/r^n$ en donde $K = \text{cte}$. Haciendo el cambio de variable $r = xS$ (A.6) se reescribe como

$$\theta = \pi - 2 \int dx/x \left[x^2 \left(1 - \frac{2K/\mu g^2}{x^n} S^n \right) - 1 \right]^{-1/2} \quad (A.7)$$

Si además definimos

$$y^{n/4} = \left(\frac{2K/\mu g^2 S^n}{x^n} \right)^{1/2}$$

entonces

$$dy = 2 \left(\mu g^2 / 2K \right)^{2/n} S^n dx \quad (A.8)$$

y multiplicando por g se obtiene

$$g S d S = 1/2 (2K/\mu)^{2/n} g^{1-4/n} dy \quad (\text{A.9})$$

De esta ecuación es evidente que para que $g S d S$ no dependa explícitamente de g debe cumplirse que $n = 4$, lo que nos define un potencial de Maxwell, es decir con esto

$$g S d S = 1/2 (2K/\mu)^{1/2} dy \quad (\text{A.10})$$

y

$$u(r) = K/r^4 \quad (\text{A.11})$$

Ahora, para calcular explícitamente el valor de v para moléculas de Maxwell, en la ecuación (A.6) sustituimos (A.11)

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} S dr [r^4 - 2K/g^2 M - S^2 r^2]^{-1/2} \quad (\text{A.12})$$

Haciendo el cambio de variable $r = x s$ y usando la definición

$$y^2 = S^4 \mu g^2 / 2K \quad (\text{A.13})$$

tenemos

$$\theta = \pi - 2 \int_{\Delta x_0}^{\infty} dx [x^2 - A] (x^2 + B)]^{-1/2} \quad (\text{A.14})$$

en donde

$$A = 1/2 + (1/4 + 1/y^2)^{1/2} \quad (\text{A.15.a})$$

$$B = -1/2 + (1/4 + 1/y^2)^{1/2} \quad (\text{A.15.b})$$

Integrando ⁽⁶⁾ la ecuación (A.14) tenemos

$$(\pi - \theta)/2 = 1/2^{1/2} F\{\text{arc Sen}[2z/z+2\kappa_0^2-1]^{1/2}, z+1/2z^{1/2}\} \quad (\text{A.16})$$

en donde F es una función elíptica y $z = (1 + 4/y^2)^{1/2}$. Si ahora tomamos el límite cuando $\kappa_0 \rightarrow \pi$, $F \rightarrow \pi$, esto implica que

$$(\pi - \theta)/2 = \pi/2^{1/2} \quad (\text{A.17})$$

Substituyendo z y tomando diferenciales obtenemos

$$dy = -64 \pi^4 (\pi - \theta) [(2\pi)^4 - (\pi - \theta)^4]^{3/2} d\theta \quad (\text{A.18})$$

si ahora substituímos la ecuación (A.16) en (A.10) obtenemos

$$gSdS = - (2K/\mu)^{1/2} 32\pi^4 (\pi - \theta) [(2\pi)^4 - (\pi - \theta)^4]^{-3/4} d\theta \quad (\text{A.19})$$

y substituyendo esta ecuación en (A.2)

$$v(\vec{v}) = 64 \pi^5 (2k/\mu)^{1/2} \int_0^\pi (\pi - \theta) [(2\pi)^4 - (\pi - \theta)^4]^{-3/2} d\theta \int_{\theta_0} d\vec{v} \quad (\text{A.20})$$

Para evaluar esta expresión es necesario evaluar las integrales sobre θ y sobre \vec{v} . La primera integral se calcula haciendo dos cambios de variable, primero $x = \pi - \theta$ y después $x^2 = a^2 \text{sen } \phi$ con

$a = 2\pi$. Esto da

$$v(\vec{v}) = 32\pi^5 a^2 (2K/\mu)^{1/2} \int_0^{\sin^{-1} \pi^2/a^2} d\phi [a^6 \cos^2 \phi]^{-1} \int \delta^3 d\vec{v}, \quad (\text{A.21})$$

e integrando obtenemos finalmente

$$v(\vec{v}) = 0,5163\pi (2k/\mu)^{1/2} \rho \quad (\text{A.22})$$

en donde hemos identificado $\rho = \int \delta^3 d\vec{v}$. Como $\mu = M_1 m_1 / M_1 + m_1$ y en nuestro modelo las partículas son idénticas e indistinguibles, -- $\mu = m/2$; usando la definición (2.66), $K = \epsilon \alpha_0^4$. Substituyendo estos valores en (A.22) obtenemos finalmente

$$v(\vec{v}) = 0,5163 \pi (4 \epsilon_0/m)^{1/2} \sigma^2 \rho = v \quad (\text{A.23})$$

Nótese que como ρ , σ , ϵ , m son constantes v no depende de \vec{v} y es constante.

APENDICE B

INTEGRALES GAUSSIANAS MULTIDIMENSIONALES*

El objeto de este apéndice es evaluar integrales del tipo

$$J \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-b \vec{h}' \cdot \vec{G} \cdot \vec{h}) d^n \vec{h} \quad (\text{B.1})$$

en donde \vec{G} es una matriz simétrica de $n \times n$ y b una constante positiva.

Puesto que \vec{G} es simétrica existe una matriz ortogonal \vec{C} tal que $\vec{C}' \cdot \vec{G} \cdot \vec{C} = \vec{\Lambda}$, en donde $\vec{\Lambda}$ es diagonal y λ_j es el j -ésimo eigenvalor de \vec{G} . Definamos al vector \vec{u} por $\vec{h} = \vec{C} \cdot \vec{u}$. Entonces

$$b \vec{u}' \cdot \vec{C}' \cdot \vec{G} \cdot \vec{C} \cdot \vec{u} = b \vec{u}' \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{u} = b \sum_j \lambda_j u_j^2 \quad (\text{B.2})$$

y como \vec{C} es ortogonal, $d^n \vec{h} = d^n \vec{u}$. En consecuencia, de esta transformación se sigue que

$$J = \prod_{j=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-b \lambda_j u_j^2) d u_j = \prod_{j=1}^n [\pi/b \lambda_j]^{1/2} = [\pi/b]^{n/2} / (\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n)^{1/2} \quad (\text{B.3})$$

pero como $\prod_{j=1}^n \lambda_j = |\vec{G}|$, finalmente obtenemos

$$J = [\pi/b]^{n/2} / |\vec{G}|^{1/2} \quad (\text{B.4})$$

*Otro tipo de integrales gaussianas multidimensionales se calculan en la referencia 7

APENDICE C

CALCULO EXPLICITO DEL FACTOR $(a_{im} + a_{mi})C_{ij}C_{mj}$

En este apéndice encontraremos una expresión explícita para el factor de corrección $(a_{im} + a_{mi})C_{ij}C_{mj}$, que aparece en las ecuaciones (3.74, 3.76, 3.78, 4.5, 4.18.a - b) para el caso particular de un flujo cortante plano definido por $\vec{a} = a\delta_{i2}\delta_{j1}$. Para esto debemos tener en cuenta que los elementos C_{ij} pertenecen a la matriz que diagonaliza a $\vec{\Gamma}(-t)$ (ver apéndice B, ecuación B.2), por consiguiente debemos calcular primero $\vec{\Lambda}(-t)$ y después $\vec{\Gamma}(-t)$.

Substituyendo $\vec{a} = a\delta_{i2}\delta_{j1}$ en la ecuación (3.44) obtenemos

$$\vec{\Lambda}(-t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ ta & 1 \end{pmatrix} \quad (C.1)$$

y usando esta ecuación en (3.55) tenemos que

$$\vec{\Gamma}(-t) = \begin{pmatrix} 1 + t^2 a^2 & ta \\ ta & 1 \end{pmatrix} \quad (C.2)$$

Ahora bien, como C_{ij} son los elementos de la matriz que diagonaliza a $\vec{\Gamma}(-t)$ entonces se cumple que

$$\vec{C}^T \cdot \vec{\Gamma}(-t) \cdot \vec{C} = \lambda \vec{I} \quad (C.3)$$

en donde λ son los eigenvalores de $\vec{\Gamma}(-t)$ y están definidos por

$$|\vec{\Gamma}(-t) - \lambda \vec{I}| = 0 \quad (C.4)$$

Resolviendo esta ecuación obtenemos

$$\lambda_1 = 1 + t^2 a^2 / 2 + t a (1 + t^2 a^2 / 4)^{1/2} \quad (\text{C.5.a})$$

$$\lambda_2 = 1 + t^2 a^2 / 2 - t a (1 + t^2 a^2 / 4)^{1/2} \quad (\text{C.5.b})$$

Por otra parte los elementos de \vec{C} se obtienen desarrollando (C.3) lo que nos da el sistema

$$C_{11}^2 (1 + t^2 a^2) + 2 C_{11} C_{21} t a + C_{21}^2 = \lambda_1 \quad (\text{C.6.a})$$

$$C_{11} C_{12} (1 + t^2 a^2) + t a (C_{11} C_{22} + C_{12} C_{21}) + C_{21} C_{22} = 0 \quad (\text{C.6.b})$$

$$C_{11} C_{12} (1 + t^2 a^2) + t a (C_{11} C_{22} + C_{12} C_{21}) + C_{21} C_{22} = 0 \quad (\text{C.6.c})$$

$$C_{12}^2 (1 + t^2 a^2) + 2 C_{12} C_{22} t a + C_{22}^2 = \lambda_2 \quad (\text{C.6.d})$$

Como las ecuaciones (C.6.b) y (C.6.c) son iguales, esto implica que tenemos tres ecuaciones y cuatro incógnitas, por lo que tenemos un valor libre. Si arbitrariamente fijamos

$$C_{22} = 0 \quad (\text{C.7.a})$$

resolviendo el sistema (C.6) se tiene que

$$C_{11} = -ta \left[\lambda_1 (1 + t^2 a^2)^{-1} \right]^{1/2} \quad (C.7.b)$$

$$C_{12} = \left[\lambda_2 (1 + t^2 a^2)^{-1} \right]^{1/2} \quad (C.7.c)$$

$$C_{21} = \left[\lambda_1 (1 + t^2 a^2) \right]^{1/2} \quad (C.7.d)$$

Si ahora desarrollamos $(a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj}$ tomando en cuenta que $\overset{+}{a} = a \delta_{i2} \delta_{j1}$ y que $C_{22} = 0$ tenemos

$$(a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} = 2 a C_{1j} C_{2j} \quad (C.8)$$

y por último substituyendo (C.7.b - c) y (C.5.a - b) obtenemos

$$(a_{im} + a_{mi}) C_{ij} C_{mj} = -a^2 \star \left[2 + a^2 t^2 + ta (4 + t^2 a^2)^{1/2} \right] \quad (C.9)$$

que es la expresión explícita para el factor de corrección.

REFERENCIAS

- 1.- García Colín S. L., Ciento diez años de teoría cinética de los gases, *Rev. Mex. Fís.*, 28, No. 2 (1982) 121-148
- 2.- Liboff, R. L., Introduction to the Theory of Kinetic Equations (Jhon Wiley, New York, 1962) cap. 5.
- 3.- Mc Quarrie, D.A., Statistical Mechanics (Harper and Row, New York, 1976) Cap. 18,28.
- 4.- Reif. F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics - (Mc Graw-Hill, New York, 1965) cap. 13.
- 5.- Gradshteyn, I. S., and Ryzhik, I. M., Table of Integrals, Series and Products (Academic Press, New York, 1980).
- 6.- Lavrentiev, M., Chabat, B., Methods of the Theory in Complex Variable Functions (Mir, Moscú, 1972)
- 7.- Hanley, H. J. M., Transport Phenomena in Fluids (Marcel - Dekker, New York, 1969) cap. 5, apéndice.
- 8.- Marchetti, M. C., and Dufty, J. W., Tagged Particle Fluctuations in unifor shear flow, *J. Stat. Phys.* 32 (1983). Apéndice A.
- 9.- Rodríguez, R.F., López de Haro M., and Del Castillo, L.F. - Compatibility between extended irreversible thermodynamics and kinetic theory: unifor shear flow, *J. Nonequilib. Thermod.* (1984) (en prensa)
- 10.- Rodríguez, R.F., Salinas, R.E., and Dufty, J., Fokker-Planck and Langevin description for fluctuations in unifor shear flow, *J. Stat. Phys.*, 32 No. 2 (1983).

- 11.- Willis, D. R., Comparison of Kinetic theory analyses of linearized Couette Flow, *Phys, Fluids*, 5, 127 (1962).
- 12.- Huang, K., Statistical Mechanics (J. Wiley, New York, 1968).
- 13.- Goldstein, H., Classical Mechanics (Addison-Wesley, Massachusetts, 1980). 2^{da} Edition, cap. 4.
- 14.- Polewczak, J., Greenberg, M., Some Remarks about continuity Properties of local Maxwelliana and existence theorema for the BGK model of the Boltzmann equation, *J. Stat. Phys.*, 33 (1983) 387.
- 15.- Ferziger, J.H., and Kaper, H.G., Mathematical theory of -- transport Processes in Gases (North Holland Publishing Co., Amsterdam London, 1972)
- 16.- Cercigniani, C., Mathematical Methods in Kinetic Theory -- (Plenum Press, New York, 1969)
- 17.- Rodríguez, R.F., y Ortega, P., (en preparación) (1984)