



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIOS VARIACIONALES EN SISTEMAS
FUERA DE EQUILIBRIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
P R E S E N T A :
FEDERICO VAZQUEZ HURTADO

DIRECTORES DE TESIS: DR. MARIANO LOPEZ DE HARO Y
DR. JESUS ANTONIO DEL RIO PORTILLA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1996

RECIBIDO
0382
7
2ej



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

JURADO

DR. LEOPOLDO GARCÍA-COLÍN SCHERER, UAM-I
DR. FRANCOIS LEYVRAZ WALTZ, IF-UNAM
DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO, IIM-UNAM
DR. EDUARDO RAMOS MORA, IIM-UNAM
DR. JOSÉ FRANCISCO RECAMIER ANGELINI, IF-UNAM
DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA, IIM-UNAM
DR. ROSALÍO FERNANDO RODRÍGUEZ ZEPEDA, IF-UNAM

Agradezco en primer lugar las facilidades que la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos me otorgara mediante la gestión del Dr. Iván Ortega Blake, director de la misma, para disponer de un permiso laboral durante el periodo comprendido entre agosto de 1994 y agosto de 1995 para realizar esta tesis. Durante ese lapso recibí la hospitalidad del Grupo de Física Teórica del Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde la mayor parte de este trabajo se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Mariano López de Haro y el Dr. Jesús Antonio del Río Portilla. A Mariano y a Antonio, grandes amigos, confío poder retribuir con creces el apoyo incondicional, la confianza y el aliento de que fui objeto, y soy, de su parte siempre. La agudeza de su intuición física fué crucial para el trabajo.

También agradezco, muy sinceramente, a los doctores Leopoldo García-Colín S. de la UAM-I, Francois Leyvraz Waltz y José Francisco Reçamier Angelini del Laboratorio de Cuernavaca del IFUNAM, Eduardo Ramos Mora del Laboratorio de Energía Solar del IIMUNAM y Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda del IFUNAM su aceptación para formar parte del jurado que evaluó el trabajo. Particularmente, al Dr. García-Colín el haber hecho de mi conocimiento algunas de las referencias que resultaron fundamentales para el desarrollo del mismo. Los comentarios, observaciones, cuestionamientos y sugerencias de todos ellos contribuyeron sin duda alguna a refinar conceptualmente la tesis. Al M. en C. Miguel Angel Olivares su amable disposición a discutir algunos aspectos básicos de las ideas físicas.

Me es muy grato agradecer, en especial, el seguimiento que la Dra. Julia Tagüña Parga y el Dr. Eduardo Ramos Mora del Laboratorio de Energía Solar hicieron de mi trabajo durante mi estancia en el laboratorio, siempre lleno de cordialidad y vital aliento. También por su amable interés al Dr. Mario Favila y a la Dra. Gabriela Vázquez del IE, a la M. en C. Carolina Godoy, al Dr. Joaquín Escalona, al M. en C. Eduardo Lugo, al M. en C. Miguel Robles y a Hugo Salas, todos ellos de la FCUAEM.

No menos importante resultó para mí el apoyo de Angélica González de la Biblioteca del Laboratorio de Cuernavaca del IFUNAM, siempre solidariamente eficaz en su labor.

Debo, finalmente, mencionar que durante el desarrollo de la tesis conté con el apoyo de una beca de CONACyT para término de doctorado y de la Dirección de Intercambio Académico de la UNAM durante los estudios doctorales.

**Dedicado a mi pequeña familia:
Tania y su dulzura, Pável y su templanza, Eugenia y su impulso imperioso.**

**Y a mis padres: Mario y Concepción,
con mi más profundo afecto.**

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
I. FLUCTUACIONES EN LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE CERCA DE EQUILIBRIO.	
Introducción.....	7
El uso de principios variacionales en la descripción mesoscópica de procesos irreversibles.....	9
El uso de funciones potenciales en el problema variacional.....	13
La formulación variacional de sistemas termodinámicos cerca de equilibrio.....	17
Las relaciones de Onsager y la existencia de principios variacionales clásicos.....	19
La probabilidad de transición entre estados termodinámicos.....	23
II. LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA Y SU FORMULACIÓN VARIACIONAL.	
Introducción.....	30
Forma axiomática de la termodinámica irreversible extendida.....	31
Ondas de calor no lineales.....	32
El conductor rígido de calor no lineal.....	34
Principios variacionales restringidos y fluctuaciones.....	39
III. LA FORMULACIÓN VARIACIONAL CLÁSICA DEL TRANSPORTE HIPERBÓLICO.	
Introducción.....	43
El método de los potenciales y el transporte hiperbólico.....	44
Una estructura de Poisson para el transporte hiperbólico.....	49
Las relaciones de Onsager y el transporte hiperbólico.....	51
Invariancia de norma del esquema hamiltoniano.....	52
IV. DESCRIPCIÓN MESOSCÓPICA DE SISTEMAS ALEJADOS DE EQUILIBRIO.	
Introducción.....	56
La termodinámica irreversible extendida al orden MCV.....	57
La probabilidad de transición entre estados termodinámicos.....	60
COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS.....	72
APÉNDICES.....	77
FIGURAS.....	84

INTRODUCCIÓN.

Las formas y estructuras que podemos observar en la naturaleza no pueden menos que sorprendernos por su inmensa variedad y riqueza, sobre todo cuando nos percatamos de que son el resultado de la cooperación, permítasenos decir inteligente, de un número inconmensurable de componentes. Aunque el surgimiento de tales estructuras pueda parecer espontáneo, en realidad -y esto ocurre aun en el mundo inanimado- responde a la condición de que exista un permanente suministro de energía. En este sentido hemos de reconocer que la energía tiene ante sí y ante los científicos interesados en estos fenómenos, el trascendente papel de organizadora de la materia.

En este proceso integrativo de lo material, las fluctuaciones constituyen el medio por el cual los sistemas acceden a estructuras nuevas, ordenadas y más complejas. Las fluctuaciones son también una de las evidencias de la estructura particulada de la materia. Las consecuencias macroscópicas de la naturaleza fluctuante de los fenómenos físicos es un tema que ha despertado interés durante un periodo mayor al siglo y su estudio resulta fundamental para el entendimiento de los procesos fuera de equilibrio desde un punto de vista mesoscópico.

Estos hechos han motivado el trabajo presente en el que nos ocuparemos de la relación entre los procesos irreversibles en sistemas fuera de equilibrio y los fenómenos fluctuantes asociados con las propiedades medibles del sistema. No obstante, los resultados obtenidos aquí están lejos de describir el surgimiento de estructuras complejas en sistemas físicos. Tan sólo seremos capaces de describir la evolución de sistemas alejados del equilibrio termodinámico hacia el estado de equilibrio. La suposición principal en la que nos apoyaremos es que la evolución temporal del sistema a través de estados de no equilibrio es resultado de las fluctuaciones de las propiedades macroscópicas que ocurren en un nivel mesoscópico. Supondremos que el origen de ellas es inherente al sistema, esto es, que la estructura molecular de la materia propicia variaciones locales en sus propiedades termodinámicas. Al ser amplificadas por la interacción con los alrededores e ir encontrando condiciones locales adecuadas para su permanencia, las fluctuaciones conducen al sistema por trayectorias termodinámicas determinadas. En el lenguaje usado a lo largo del trabajo diremos que el sistema es intrínsecamente fluctuante.

Existe otro hecho que motivó en gran medida el trabajo: el reconocimiento

generalmente aceptado de que los principios variacionales constituyen un puente entre los niveles meso y macroscópico de descripción fenomenológica. El punto de interés es la definición de la probabilidad asociada a cada posible trayectoria termodinámica accesible al sistema utilizando las propiedades extremas de potenciales termodinámicos que dan la evolución promedio del sistema. El uso de formulaciones variacionales, como veremos, resulta natural en ese contexto dado el carácter del problema fundamental del cálculo variacional. Hay mucho trabajo hecho al respecto en sistemas cercanos a equilibrio termodinámico para tiempos suficientemente largos para los cuales las variables rápidas se han relajado; pero en el caso de sistemas que rebasan la relación lineal entre flujos y fuerzas termodinámicas, es decir, para escalas de tiempo del orden del tiempo de relajación, no se dispone siquiera de los potenciales correspondientes para describir procesos alejados de equilibrio.

Puede decirse que el problema central que guía este trabajo es: ¿existe alguna funcional que jugando el papel de un potencial termodinámico permita establecer la conexión entre las fluctuaciones y la evolución temporal del sistema, desde un punto de vista macroscópico, en procesos fuera y lejos de equilibrio? Esta cuestión está enmarcada en el problema más general de cómo obtener a partir de principios básicos las ecuaciones macroscópicas de la evolución temporal del sistema. Este es por supuesto el problema fundamental de la mecánica estadística para sistemas fuera de equilibrio y no hay una respuesta única a él. Ubicando el problema en ecuaciones de transporte hiperbólico y más concretamente en las de tipo del telegrafista, encontramos un interés en cómo ellas pueden obtenerse a partir de primeros principios. En este sentido, se ha llegado a ese tipo de ecuaciones a partir de la ecuación de Liouville (Nettleton, 1995), a partir de la ecuación de Chapman-Kolmogorov (Olivares-Robles y García-Colín, 1994; García-Colín y Olivares-Robles, 1995) y en teoría de procesos estocásticos (Masoliver et al., 1992, 1993, 1994; Sancho, 1984). Los principios variacionales clásicos permiten dar una respuesta a la pregunta, para procesos cerca de equilibrio, dentro del enfoque mesoscópico en el que se utilizan de puente entre las fluctuaciones de las propiedades termodinámicas y las ecuaciones de evolución temporal del sistema (Onsager y Machlup, 1953; Grabert y green, 1979). Nuestro problema es entonces si las ecuaciones de transporte tipo telegrafista pueden obtenerse en un esquema semejante. La respuesta que aquí damos al caso alejado de equilibrio se basa, por tanto, en la conjunción de las ideas generadas por Einstein sobre procesos fluctuantes, continuadas por Onsager y Machlup (1953), Grabert y

Green (1979) y otros, con las formulaciones variacionales clásicas recientes para procesos irreversibles en sistemas cerca de equilibrio de Nyíri (1991) y Gambár y Márkus (1994) extendidas aquí a sistemas alejados de equilibrio.

Siguiendo el orden formal de la estructura de la termodinámica irreversible, trataremos en el primer capítulo procesos cercanos a equilibrio descritos por ecuaciones de transporte tipo difusivo, donde trasladando la descripción del espacio de propiedades termodinámicas a un espacio constituido por ciertas funciones potenciales (ahora en el sentido de la teoría clásica del potencial) asociadas a las propiedades termodinámicas es posible (Gambár y Márkus, 1994), por un lado, construir principios variacionales clásicos para ecuaciones que contienen operadores no autoadjuntos. Tales potenciales deberán ser al menos cuatro veces diferenciables tanto en el tiempo como en el espacio pues, como en otras teorías de campo, la conexión entre el mundo observable y estas nuevas funciones es a través de sus derivadas. La construcción de un principio variacional clásico para las ecuaciones de transporte (no autoadjuntas) pondrá en evidencia que las relaciones recíprocas de Onsager juegan un papel fundamental en la existencia de principios variacionales clásicos en sistemas fuera de equilibrio. Por otro lado, en el formalismo de tales funciones potenciales asociadas a las propiedades termodinámicas del sistema encontraremos el ambiente adecuado para establecer la conexión de las fluctuaciones con la evolución macroscópica del sistema. La idea de una relación causal entre ambos niveles fenomenológicos fué propuesta por Einstein. Onsager y Machlup, en su trabajo de 1953, encontraron una expresión variacional para la probabilidad de transición entre estados termodinámicos que resultó ser una clara remembranza de la expresión de Einstein para el caso de equilibrio y que fué posteriormente empleada para tratar el caso no lineal de procesos cerca de equilibrio por Grabert y Green (1979). Sin embargo, estos trabajos se ubican en el ámbito de sistemas en los que las fuerzas termodinámicas (calculadas como las derivadas de la entropía respecto de las variables extensivas del sistema) dan origen a corrientes que se obtienen de las derivadas temporales de las propiedades termodinámicas. Esto limita el universo de sistemas susceptibles de ser tratados con esos formalismos. Los resultados que obtendremos aquí revisten una generalidad mayor en el sentido de que no hay, en el esquema de los potenciales variacionales (para diferenciarlos de los potenciales termodinámicos), ese tipo de relación entre los flujos y las propiedades termodinámicas del sistema. El carácter estocástico de las ecuaciones dinámicas surgirá de suponer a las variables del espacio con-

jugado como variables intrínsecamente fluctuantes. Esto significa que no supondremos la acción de agentes externos de naturaleza estocástica cuya presencia confiere al sistema el mismo carácter. El punto de partida será también una expresión para la probabilidad de transición entre estados ingpirada en la relación de Einstein, en la que una funcional de acción definida en términos de los potenciales variacionales y sus momentos conjugados jugará el papel de un potencial termodinámico de no equilibrio. Los resultados obtenidos mostrarán que las fluctuaciones son un proceso gaussiano que satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov.

La ya larga historia de la búsqueda de principios variacionales en la termodinámica de procesos irreversibles se ha dividido en dos vertientes bien diferenciadas. Una, surgida de la extensión de la aplicación del principio de Hamilton a sistemas continuos. La otra, del uso de los llamados principios restringidos cuyo origen se debe a la presencia de operadores no autoadjuntos en las ecuaciones que describen los fenómenos disipativos, los cuales no permiten la construcción de principios clásicos tipo Hamilton y han obligado el desarrollo de formulaciones basadas en variaciones limitadas del espacio de las variables de campo que caracterizan al sistema conocidas como formulaciones restringidas.

En el segundo capítulo discutiremos las dificultades, derivadas de su estructura, que impiden una interpretación en términos estocásticos del tratamiento de las fluctuaciones mesoscópicas en el marco de los principios variacionales restringidos. La discusión se presentará en el contexto de una versión variacional de la termodinámica irreversible extendida (Vázquez et al., 1995a) mostrando a la vez algunos de sus alcances, pero evidenciando las limitaciones que ese tipo de principios enfrenta para estudiar las fluctuaciones en un nivel mesoscópico particularmente por la pérdida de sus propiedades extremas en el espacio completo de variables termodinámicas. Hay que mencionar, sin embargo, que esas propiedades se conservan en el espacio restringido y esto podría hacer suponer que tal vez sea posible bosquejar un camino diferente al esbozado en este capítulo para el tratamiento de las fluctuaciones utilizando el principio restringido. Con lo anterior, por lo pronto, motivaremos la necesidad de extender la formulación de los potenciales variacionales a sistemas fuera y lejos de equilibrio.

En el tercer capítulo, entonces, aplicaremos el método de los potenciales variacionales a sistemas alejados de equilibrio construyendo un principio variacional clásico para sistemas descritos por un conjunto de propiedades

macroscópicas cuyas ecuaciones de evolución son de tipo hiperbólico con coeficientes constantes, a veces mencionadas como ecuaciones del telegrafista. Estas ecuaciones, obtenidas a partir de ecuaciones hidrodinámicas de conservación y ecuaciones constitutivas del tipo de Maxwell-Cattaneo-Vernotte, describen una variada gama de fenómenos de transporte pero corresponden particularmente a una termodinámica irreversible que sobrepasa los límites de la termodinámica irreversible lineal. La construcción del esquema variacional clásico para sistemas descritos por el modelo hiperbólico es, a la luz de los resultados del primer capítulo, el paso previo para el tratamiento de las fluctuaciones en un nivel mesoscópico. Aprovecharemos algunas de las ventajas derivadas de disponer de un principio tipo Hamilton para mostrar la existencia de una estructura de Poisson para las ecuaciones del transporte hiperbólico, la cual nos permitirá dar soporte, en cierta forma, a la hipótesis de Onsager sobre la regresión de las fluctuaciones.

En el cuarto y último capítulo llegaremos al objetivo central de este trabajo. Estudiaremos la relación de las fluctuaciones con la evolución temporal de sistemas alejados de equilibrio entendiendo por esto sistemas descritos por el esquema del transporte hiperbólico, que en el caso de sistemas termodinámicos se referirá a sistemas desarrollados hasta el orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte. Seguiremos esencialmente los pasos bosquejados en el capítulo I para sistemas cerca de equilibrio y mostraremos que la evolución macroscópica de tales sistemas es el resultado de un proceso estocástico de fondo cuyas características estadísticas corresponden a las de un proceso gaussiano que satisface también la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Con esto, habremos recorrido un camino paralelo al de Olivares-Robles y García-Colón (1994, 1995) quienes mostraron cómo obtener ecuaciones de transporte de tipo hiperbólico para procesos que satisfacen la ecuación de Chapman-Kolmogorov. En ambos esquemas, como veremos, la condición es mantener finito el intervalo entre eventos. Hay también un resultado adicional que hay que mencionar. Definiendo un potencial de no equilibrio para el sistema descrito por el modelo hiperbólico cuya principal propiedad es satisfacer una ecuación de balance, investigaremos la existencia de relaciones de reciprocidad entre los coeficientes fenomenológicos constantes de las ecuaciones de transporte. Muy concretamente veremos que la producción de tal potencial de no equilibrio es un invariante ante transformaciones de fase globales si y sólo si los coeficientes fenomenológicos satisfacen relaciones de reciprocidad de Onsager. Estos resultados coinciden con los que Olivares-Robles

y García-Colín (1994) obtuvieron para sistemas descritos en el esquema de propiedades termodinámicas de Onsager. También mostraremos que la consistencia del esquema variacional (de no equilibrio) construido para el transporte hiperbólico depende de que las relaciones de Onsager sean satisfechas, lo cual ratifica así su papel -fundamental en ese sentido- encontrado en el caso cercano a equilibrio. Cerraremos el trabajo con un capítulo dedicado a hacer algunos comentarios adicionales y extraer algunas conclusiones.

CAPÍTULO I.

FLUCTUACIONES EN LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE CERCA DE EQUILIBRIO.

INTRODUCCIÓN.

Los sistemas complejos, entendidos como aquellos constituidos por un gran número de partículas o subsistemas, tienen una característica común: poseen estructura espacial y temporal. En ellos coexisten procesos que ocurren en diferentes escalas de espacio y tiempo. Si las escalas de tiempo están bien separadas puede resultar conveniente, si uno está interesado en procesos de duración intermedia, eliminar de la descripción a los componentes que evolucionan rápidamente considerándolos ruido o a los muy lentos considerándolos estacionarios. En un sistema termodinámico fuera de equilibrio, por ejemplo, constituido por pequeños subsistemas en equilibrio local existen tres escalas de tiempo bien diferenciadas asociadas con los procesos moleculares, con la evolución hidrodinámica y el equilibrio, respectivamente. La imagen dinámica del equilibrio implica que todo sistema debe fluctuar alrededor del estado de equilibrio pero la función de partición describe el comportamiento promedio y las fluctuaciones no se toman en cuenta en ella. En un estado fuera de equilibrio, empero, la situación es más complicada y de ahí que se requiera diseñar formalismos teóricos alternativos. En las etapas tempranas de la escala de tiempo hidrodinámica ocurren los cambios en las llamadas variables rápidas (macroscópicas) del sistema que no pueden ser ignorados si uno está interesado en procesos alejados de equilibrio. En este periodo, la evolución del sistema desde un punto de vista macroscópico está determinada por la dinámica de las fluctuaciones a nivel local dado que la escala en la que ocurren los procesos fluctuantes se sobrepone con la de las variables rápidas. El problema que nos plantearemos aquí es cómo formalizar la conexión entre los niveles de descripción meso y macroscópica. La idea de que existe una íntima relación entre ellos se debe a Einstein (1909) quien utilizó la entropía para definir la probabilidad asociada a cada estado de equilibrio del sistema por medio de la relación de Boltzmann. La expresión de Einstein se ha extrapolado a procesos alejados de equilibrio pero esto resulta

discutible y, por ende, la cuestión permanece sin contestar en el caso de los estados estacionarios de no equilibrio que constituyen el equivalente de los estados de equilibrio en la teoría de Einstein.

Resaltemos algunas distinciones respecto a la situación de equilibrio. En procesos transitorios fuera de equilibrio el problema es asociar a cada estado (de no equilibrio) una probabilidad, y también asignar ésta a las posibles trayectorias por las que el sistema puede transitar entre dos estados termodinámicos dados. Estos estados son en principio arbitrarios pero dependen de las condiciones de construcción específicas en las que el sistema se halla. Para sistemas abiertos el estado final podría ser un estado estacionario de no equilibrio, acorde con las condiciones de frontera impuestas. No importando la naturaleza de los estados a los que el sistema evoluciona, se requiere establecer una probabilidad para la transición entre estados dados. Quienes de manera más directa se ocuparon de definir tal campo de probabilidades para las trayectorias de sistemas fuera de equilibrio fueron Onsager y Machlup (1953). Ellos encontraron que dicho campo puede expresarse en términos de una funcional variacional cuyas condiciones extremas son las ecuaciones de la evolución temporal promedio de las propiedades del sistema. Su trabajo se limitó, sin embargo, a sistemas cerca de equilibrio para tiempos largos comparados con el tiempo de relajación de los flujos tratados en el esquema termodinámico del propio Onsager. Grabert y Green (1979) extendieron el esquema anterior al caso no lineal cuando los coeficientes fenomenológicos dependen de las propiedades termodinámicas del sistema pero siempre alrededor del equilibrio.

No existe, sin embargo, un tratamiento para sistemas en los cuales los flujos no corresponden a las derivadas temporales de las variables macroscópicas como lo exige el esquema de Onsager y en los cuales los procesos ocurren a través de estados arbitrariamente alejados de equilibrio evolucionando a estados estacionarios de no equilibrio.

El problema que se abordará en este capítulo es el caso cercano a equilibrio como un primer paso para tratar sistemas alejados de equilibrio. Congruiremos un principio extremo para ciertas funciones potenciales asociadas a las propiedades termodinámicas de sistemas descritos por ecuaciones de transporte tipo difusivo obtenidas al combinar las ecuaciones generales de balance de las propiedades extensivas del sistema con las ecuaciones constitutivas lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas. Basándonos en este esquema caracterizaremos el campo de probabilidades de las fluctuaciones

mesoscópicas y recuperaremos en cierto sentido los resultados de Grabert y Green. Esto nos permitirá, en un capítulo posterior, analizar el caso de sistemas alejados de equilibrio hasta el orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte en el marco de una termodinámica que rebasa a la termodinámica de Onsager.

Iniciaremos planteando algunos aspectos del trabajo de Grabert y Green (1979) que son pertinentes en esta discusión y daremos después los fundamentos del método de los potenciales para la construcción de principios variacionales tipo Hamilton para ecuaciones no autoadjuntas. Mostraremos la importancia que tienen las relaciones recíprocas de Onsager entre los coeficientes fenomenológicos en la consistencia del esquema variacional para las ecuaciones de difusión. Trataremos entonces las fluctuaciones en sistemas cerca de equilibrio para desarrollar la técnica que utilizaremos posteriormente en sistemas alejados de equilibrio.

EL USO DE PRINCIPIOS VARIACIONALES EN LA DESCRIPCIÓN MESOSCÓPICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES.

Los principios variacionales tienen una amplia gama de aplicaciones en fenómenos hidrodinámicos. Se han utilizado principios del tipo de Hamilton en fluidos perfectos, estudiando tanto el estado estacionario sin flujo (Kruskal y Carlson, 1958) como el estado transitorio (Green y Carlson, 1969). También se ha tratado el caso de fluidos conductores de electricidad sin disipación de energía en la presencia de un campo electromagnético (Wenger, 1970; Lundgren, 1963) tanto en el esquema de Euler como de Lagrange introduciendo las constricciones en la forma usual con la ayuda de multiplicadores de Lagrange.

Pero, como hemos mencionado anteriormente, en fenómenos termohidrodinámicos (esto es, cuando las ecuaciones incluyen efectos disipativos) los operadores de las ecuaciones dinámicas son no autoadjuntos. Esto impide la construcción directa de principios clásicos y ha dado origen a una rama de desarrollo en los principios de tipo restringido iniciada por Onsager (1931) con su principio de mínima disipación de energía, el cual ha tenido una gran trascendencia en el ámbito de fenómenos fuera de equilibrio. Probablemente, sin embargo, el principio de mínima producción de entropía de Prigogine (Prigogine, 1945; Glandsdorff y Prigogine, 1964; 1971) sea el más conocido. El

principio de Prigogine se ha aplicado extensamente a sistemas estacionarios particularmente en la forma conocida como teoría del potencial local (Taylor, 1974; Rasband et al., 1988; Lebon y Dauby, 1990). Sin embargo, este tipo de principios presenta dificultades para tratar los fenómenos fluctuantes en un nivel mesoscópico.

El esquema termodinámico que más éxito ha tenido en el tratamiento de las fluctuaciones en términos variacionales es el de Onsager (Onsager y Machlup, 1953; Grabert y Green, 1979). En este marco, Grabert y Green mostraron que las fluctuaciones en sistemas fuera de equilibrio pueden representarse como un proceso estocástico de Markoff poniendo en evidencia la importancia de que las ecuaciones de los procesos irreversibles (obtenidas como generalizaciones no lineales de la forma de Onsager (1931)), pudieran ser obtenidas a partir de un principio mínimo clásico. Reconocieron que la presencia en las ecuaciones de primeras derivadas en el tiempo implica que tal principio debe diferir del principio de Hamilton. Este reconocimiento los llevó a considerar trayectorias entre estados termodinámicos en las que el estado final no está determinado. Para los propósitos de esta discusión es importante mencionar que el proceso variacional no los llevó, de hecho, a las ecuaciones de evolución temporal de Onsager sino a ecuaciones con términos adicionales que pudieron, no obstante, interpretarse en términos estocásticos. Las ideas del trabajo de Grabert y Green que se exponen a continuación nos permitirán discutir posteriormente las limitaciones que los principios variacionales restringidos tienen para ser utilizados en el estudio de las fluctuaciones en sistemas fuera de equilibrio y forman uno de los antecedentes directos de este trabajo.

Siendo específicos, consideremos un sistema descrito por un conjunto $a = (a_1, \dots, a_n)$ de variables macroscópicas (Onsager, 1931). Las ecuaciones de transporte:

$$a_{,t}^i = L^{ij} \chi_j, \quad (1)$$

determinan los flujos del sistema en términos de las fuerzas χ_j , que están dadas por:

$$\chi_i = \frac{\partial S}{\partial a^i}, \quad (2)$$

donde $S(a)$ es la entropía del sistema y los L^{ij} son los coeficientes de transporte que se consideran dependientes de las variables termodinámicas. En

este sistema las fuerzas termodinámicas (2) producen los flujos $\frac{da^i}{dt} \equiv \alpha^i_t$, dados por (1), llevando al sistema al estado final de equilibrio. Las ecs. (1) son las ecuaciones de evolución temporal del sistema y debemos notar en ellas la presencia de la primera derivada temporal que es un operador no autoadjunto. Definamos ahora el lagrangiano O :

$$O(a, \alpha^i_t) = \frac{1}{2} L_{ij} (\alpha^i_t - L^i \chi_l) (\alpha^j_t - L^j \chi_m). \quad (3)$$

Definamos también una funcional de acción como:

$$A(a(t), t_1 \leq t \leq t_2) = \int_{t_1}^{t_2} dt O(a, \alpha^i_t), \quad (4)$$

la cual tiene un mínimo dado por la condición:

$$\delta A = \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial O}{\partial a^i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial O}{\partial \alpha^i_t} \right) \delta a^i + \frac{\partial O}{\partial \alpha^i_t} \Big|_{t_2} \delta a^i(t_2) = 0. \quad (5)$$

El segundo término en esta expresión aparece porque el único estado que se ha dejado fijo es el estado inicial. Esto significa que las fluctuaciones pueden llevar al sistema a distintos estados finales. La trayectoria mínima promedio queda determinada por las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial O}{\partial a^i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial O}{\partial \alpha^i_t} = 0, \quad (6)$$

y la condición:

$$\frac{\partial O}{\partial \alpha^i_t} \Big|_{t_2} = 0. \quad (7)$$

De la ecuación (3) para el lagrangiano se tiene:

$$\frac{\partial O}{\partial a^i} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial a^i} (L_{jk}) (\alpha^j_t - L^j \chi_l) (\alpha^k_t - L^k \chi_m) - L_{jk} (\alpha^k_t - L^k \chi_m) \frac{\partial}{\partial a^i} (L^j \chi_l).$$

Si se introducen los momentos p_i :

$$p_i = \frac{\partial O}{\partial \alpha^i_t} = L_{ij} (\alpha^j_t - L^j \chi_l), \quad (8)$$

la expresión anterior se reduce a:

$$\frac{\partial O}{\partial a^i} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial a^i} (L^{jk}) p_j p_k - \frac{\partial}{\partial a^i} (L^j \chi_j) p_j,$$

donde se tienen que usar las propiedades:

$$L_{ij} L^{jk} = L^{kj} L_{ji} = \delta_i^k,$$

$$\frac{\partial}{\partial a^i} (L_{jk}) L^{ki} = -L_{jk} \frac{\partial}{\partial a^i} (L^{ki}).$$

La forma explícita de la ecuación que hace un extremo la acción es:

$$p_{i,t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial a^i} (L^{jk}) p_j p_k - \frac{\partial}{\partial a^i} (L^j \chi_j) p_j, \quad (9)$$

la cual junto con:

$$\dot{a}_i^t = L^{ij} (\chi_j + p_j), \quad (10)$$

constituyen las ecuaciones que describen al sistema en el espacio de variables conjugadas (a, p) . Es necesario notar que la ec. (10) *no* es la ecuación de movimiento (1). Sin embargo, puede mostrarse que la condición (7), que en términos de los momentos p_i se reescribe como $p_i(t_2) = 0$, implica que la solución de las ecuaciones (9) y (10) es $p_i(t) = 0$. Esta solución lleva a que la trayectoria promedio del sistema esté dada por la ec. (1). Puede decirse entonces que los momentos conjugados p_i son la fuente de las fluctuaciones en vista de que la condición (7) generalmente no se satisface y por tanto la evolución temporal del sistema estará dada por las ecs. (9) y (10). De esta forma, la ec. (10) permite entender a los momentos p como fuerzas estocásticas sobrepuestas a las fuerzas termodinámicas χ . A partir de esto, Grabert y Green tuvieron un esquema análogo al de Onsager y Machlup y determinaron las características del proceso estocástico que representa a las fluctuaciones y su relación con la evolución promedio del sistema.

Nos preguntamos por tanto si es posible construir una argumentación semejante a la de Onsager-Machlup y Grabert-Green para casos más generales caracterizados por:

a) No limitarse a sistemas en los que las fuerzas termodinámicas dan origen a flujos que están dados por sus derivadas temporales,

b) No tener ecuaciones de evolución constitutivas del tipo de la ecuación lineal (1),

c) Describir al sistema en una escala de tiempo del orden del tiempo de relajación.

Se requiere un formalismo termodinámico para sistemas fuera de equilibrio más allá del régimen lineal en el que se disponga de una estructura variacional donde sea posible una interpretación semejante a la de Grabert y Green (1979). En una primera instancia, la termodinámica irreversible extendida satisface las condiciones a)-c) y las ecuaciones de evolución temporal para los flujos del sistema se obtienen de un principio variacional de tipo restringido (Vázquez y del Río, 1990). Exploraremos en un capítulo posterior si este principio permite construir un esquema estocástico en términos de momentos conjugados para la descripción de las fluctuaciones pero por el momento iremos por el camino más seguro de construir una formulación variacional clásica para sistemas disipativos en estados cercanos a equilibrio.

EL USO DE FUNCIONES POTENCIALES EN EL PROBLEMA VARIACIONAL.

Los antecedentes del problema de hallar formulaciones variacionales clásicas para la termodinámica de los procesos irreversibles se encuentran en las extensiones del principio de Hamilton a fluidos no disipativos en las que se adiciona la energía interna del sistema a la densidad lagrangiana incluyendo como condiciones subsidiarias la conservación de la masa y la restricción a procesos reversibles. Este tipo de principios tienen como condiciones estacionarias las ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento y de energía (Herivel, 1954; Eckart, 1960; Bretherton, 1970).

La forma que adquiere la inclusión de efectos disipativos al esquema variacional depende en mucho del formalismo de la termodinámica irreversible que se adopte como marco teórico (Onsager, 1931; Prigogine, 1961; Gyarmati, 1970; de Groot y Mazur, 1984). Puede decirse, sin embargo, que hay una idea común a todos los esquemas: la necesidad de ampliar en una forma o en otra el espacio inicial de variables termodinámicas. En efecto, mencionemos el caso ya expuesto de la termodinámica de Onsager, en el que extendiendo el espacio de propiedades para incluir los flujos del sistema como variables independientes es posible construir una densidad lagrangiana cuyas condiciones

estacionarias, obtenidas como ecuaciones de Euler-Lagrange, son las ecuaciones constitutivas de cerradura (Grabert y Green, 1979). La estructura del espacio termodinámico obtenida al ampliar con los flujos del sistema y el hecho de que éstos son tomados en el esquema de Onsager como las derivadas temporales de las propiedades termodinámicas permite un uso directo del esquema variacional de Euler-Lagrange. En este caso la construcción de la densidad lagrangiana depende en gran medida de la forma de las ecuaciones de cerradura específicas.

El esquema variacional clásico más general para la termodinámica de no equilibrio basado en la extensión del principio de Hamilton a medios continuos considera el espacio de variables termohidrodinámicas ampliado con el flujo de entropía, imponiendo también la conservación de la masa como condición subsidiaria (Sieniutycz y Berry, 1989, 1993, 1994). El formalismo permite hacer uso de las ventajas derivadas de la existencia de un principio clásico, como es la obtención de las ecuaciones de las variables conservadas a partir del teorema de Noether (Hill, 1951). En estas ecuaciones resalta, sin embargo, la presencia de términos adicionales que requieren todavía de una interpretación física. Algunos de ellos han sido considerados por los autores como correcciones de no equilibrio a la temperatura y la energía de equilibrio local. En este esquema las ecuaciones de cerradura no se obtienen directamente del principio de Hamilton como condiciones estacionarias sino que se deducen a partir de las ecuaciones de conservación como se hace en la termodinámica irreversible lineal. Esto es, a partir del análisis de la producción de entropía de no equilibrio se llega a ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV) para los flujos del sistema. En este sentido la teoría puede equipararse con la termodinámica irreversible extendida (TIE) a segundo orden (García-Colfn, 1988).

En la TIE no se dispone de una formulación variacional clásica, aunque se ha mostrado que las ecuaciones de evolución temporal (incluyendo las de los flujos del sistema) tienen una estructura hamiltoniana (Grmela y Lebon, 1990; Grmela y Jou, 1991). Grmela et al. definieron un paréntesis de Poisson adecuado para expresar las ecuaciones de evolución temporal de la termodinámica extendida en forma de una sola ecuación general en la cual el generador del movimiento es una energía libre.

Así pues, para los propósitos de este trabajo es necesario encontrar un esquema variacional clásico para procesos alejados de equilibrio si hemos de intentar un tratamiento de las fluctuaciones semejante al de Grabert y Green.

Tal esquema tiene sus raíces en la teoría clásica del potencial (Maxwell, 1873). El método ha sido aplicado a la teoría de procesos irreversibles cerca de equilibrio por la escuela húngara de termodinámica (Nyíri, 1991; Gambár y Márkus, 1994). Daremos aquí las ideas principales y los detalles pueden verse en las referencias. Después de ello aplicaremos la técnica al caso de fluctuaciones alrededor de equilibrio y en este proceso empezaremos a encontrar diferencias respecto al trabajo de Onsager-Machlup (1953) y Grabert-Green (1979).

Consideremos una ecuación diferencial obtenida por aplicación sucesiva de operadores lineales sobre una función desconocida u a través de un número finito de pasos (Nyíri, 1991):

$$L\{u(x)\} = 0. \quad (11)$$

L es un operador diferencial lineal. La funcional

$$L[u] = \int_D F(L\{u(x)\}, x) dx \quad (12)$$

definida en el dominio D es un extremo si la función

$$S_u(\varepsilon) = L\{u(x) + \varepsilon\eta(x)\} \quad (13)$$

es un extremo en $\varepsilon = 0$ para todas las funciones admisibles $\eta(x)$.

La condición necesaria para que $L[u]$ sea extremo, esto es, la ecuación de Euler-Lagrange, resulta ser (Nyíri, 1991):

$$\tilde{L}\left\{\frac{\partial F}{\partial Lu}\right\} = 0, \quad (14)$$

donde se ha supuesto que las variaciones en la frontera del dominio se anulan. El operador \tilde{L} es el adjunto del operador L .

La estructura de la ec. (14) condiciona el tipo de ecuaciones que son susceptibles de ser obtenidas por un problema variacional como el ya planteado. Esta restricción puede salvarse, sin embargo, introduciendo una función potencial ϕ para la función u (Márkus y Gambár, 1991) de modo que seleccionando convenientemente un operador Q y substituyendo u por

$$u = Q\{\phi(x)\}, \quad (15)$$

la ecuación para u resulte equivalente a una ecuación de la forma (14) la cual por supuesto puede obtenerse de un principio variacional basado en el potencial ϕ .

Para determinar la forma del operador Q , consideremos el problema variacional de la funcional para el potencial ϕ :

$$L[\phi] = \int_D F(\tilde{L}\{\phi\}, x) dx \quad (16)$$

cuya condición extremal es la ecuación de Euler-Lagrange:

$$L\left\{\frac{\partial F}{\partial \tilde{L}\phi}\right\} = 0. \quad (17)$$

Observemos entonces que la ecuación de primer orden:

$$\frac{\partial F}{\partial y} = u \quad (18)$$

con $y = \tilde{L}\{\phi\}$ lleva a que las ecs. (11) y (17) sean idénticas.

La ec. (18), que se denomina la ecuación característica de la ecuación original (11), determina la dependencia de la función lagrangiana F respecto a su variable y , así como la relación de u con el potencial ϕ .

En el caso en que $F(\tilde{L}\{\phi\}, x) = \frac{1}{2}(\tilde{L}\{\phi\})^2$, la selección conveniente del operador Q de la ec. (15) es:

$$Q = \tilde{L}. \quad (19)$$

Este método ha sido aplicado por Márkus y Gambár (1991, 1993, 1994) a ecuaciones de transporte de tipo parabólico en el marco de la termodinámica irreversible lineal:

$$L_{ik}\Delta\Gamma_k + \rho S_{ik}^{-1}\Gamma_{k,t} = \sigma_i, \quad (20)$$

y en las siguientes secciones lo utilizaremos para estudiar las fluctuaciones en sistemas cerca de equilibrio termodinámico.

LA FORMULACIÓN VARIACIONAL DE SISTEMAS TERMODINÁMICOS CERCA DE EQUILIBRIO.

Las ecuaciones de transporte de los sistemas que nos interesan son del tipo de la ecuación (20), donde Γ_k son las propiedades intensivas del sistema y σ_i las fuentes en las ecuaciones de balance de las densidades extensivas, los coeficientes S_{ik}^{-1} y L_{ik} son constantes, la notación $\dot{}$ indica derivación parcial respecto al tiempo y Δ es el operador laplaciano. Sin embargo, antes de seguir, debe mencionarse que el modelo parabólico, ec. (20), difiere en el signo de la primera derivada temporal de las Γ_k respecto a las ecuaciones respectivas que utilizaremos aquí. Con el signo que asignaremos a la derivada $\Gamma_{k,t}$ aseguramos que las propiedades Γ_k son funciones acotadas para todo tiempo. Para simplificar consideremos el caso libre de fuentes con una sola propiedad Γ (obsérvese el signo de la derivada temporal):

$$L\Delta\Gamma - \rho S^{-1}\Gamma_{,t} = 0. \quad (21)$$

La ec. (21) describe el comportamiento promedio del sistema o bien la evolución temporal determinista (sin la influencia de las fluctuaciones). La solución de esta ecuación es la trayectoria en el espacio Γ en la cual la acción:

$$A = \int \frac{1}{2} (\rho S^{-1}\phi_{,t} + L\Delta\phi)^2 dt, \quad (22)$$

es un mínimo (Gambár y Márkus, 1994). La función ϕ es el potencial asociado a la variable Γ y la condición:

$$\Gamma = L\Delta\phi + \rho S^{-1}\phi_{,t}, \quad (23)$$

y la expresión variacional

$$\delta A = 0 \quad (24)$$

representa entonces el comportamiento promedio del sistema.

La ec. (23) es parte de un esquema variacional tipo Hamilton en el que la función hamiltoniana resulta ser:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} (\rho^{-1} S p)^2 - \rho^{-1} S L p \Delta \phi. \quad (25)$$

Las ecuaciones de movimiento en términos de la función hamiltoniana se escriben como sigue:

$$\phi_{,t} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p}, \quad (26)$$

$$p_{,t} = -\Delta \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \Delta \phi}, \quad (27)$$

donde p (el momento conjugado a ϕ) se obtiene de la función lagrangiana:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} (L \Delta \phi + \rho S^{-1} \phi_{,t})^2, \quad (28)$$

como es usual:

$$p = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \phi_{,t}} = \rho S^{-1} (\rho S^{-1} \phi_{,t} + L \Delta \phi) = \rho S^{-1} \Gamma. \quad (29)$$

Lo que hemos hecho con lo anterior es trasladar la descripción del sistema, inicialmente en términos de la propiedad Γ , al espacio constituido por el potencial ϕ y el momento conjugado p . Para describir los estados de equilibrio es suficiente la propiedad Γ , pero los estados de no equilibrio requieren el concurso de una variable extra que es el potencial ϕ (obsérvese que el momento conjugado vuelve a ser en esencia la propiedad termodinámica Γ). La interpretación física del potencial ϕ no es directa en estas condiciones sino sólo la de sus derivadas que son las que, en última instancia, están relacionadas con la propiedad observable Γ por la ecuación (23). La ecuación (23) revela que el potencial ϕ no está definido para un tiempo infinito que corresponde al estado de equilibrio donde los estados están bien caracterizados con la propiedad Γ .

Para entender la ec. (23) en el contexto de procesos estocásticos deberemos reescribirla como sigue:

$$\rho S^{-1} \phi_{,t} + L \Delta \phi = \rho^{-1} S p, \quad (30)$$

donde se observa que el momento conjugado p es la fuente de esta ecuación que describe el comportamiento en el tiempo del potencial ϕ . La evolución promedio del momento p a su vez, está dada por la ecuación:

$$\rho S^{-1} p_{,t} - L \Delta p = 0. \quad (31)$$

Estamos así en condiciones de definir el campo de probabilidad a las trayectorias termodinámicas del sistema. Esta definición deberá ser tal que la acción valuada en la trayectoria dada por (21) lleve a un valor máximo para la probabilidad asignada a dicha trayectoria ya que representa el comportamiento promedio del sistema que es el más probable.

Antes de proseguir con las fluctuaciones, en la siguiente sección mostraremos la necesidad de las relaciones de Onsager entre los coeficientes L_{ij} cuando se considera un conjunto de ecuaciones del tipo de la ec. (21) como una condición de consistencia del esquema variacional basado en el principio (24).

LAS RELACIONES DE ONSAGER Y LA EXISTENCIA DE PRINCIPIOS VARIACIONALES CLÁSICOS.

Como se ha afirmado anteriormente, los operadores diferenciales que aparecen en las ecuaciones de los procesos fuera de equilibrio son no autoadjuntos. Específicamente, y particularmente, el operador de derivación temporal satisface la propiedad:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^\dagger = - \left(\frac{\partial}{\partial t} \right),$$

que se obtiene si uno define el producto interno de dos funciones de variable real (el tiempo en este caso) por ejemplo como:

$$(f, g) = \int_D f g dt,$$

donde D denota el intervalo de integración. En términos de este producto se puede mostrar que:

$$\left(f, \frac{\partial}{\partial t} g \right) = \left(- \frac{\partial}{\partial t} f, g \right),$$

si se satisface la condición $(fg)|_{\partial D} = 0$ en la frontera de D .

Este hecho indica que no es posible hallar un principio variacional tipo Hamilton y que únicamente se pueden construir para ellas principios restringidos. En esta sección discutiremos la aparente paradoja (Vázquez et al., 1995b) que surge del hecho de que en la ecuación de evolución temporal para los potenciales de las propiedades termodinámicas, ec. (23), aparece la primera derivada con respecto al tiempo. Veremos que las relaciones de Onsager adquieren una relevancia adicional en este contexto y mostraremos de paso cierta unidad entre los distintos enunciados sobre las condiciones de existencia de principios variacionales clásicos.

Las relaciones de reciprocidad de Onsager (1931) constituyen uno de los teoremas fundamentales de la mecánica estadística fuera de equilibrio. Onsager demostró que la reciprocidad entre los coeficientes fenomenológicos es una consecuencia de la invariancia ante inversión temporal de las ecuaciones dinámicas microscópicas bajo el supuesto de coeficientes constantes, una relación lineal entre los flujos y las fuerzas termodinámicas del sistema y la hipótesis de regresión de fluctuaciones. Este esquema es aplicable a una gama muy extensa de sistemas cercanos a equilibrio y particularmente a la hidrodinámica en el nivel de Navier-Stokes. La extensión a la hidrodinámica a órdenes más altos se debe a McLennan (1974) y Dufty y Rubí (1987) trataron sistemas cercanos a estados estacionarios fuera de equilibrio. La generalización al caso en que la matriz de Onsager depende tanto del estado termodinámico como del tiempo, sin introducir la condición lineal entre fuerzas y flujos, fué realizada por Hurley y Garrod (1982). Entre las implicaciones de este trabajo, García-Colín y del Río-Correa (1984) y García-Colín y Rodríguez (1987) exhibieron la forma de la matriz generalizada de Onsager en el caso dependiente del tiempo. Este tipo de propiedades, sin embargo, han sido escasamente tratadas dentro de una formulación macroscópica de procesos irreversibles (Nettleton, 1992; Jou et al., 1993). En esta sección abordaremos desde este punto de vista el problema. Mostraremos que las relaciones de reciprocidad de Onsager entre los coeficientes L_{ij} constituyen un requisito para la existencia del principio variacional asociado a ecuaciones del tipo de la ec. (21).

Se pueden encontrar en la literatura varias formas de enunciar las condiciones bajo las cuales se puede construir un principio tipo Hamilton para un conjunto dado de ecuaciones diferenciales (Finlayson y Scriven, 1967; Finlayson, 1972; Nyíri, 1991; Ichiyangi, 1994) (las referencias anotadas se refieren a trabajos realizados en el ámbito de los procesos irreversibles).

Resumamos primero lo principal sobre las limitaciones para construir principios variacionales clásicos para un conjunto de ecuaciones diferenciales dadas. El primer enunciado (Finlayson y Scriven, 1967; Finlayson, 1972) establece que únicamente si los operadores que aparecen en las ecuaciones son autoadjuntos entonces existe un principio variacional clásico para ellas. Finlayson mismo mostró que si los operadores satisfacen las propiedades de simetría:

$$\int \mu N'_{u_i} \nu dV = \int \nu N'_{u_i} \mu dV, \quad (32)$$

(escritas aquí para una ecuación diferencial de la forma $N(u) = 0$), donde μ y ν funciones bien comportadas y la derivada de Fréchet $N'_{u_i} \mu$ se define como:

$$N'_{u_i} \mu \equiv \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} N(u + \epsilon \mu) \right]_{\epsilon=0}, \quad (33)$$

entonces existe un principio variacional clásico para $N(u) = 0$.

La forma en que Ichiyangi (1994) establece la condición es que si los operadores diferenciales del conjunto de ecuaciones son impares (refiriéndose al orden de la diferenciación) entonces no existe un principio variacional clásico para ellas. La última es el enfoque de Nyíri (1991) descrito líneas arriba.

¿Porqué Nyíri, Gambár y Márkus pudieron construir una aproximación variacional a la termodinámica de procesos irreversibles cerca de equilibrio cuyas ecuaciones contienen el operador $\frac{d}{dt}$, que es no autoadjunto? Empecemos por mencionar que no hay más que dos formas independientes de enunciar las condiciones anteriores. Por un lado la simetría de la derivada de Fréchet ec. (1) y por otro, la propiedad de los operadores diferenciales de ser autoadjuntos. Los enfoques de Nyíri e Ichiyangi son equivalentes a esta última condición.

La traducción de la condición de simetría de la derivada de Fréchet en el caso en que tenemos un conjunto de ecuaciones $f^i(u_s, u_{s,j}, u_{s,jk}) = 0$ para las variables de campo $u_s(x_1, \dots, x_n)$ es como sigue: las ecuaciones f^i se pueden derivar de un potencial (o existe un principio variacional clásico para ellas) si (Finlayson, 1972) :

$$\frac{\partial f^i}{\partial u_{s,jk}} = \frac{\partial f^s}{\partial u_{i,jk}}, \quad (34)$$

$$\frac{\partial f^i}{\partial u_{s,j}} = -\frac{\partial f^s}{\partial u_{i,j}} + 2\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial f^s}{\partial u_{i,jk}}, \quad (35)$$

$$\frac{\partial f^i}{\partial u_s} = \frac{\partial f^s}{\partial u_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial f^s}{\partial u_{i,j}} + \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial f^s}{\partial u_{i,jk}}. \quad (36)$$

Para concretar ideas, consideremos las ecuaciones

$$L_{ik} \Delta \Gamma_k - \rho S_{ik}^{-1} \Gamma_{k,t} = 0, \quad (37)$$

que claramente no son un conjunto de ecuaciones autoadjuntas. Si tomamos $u_k = \Gamma_k$ y $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = t$ en las ecs. (34-36), encontramos que (34) y (36) se satisfacen idénticamente pero (35) no. Por consiguiente, siguiendo las ideas de Finlayson, las ecuaciones de transporte (37) no son, como hemos dicho, derivables de un lagrangiano (dependiente de las funciones Γ_k) por medio del cual, un principio tipo Hamilton lleve a esas ecuaciones.

No obstante, usando el esquema desarrollado por Nyíri, Gambár y Márkus, las ecs. (37) se obtienen vía un principio de Hamilton con las condiciones extremas que escribimos explícitamente:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \phi_i} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \phi_{i,t}} + \Delta \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \Delta \phi_i} = 0, \quad (38)$$

con las ecs. (23) y (28) generalizadas al caso de varias propiedades Γ_k .

Se puede verificar que las ecs. (37) se obtienen de las ecs. (38) cuando los potenciales se substituyen por las variables originales por medio de (30) generalizada también al caso de varias variables. Esto parece ser una contradicción porque en la ec. (38) todavía aparece el término $\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \phi_{i,t}}$ que contiene un operador no autoadjunto. Notemos, sin embargo, que:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \Delta \phi_i} = (\phi_{j,t} - L_{ki} \Delta \phi_k) (-L_{ji})$$

y la forma explícita de las ecuaciones dinámicas para los potenciales queda entonces como:

$$\phi_{i,t,t} - L_{ki} \Delta \phi_{k,t} + L_{ik} \Delta \phi_{k,t} - L_{ij} L_{kj} \Delta^2 \phi_k = 0. \quad (39)$$

Se puede verificar que todos los operadores que aparecen en esta última ecuación satisfacen las propiedades de simetría para la derivada de Fréchet, ecs. (34-36) si y sólo si:

$$L_{ki} = L_{ik}, \quad (40)$$

lo cual indica también que si se satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager entonces los operadores de la ec. (39) son autoadjuntos.

LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN ENTRE ESTADOS TERMODINÁMICOS.

Como hemos mencionado anteriormente, se podría introducir la influencia de las fluctuaciones en la evolución temporal del sistema en la forma en que Grabert y Green (1979) lo hicieron, si dejamos libre el extremo final de la trayectoria termodinámica seguida por aquel, dejando indeterminado el estado final del proceso. Si uno hace eso, obtiene como condición extrema:

$$\int \left(\frac{\partial L}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \phi, t} + \Delta \frac{\partial L}{\partial \Delta \phi} \right) \delta \phi dt + \frac{\partial L}{\partial \phi, t} \delta \phi |_{t_2} + \frac{\partial L}{\partial \Delta \phi} \delta \phi |_{t_2} \dots = 0, \quad (41)$$

de donde se observa que si las variaciones $\delta \phi$ no se anulan al tiempo t_2 la condición para obtener la evolución temporal promedio sería que:

$$\frac{\partial L}{\partial \phi, t} |_{t_2} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial \Delta \phi} |_{t_2} = 0.$$

Estas condiciones conllevan, no obstante, cierto tipo de dificultades como en el caso del conductor rígido de calor donde el momento $\frac{\partial L}{\partial \phi, t}$ es esencialmente la temperatura del sólido. Tampoco pueden introducirse en esta forma las fluctuaciones en las formulaciones variacionales restringidas ya que, como veremos en el siguiente capítulo, las derivadas temporales, los gradientes, etc. se mantienen constantes durante la variación.

Consideremos entonces un sistema descrito por el potencial ϕ y el momento conjugado p como un sistema intrínsecamente estocástico. En este sentido, las funciones ϕ y p son variables cuya naturaleza estocástica proviene

de procesos moleculares subyacentes y cuyas propiedades estadísticas deben determinarse. Ello significa que las ecuaciones dinámicas, ecs. (30) y (31) no requieren de términos estocásticos adicionales que confieren al sistema tal propiedad. Esto constituye una de las diferencias de este trabajo respecto de los esquemas de Onsager-Machlup y Grabert-Green basados en ecuaciones tipo Langevin en las cuales el término estocástico aditivo determina las propiedades estadísticas de las propiedades relevantes.

Tenemos entonces un sistema que experimenta fluctuaciones locales en las variables ϕ (el potencial de Γ) y el momento conjugado p , que lo caracterizan. Es necesario definir en el espacio (ϕ, p) la probabilidad asociada a las trayectorias termodinámicas admisibles que el sistema puede describir entre dos estados dados separados un intervalo de tiempo finito s .

Supondremos para ello, un conjunto de réplicas del sistema en estudio caracterizadas por la variable Γ preparadas en idénticas condiciones inicial y de frontera. Éstas suponen en cada uno de los sistemas de tal ensamble el mismo estado de no equilibrio a partir del cual el conjunto empieza a evolucionar al tiempo $t = 0$. La pregunta es entonces: ¿cuál es la probabilidad de que un estado dado, admisible, sea el estado final del sistema?. La presencia de las fluctuaciones supone que la trayectoria para alcanzar dicho estado no es única de modo que debemos asignar igualmente una probabilidad a cada trayectoria posible entre los estados inicial y final. Debe mencionarse que la probabilidad va a estar parametrizada por la posición dado que tratamos con sistemas inhomógenos. En otras palabras, cada sistema del ensamble se considera dividido en pequeñas celdas (por ejemplo, las de equilibrio local) y los promedios en el ensamble se toman sobre celdas con el mismo valor del parámetro posición.

Como es usual (van Kampen, 1992), dividimos el intervalo s que dura el proceso, en pequeños subintervalos τ . Estos son pequeños comparados con la escala de tiempo hidrodinámica, pero grandes comparados con la escala cinética. Nos preguntamos entonces sobre la probabilidad de que un sistema, que a un cierto tiempo inicial t_1 se encuentra en el estado (ϕ, p) , se encuentre al tiempo $t_2 = t_1 + \tau$ en el estado (ϕ', p') . En otras palabras, la pregunta es sobre la probabilidad de que un sistema que al tiempo t_1 se encuentra en el estado (ϕ, p) experimente una fluctuación durante el lapso τ que lo lleve al estado (ϕ', p') . Hay dos consideraciones básicas para definir esta probabilidad. Por un lado, debe reproducir la expresión de Einstein para equilibrio y por otro debe tener un máximo para la trayectoria de la evolución promedio

del sistema. Debe también, por supuesto, estar normalizada a la unidad. Aprovechamos entonces la existencia del principio variacional para las ecs. (30-31) basado en la funcional de acción ec. (22) para definir la probabilidad de transición para intervalos pequeños τ como la probabilidad condicional como sigue (Vázquez et al., 1995c):

$$P_{\tau}(\phi', p' / \phi, p) = N \exp[-(1/k) A_{\tau}(\phi', p'; \phi, p)] \partial p / \partial \phi', \quad (42)$$

que tiene una clara semejanza con la fórmula de Einstein. N es el factor de normalización dado por:

$$N = \frac{1}{\int dp \exp[-(1/k) A_{\tau}(\phi, p)]} \quad (43)$$

y el término $\partial p / \partial \phi'$ es el jacobiano de la transformación:

$$p = p(\phi', \phi, \tau). \quad (44)$$

Para calcular la expresión (42) en el límite de intervalos de tiempo τ pequeños, expresamos la solución de las ecs. (30-31) alrededor del estado inicial (ϕ, p) como:

$$\phi(t) = \phi + \phi_{,t}t + \frac{1}{2}\phi_{,tt}t^2 + \dots \quad (45)$$

$$p(t) = p + p_{,t}t + \frac{1}{2}p_{,tt}t^2 + \dots \quad (46)$$

donde los coeficientes se definen a partir de las ecs. (30-31) como sigue:

$$\phi_{,t} = (\rho^{-1}S)^2 p + \rho S^{-1} L \Delta \phi,$$

$$p_{,t} = -\rho^{-1} S L \Delta p,$$

$$\phi_{,tt} = (\rho^{-1}S)^2 p_{,t} + \rho S^{-1} L \Delta \phi_{,t},$$

$$p_{,tt} = -\rho^{-1} S L \Delta p_{,t},$$

...

(47)

y se ha tomado $t_1 = 0$, tiempo al cual se supone han sido evaluados todos los coeficientes. Substituyendo en la expresión para la acción:

$$A_r(\phi, p) = \int_0^r \left[p\phi_{,t} - \frac{1}{2} (\rho^{-1} Sp)^2 + \rho^{-1} SLp\Delta\phi \right] dt, \quad (48)$$

obtenida del principio modificado de Hamilton, llegamos a:

$$A_r(\phi, p) = p\phi_{,t}\tau - \frac{1}{2} (\rho^{-1} S)^2 p^2\tau + \rho^{-1} SLp\Delta\phi\tau +$$

$$\frac{1}{2} p\phi_{,tt}\tau^2 + \frac{1}{2} p_{,t}\phi_{,t}\tau^2 - \frac{1}{2} (\rho^{-1} S)^2 pp_{,t}\tau^2 + \frac{1}{2} \rho^{-1} SLp\Delta\phi_{,t}\tau^2 + \frac{1}{2} \rho^{-1} SLp_{,t}\Delta\phi\tau^2 +$$

$$\frac{1}{6} p\phi_{,ttt}\tau^3 + \frac{1}{3} p_{,t}\phi_{,tt}\tau^3 + \frac{1}{6} p_{,tt}\phi_{,t}\tau^3 - \frac{1}{6} \rho^{-1} Sp_{,t}^2\tau^3 - \frac{1}{6} \rho^{-1} Spp_{,t}\tau^3 +$$

$$\frac{1}{6} \rho^{-1} SLp\Delta\phi_{,tt}\tau^3 + \frac{1}{3} \rho^{-1} SLp_{,t}\Delta\phi_{,t}\tau^3 + \frac{1}{6} \rho^{-1} SLp_{,tt}\Delta\phi\tau^3 + O(\tau^4). \quad (49)$$

Tomando ahora el límite $\tau \rightarrow 0$ en un sentido físico, esto es, considerando valores de τ muy pequeños pero tales que sea posible todavía definir una termodinámica (en un sentido matemático τ se mantiene finito) podemos despreciar los términos $O(\tau^2)$. A este orden, la acción queda como:

$$A_r(\phi, p) = p\phi_{,t}\tau - \frac{1}{2} (\rho^{-1} S)^2 p^2\tau + \rho^{-1} SLp\Delta\phi\tau$$

$$= \frac{1}{2} (\rho^{-1} S)^2 p^2\tau + 2\rho^{-1} SLp\Delta\phi\tau, \quad (50)$$

después de usar la primera de las ecs. (47).

Del desarrollo en potencias en el tiempo para el potencial ϕ es posible obtener la forma explícita de la transformación (44). Para ello basta usar nuevamente la primera de las ecs. (47) y llegar a:

$$p = \frac{1}{\tau} (\rho S^{-1})^2 (\phi' - \phi) - \rho S^{-1} L \Delta \phi. \quad (51)$$

De aquí se tienen dos consecuencias. Primero, el jacobiano de la transformación (44) toma la forma:

$$\frac{\partial p}{\partial \phi'} = \frac{1}{\tau} (\rho S^{-1})^2. \quad (52)$$

Segundo, el factor de normalización resulta ser:

$$\begin{aligned} N^{-1} &= \int dp \exp \left\{ - \left[\frac{\tau}{2k} (\rho S^{-1})^2 \right] p^2 - \left[\frac{2\tau}{k} \rho S^{-1} L \Delta \phi \right] p \right\} \\ &= \sqrt{\frac{2k\pi}{\tau (\rho^{-1} S)^2}} \exp \left[\frac{2\tau L^2}{k} (\Delta \phi)^2 \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

En estas condiciones la probabilidad de transición, ec. (42), se puede escribir como:

$$\begin{aligned} P_{\tau}(\phi' / \phi) &= \sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau}} \exp \left[-\frac{5\tau L^2}{2k} (\Delta \phi)^2 \right] \times \\ &\exp \left\{ -\frac{1}{2k\tau} (\rho S^{-1})^2 (\phi' - \phi)^2 + \frac{\rho S^{-1}}{k} L \Delta \phi (\phi' - \phi) \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

Esta probabilidad define completamente las características de la estadística de las fluctuaciones. En efecto, esta probabilidad condicional satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov (van Kampen, 1992; Honerkamp, 1994):

$$\int d\phi' P_{\tau''}(\phi'' / \phi') P_{\tau'}(\phi' / \phi) = P_{\tau}(\phi'' / \phi), \quad (55)$$

donde el estado inicial es ϕ y $\tau = \tau' + \tau''$. Primero observemos que la probabilidad condicional puede aproximarse como:

$$\begin{aligned} P_{\tau}(\phi' / \phi) &= \sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau}} \exp \left[-\frac{5\tau L^2}{2k} (\Delta \phi)^2 \right] \times \\ &\exp \left\{ -\frac{1}{2k\tau} (\rho S^{-1})^2 (\phi' - \phi)^2 + \frac{\rho S^{-1}}{k} L \Delta \phi (\phi' - \phi) \right\}, \end{aligned} \quad (56)$$

siendo $\overline{\Delta\phi}$ el valor del laplaciano del potencial en $\frac{1}{2}(\phi + \phi')$.

Substituyendo esta última expresión en la ec. (55) y simplificando, uno obtiene una identidad (ver el Apéndice A). Lo anterior generaliza los resultados de Onsager y Machlup (1953) a sistemas que no están necesariamente constreñidos por la condición de que los flujos sean las derivadas temporales de las variables intensivas.

Para un intervalo de tiempo finito s separando a los estados ϕ y ϕ' puede encontrarse también una expresión para la probabilidad de transición entre dichos estados utilizando la ecuación de Chapman-Kolmogorov, ec. (55), consecutivamente si el intervalo s se divide en N subintervalos de duración τ . Tenemos entonces que:

$$P_s(\phi'/\phi) = \int d\phi_1 \cdots d\phi_{N-1} \times$$

$$P_\tau(\phi'/\phi_{N-1}) P_\tau(\phi_{N-1}/\phi_{N-2}) \cdots P_\tau(\phi_1/\phi), \quad (57)$$

donde $\tau = s/N$.

Los momentos primero y segundo de la probabilidad (56) resultan ser:

$$M_1 = \int d\phi' \Delta\phi P_\tau(\phi'/\phi) = -\frac{L\tau}{\rho S^{-1}} \overline{\Delta\phi} \exp\left[-\frac{2\tau L^2}{k} (\overline{\Delta\phi})^2\right], \quad (58)$$

$$M_2 = \int d\phi' (\Delta\phi)^2 P_\tau(\phi'/\phi) = \frac{k\tau}{(\rho S^{-1})^2} \exp\left[-\frac{2\tau L^2}{k} (\overline{\Delta\phi})^2\right]. \quad (59)$$

Los demás momentos se anulan al orden τ , de tal modo que la distribución de probabilidad es gaussiana. Con los momentos (58-59), la ecuación de Fokker-Planck para la probabilidad de un estado al tiempo t tiene entonces la forma usual para procesos difusivos:

$$\frac{\partial P(\phi, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \phi} (M_1 P) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} (M_2 P), \quad (60)$$

con M_2 positivo.

Ahora nos preguntamos si el esquema anterior puede utilizarse para describir las fluctuaciones en sistemas alejados de equilibrio y para escalas de tiempo del orden del tiempo de relajación. Como veremos, la respuesta no

es general pero ello se puede hacer en sistemas descritos por ecuaciones de transporte de tipo hiperbólico que en un contexto termodinámico describen procesos fuera de equilibrio hasta el orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte. Como queda claro de lo expuesto, es necesario construir un principio variacional clásico para ese tipo de ecuaciones. Pero antes, en el siguiente capítulo, discutiremos las limitaciones de la formulación variacional restringida de la termodinámica extendida (Vázquez y del Río, 1995) en el tratamiento de las fluctuaciones en un nivel mesoscópico.

CAPÍTULO II.

LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA Y SU FORMULACIÓN VARIACIONAL.

INTRODUCCIÓN.

El desarrollo, relativamente reciente, de la termodinámica irreversible extendida (TIE) (García-Colín, 1988; García-Colín y Uribe, 1991; Eu, 1992; López de Haro et al., 1993; Jou et al. 1989, 1993) como una teoría para procesos fuera de equilibrio ha renovado el interés en la búsqueda de principios variacionales para sistemas más alejados de equilibrio que el régimen lineal de flujos y fuerzas termodinámicas. En este sentido pueden verse los trabajos de Bhattacharya (1982) dentro de la versión ondulatoria de la termodinámica de Gyarmati (1977), la formulación lagrangiana de Nettleton (1986) sobre la termodinámica extendida usando variables termodinámicas similares a las de Onsager, el tratamiento variacional de Eu (1982) sobre ecuaciones de estado generalizadas, el trabajo de Sieniutycz (1984, 1985, 1987) incluyendo efectos de relajación en la funcional variacional para obtener ecuaciones de evolución temporal hiperbólicas, el principio de Vázquez y del Río (1993) basado en la ecuación de balance del potencial generalizado de la termodinámica extendida, etc.

El propósito de este capítulo es discutir algunas dificultades que presentan los principios restringidos en el tratamiento de las fluctuaciones mesoscópicas en sistemas fuera de equilibrio si uno pretende hacerlo vía una extensión hamiltoniana de dichos principios. Tomaremos como base de esta discusión un trabajo reciente en el que el principio de Vázquez y del Río fué utilizado para validar algunos modelos fenomenológicos de la conducción no lineal de calor en sólidos (Vázquez et al., 1995).

Iniciamos el capítulo exponiendo con cierto detalle la formulación de Vázquez y colaboradores, que es el principio de tipo restringido más general que se ha elaborado para la termodinámica extendida. Este juicio de generalidad se basa en los siguientes hechos: a) la funcional variacional es

la más general que se ha escrito en el sentido de que no supone una forma preconcebida en términos de las ecuaciones dinámicas conocidas del sistema (Sieniutycz, 1984, 1985, 1987)) y tampoco supone restricciones como definir al sistema en el espacio de variables de Onsager (Nettleton, 1986)), b) No hay un orden de corte preestablecido en la técnica del desarrollo en serie alrededor del estado de flujos cero (Bhattacharya, 1982) lo cual permite en principio obtener ecuaciones de evolución temporal exactas.

FORMA AXIOMÁTICA DE LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA (TIE).

Para tener una visión completa, enunciamos a continuación la forma axiomática de la TIE en cuyo seno está definido el principio variacional de Vázquez y colaboradores.

1) El espacio de variables termodinámicas se extiende para incluir las variables no conservadas del sistema,

2) Se supone la existencia de un potencial termodinámico de no equilibrio η que es una función bien comportada de las variables del espacio termodinámico extendido,

3) Este potencial satisface la ecuación de balance:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\eta + \sigma, \quad (1)$$

donde \mathbf{J}_η es el flujo del potencial de no equilibrio y σ el término de producción,

4) El conjunto de ecuaciones de balance de las variables conservadas se cierra con las condiciones extremas del principio variacional:

$$\delta \int_{\Omega} \left[\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\eta - \sigma \right] dV dt = 0. \quad (2)$$

Los siguientes comentarios complementan el esquema. La producción σ tiene las propiedades expuestas en el trabajo de Rodríguez y López de Haro (1988). Se usan los teoremas de representación para todos los tensores de la teoría en términos de la base que constituye el espacio termodinámico extendido. Los escalares se desarrollan alrededor de un estado de equilibrio local en el que los flujos son cero y para aproximar consistentemente estas series se

usa el criterio de del Río y López de Haro (1990) basado en las variables no conservadas del sistema. El potencial de no equilibrio puede depender adicionalmente de parámetros que no pertenecen al espacio extendido ya que el espacio tangente (derivadas de las propiedades termodinámicas) no es generado por aquel. Esto constituye la hipótesis de cerradura. La producción σ no se supone definida positiva a priori abriendo la posibilidad de otros acoplamientos entre las variables no conservadas. La variación δ se lleva a cabo solamente sobre la parte no conservada del espacio extendido, el espacio tangente permanece fijo durante la variación, las ecuaciones de evolución temporal de las variables conservadas del sistema son condiciones subsidiarias del principio variacional. Como puede apreciarse, el principio sigue la misma línea que los principios de Onsager (1931), Rosen (1953) y Gyarmati (1970).

Este principio ha proporcionado una herramienta formal a la TIE para incorporar a la teoría las ecuaciones necesarias para cerrar el conjunto de ecuaciones de evolución temporal del sistema. Este es el sentido de la mayor parte del trabajo publicado (Vázquez y del Río, 1990; del Río et al., 1992; del Río et al., 1993; Vázquez y del Río, 1993; Vázquez et al. 1994; Vázquez et al., 1995a), pero el principio también ha permitido investigar expresiones para las ecuaciones generalizadas de estado del sistema (del Río et al., 1992). Mostramos a continuación el tratamiento del problema de la conducción de calor en sólidos donde también ha sido posible discutir ciertos aspectos fundamentales de la termodinámica de procesos irreversibles como la forma local de la segunda ley.

ONDAS DE CALOR NO LINEALES.

La descripción a tiempos cortos de los problemas de la radiación y la conducción de calor implica considerar la naturaleza ondulatoria de la propagación (Glass et al., 1985; Masoliver et al., 1993). Un ejemplo es el transporte de calor en la cirugía con laser. Para describir tales sistemas en tiempos más cortos o iguales al tiempo de relajación de los flujos hay que incorporar los efectos inerciales ya que el sistema está cambiando rápidamente a través de estados de no equilibrio hacia un estado estacionario o de equilibrio. La ecuación de Fourier debe modificarse para englobar este tipo de efectos. La generalización más simple que lleva a velocidades finitas en la propagación

del calor es añadiendo a la ecuación de Fourier un término inercial (Joseph y Preziosi, 1989; 1990):

$$\tau_q \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} + \mathbf{q} = -k \nabla T, \quad (3)$$

donde \mathbf{q} es el flujo de calor, τ_q el tiempo de relajación del flujo de calor, k la conductividad térmica y T la temperatura local. Esta ecuación, que se conoce algunas veces como ecuación de Cattaneo (1958), fue propuesta por Kohlrausch en 1847 pero redescubierta por Maxwell para el tensor de esfuerzos en 1867 (Maxwell, 1867) y por Vernotte (1958). Por ello la ec. (3) se conoce más bien como de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV) para el transporte de calor en sólidos. Hay intentos de obtener la ecuación MCV desde un punto de vista termodinámico que presentan ciertas inconsistencias físicas en el balance local de energía (Kaliski, 1965; Coleman et al., 1982). La conducción de calor en sólidos fué tratada también por Nettleton desde un enfoque mesoscópico (1985) y se puede encontrar una versión no lineal de este tipo de ecuaciones a partir de principios fundamentales de la mecánica estadística (Vasconcellos et al., 1991). La TIE da ecuaciones de este tipo a segundo orden para la relajación de las variables no conservadas las cuales con la suposición más simple de coeficientes fenomenológicos constantes conducen a ecuaciones de transporte hiperbólicas.

Así por ejemplo, la ec. (3) junto con la ecuación de conservación:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (4)$$

considerando constantes a k , c_v (calor específico a volumen constante) y τ_q , llevan a una ecuación de transporte de calor de tipo telegrafista:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau_q} \frac{\partial T}{\partial t} = c^2 \nabla^2 T, \quad (5)$$

con $c^2 = k/\rho c_v \tau_q$, la cual se sabe es de tipo hiperbólico. ρ es la densidad de masa, c la velocidad de propagación de las perturbaciones térmicas en el medio. La ec. (5) describe ondas de calor lineales en un sólido. Más allá del régimen lineal de la TIE, encontramos dos tratamientos de efectos no lineales de la inercia térmica. Por un lado, García-Colín y Rodríguez (1988) aplicaron el formalismo convencional de la TIE para explorar las contribuciones no lineales en la ecuación de relajación del flujo de calor. Por otro, la versión

usa el criterio de del R6o y L6pez de Haro (1990) basado en las variables no conservadas del sistema . El potencial de no equilibrio puede depender adicionalmente de par6metros que no pertenecen al espacio extendido ya que el espacio tangente (derivadas de las propiedades termodin6micas) no es generado por aquel. Esto constituye la hip6tesis de cerradura. La producci6n σ no se supone definida positiva a priori abriendo la posibilidad de otros acoplamientos entre las variables no conservadas. La variaci6n δ se lleva a cabo solamente sobre la parte no conservada del espacio extendido, el espacio tangente permanece fijo durante la variaci6n, las ecuaciones de evoluci6n temporal de las variables conservadas del sistema son condiciones subsidiarias del principio variacional. Como puede apreciarse, el principio sigue la misma l6nea que los principios de Onsager (1931), Rosen (1953) y Gyarmati (1970).

Este principio ha proporcionado una herramienta formal a la TIE para incorporar a la teor6a las ecuaciones necesarias para cerrar el conjunto de ecuaciones de evoluci6n temporal del sistema. Este es el sentido de la mayor parte del trabajo publicado (V6zquez y del R6o, 1990; del R6o et al., 1992; del R6o et al., 1993; V6zquez y del R6o, 1993; V6zquez et al. 1994; V6zquez et al., 1995a), pero el principio tambi6n ha permitido investigar expresiones para las ecuaciones generalizadas de estado del sistema (del R6o et al., 1992). Mostramos a continuaci6n el tratamiento del problema de la conducci6n de calor en s6lidos donde tambi6n ha sido posible discutir ciertos aspectos fundamentales de la termodin6mica de procesos irreversibles como la forma local de la segunda ley.

ONDAS DE CALOR NO LINEALES.

La descripci6n a tiempos cortos de los problemas de la radiaci6n y la conducci6n de calor implica considerar la naturaleza ondulatoria de la propagaci6n (Glass et al., 1985; Masoliver et al., 1993). Un ejemplo es el transporte de calor en la cirug6a con laser. Para describir tales sistemas en tiempos m6s cortos o iguales al tiempo de relajaci6n de los flujos hay que incorporar los efectos inerciales ya que el sistema est6 cambiando r6pidamente a trav6s de estados de no equilibrio hacia un estado estacionario o de equilibrio. La ecuaci6n de Fourier debe modificarse para englobar este tipo de efectos. La generalizaci6n m6s simple que lleva a velocidades finitas en la propagaci6n

del calor es añadiendo a la ecuación de Fourier un término inercial (Joseph y Preziosi, 1989; 1990):

$$\tau_q \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} + \mathbf{q} = -k \nabla T, \quad (3)$$

donde \mathbf{q} es el flujo de calor, τ_q el tiempo de relajación del flujo de calor, k la conductividad térmica y T la temperatura local. Esta ecuación, que se conoce algunas veces como ecuación de Cattaneo (1958), fué propuesta por Kohlrausch en 1847 pero redescubierta por Maxwell para el tensor de esfuerzos en 1867 (Maxwell, 1867) y por Vernotte (1958). Por ello la ec. (3) se conoce más bien como de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV) para el transporte de calor en sólidos. Hay intentos de obtener la ecuación MCV desde un punto de vista termodinámico que presentan ciertas inconsistencias físicas en el balance local de energía (Kaliski, 1965; Coleman et al., 1982). La conducción de calor en sólidos fué tratada también por Nettleton desde un enfoque mesoscópico (1985) y se puede encontrar una versión no lineal de este tipo de ecuaciones a partir de principios fundamentales de la mecánica estadística (Vasconcellos et al., 1991). La TIE da ecuaciones de este tipo a segundo orden para la relajación de las variables no conservadas las cuales con la suposición más simple de coeficientes fenomenológicos constantes conducen a ecuaciones de transporte hiperbólicas.

Así por ejemplo, la ec. (3) junto con la ecuación de conservación:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (4)$$

considerando constantes a k , c_v (calor específico a volumen constante) y τ_q , llevan a una ecuación de transporte de calor de tipo telegrafista:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau_q} \frac{\partial T}{\partial t} = c^2 \nabla^2 T, \quad (5)$$

con $c^2 = k/\rho c_v \tau_q$, la cual se sabe es de tipo hiperbólico. ρ es la densidad de masa, c la velocidad de propagación de las perturbaciones térmicas en el medio. La ec. (5) describe ondas de calor lineales en un sólido. Más allá del régimen lineal de la TIE, encontramos dos tratamientos de efectos no lineales de la inercia térmica. Por un lado, García-Colín y Rodríguez (1988) aplicaron el formalismo convencional de la TIE para explorar las contribuciones no lineales en la ecuación de relajación del flujo de calor. Por otro, la versión

ondulatoria de la termodinámica de Gyarmati (1977), donde asumiendo una relación casilineal entre las fuerzas termodinámicas y los flujos, se obtiene una ecuación de evolución temporal del tipo MCV para los flujos y esto, por supuesto, lleva a ecuaciones de transporte para los campos locales $\Gamma_i = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \Delta S$ (siendo las α 's cantidades extensivas locales y S la entropía local de no equilibrio). Sin embargo, no encontramos en la literatura un formalismo riguroso para tratar los términos no lineales en la ecuación de evolución temporal para el flujo de calor.

En esta parte, por tanto, nos ocuparemos de obtener de una manera rigurosa los efectos no lineales en la conducción de calor en un sólido (Vázquez et al., 1994; 1995). Reproduciremos de paso los resultados de la TIE convencional a segundo orden y bajo ciertas condiciones los resultados de la versión ondulatoria de Gyarmati para ese mismo problema. El resultado principal se referirá a una ecuación de evolución temporal no lineal exacta para el flujo de calor la cual hará evidente el carácter no isotrópico de la relajación de perturbaciones térmicas introducido por la presencia de un campo vectorial en el medio. Al mismo tiempo, el tratamiento dará a segundo orden una condición local para la producción del potencial de no equilibrio η la cual en este caso complementa a la segunda ley de la termodinámica para sistemas fuera de equilibrio, substituyendo a la bien conocida desigualdad $\sigma \geq 0$.

EL CONDUCTOR RÍGIDO DE CALOR NO LINEAL.

Consideremos un conductor de calor rígido ($\rho = \text{const.}$) en estados de no equilibrio descrito por una variable localmente conservada $T(\mathbf{r}, t)$, la temperatura, y una variable rápida $\mathbf{q}(\mathbf{r}, t)$, el flujo de calor. El espacio termodinámico extendido para el conductor es $\{T, \mathbf{q}\}$ y el potencial de no equilibrio, η , depende de las mismas variables. Primero obtenemos una ecuación de evolución temporal exacta para el flujo de calor la cual, junto con la ecuación de balance para la densidad de energía interna, describe en forma cerrada al conductor rígido de calor.

Consideremos la ecuación de balance para la densidad de energía interna:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (6)$$

y la ecuación de Gibbs generalizada para el potencial de no equilibrio:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \alpha_1 \frac{dT}{dt} + \alpha_2 \cdot \frac{dq}{dt} \quad (7)$$

donde las α 's son las ecuaciones de estado generalizadas:

$$\alpha_1 = \rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_q, \quad \alpha_2 = \rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial q} \right)_T. \quad (8)$$

Las cantidades α_1 , α_2 , J_η (flujo de entropía de no equilibrio) y σ_η (producción) están generadas, dependiendo del orden tensorial, como sigue:

$$\alpha_1 = \beta_1(T, I),$$

$$\alpha_2 = \beta_2(T, I) \mathbf{q},$$

$$\sigma_\eta = \beta_3(T, I),$$

$$J_\eta = \beta_4(T, I) \mathbf{q}, \quad (9)$$

siendo $I = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}$ el único invariante escalar del espacio termodinámico y las β 's son escalares que dependen de T e I .

Introduciendo las ecs. (6), (7) y (9) en la ecuación variacional:

$$\delta \int_V \left(\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\eta - \sigma_\eta \right) dV = 0,$$

uno obtiene:

$$\delta \int_V \left(\beta_2 \nabla \cdot \mathbf{q} + \beta_2 \mathbf{q} \cdot \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \mathbf{q} \cdot \nabla \beta_4 - \beta_3 \right) dV = 0. \quad (10)$$

Variando ahora únicamente la parte no conservada del espacio extendido, manteniendo constante el espacio tangente se llega a:

$$- \left[2 \left(\frac{\partial \beta_2}{\partial I} \right) \mathbf{q} \mathbf{q} + \beta_2 \overleftrightarrow{1} \right] \cdot \frac{d\mathbf{q}}{dt} = 2 \left(\frac{\partial \beta_2}{\partial I} \right) (\nabla \cdot \mathbf{q}) \mathbf{q} - 2 \left(\frac{\partial \beta_3}{\partial I} \right) \mathbf{q} + \nabla \beta_4, \quad (11)$$

donde $\overleftrightarrow{1}$ es el tensor unidad de segundo rango y $\beta_5 = \beta_4 - \beta_1$. La ec. (11) es la ecuación de evolución temporal para \mathbf{q} y muestra algunas características relevantes. Como hasta este punto no hemos introducido aproximación alguna sobre las β 's es una ecuación exacta para \mathbf{q} . Junto con la ec. (6) forman un conjunto cerrado de ecuaciones para el conductor rígido. El carácter lineal de la ecuación MCV es rebasado por la presencia del término no lineal del lado derecho. El primer término dentro del paréntesis del lado izquierdo, que corresponde a un tiempo de relajación tensorial, muestra una relajación anisotrópica de las señales térmicas en el conductor rígido debido a la presencia del flujo de calor en el medio. Debe resaltarse que la anisotropía no es una propiedad del material sino que es introducida por el flujo de calor. La naturaleza tensorial del tiempo de relajación no se manifiesta al orden de MCV. Se trata de un efecto de cuarto orden dado que al orden MCV tenemos que $\frac{\partial \beta_2}{\partial t} = 0$. A cuarto orden la ecuación (11) es no lineal.

La ec. (11) es el resultado principal de esta sección. Procedamos ahora a mostrar cómo reproduce algunos resultados importantes del transporte de calor en sólidos. Todos estos resultados son aproximados y se obtienen desarrollando las cantidades β en serie de Taylor con el estado de flujo cero como estado de referencia. Cuando el integrando de la funcional en la ecuación variacional se aproxima a segundo orden se tiene que β_2 y β_4 no pueden depender del invariante I , de modo que $\beta_2 = \beta_2(T)$, y $\beta_4 = \beta_4(T)$. La ecuación de evolución para \mathbf{q} que se obtiene es:

$$-\beta_2 \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -2 \left(\frac{\partial \beta_3}{\partial I} \right) \mathbf{q} + \nabla \beta_4. \quad (12)$$

De acuerdo con la termodinámica irreversible lineal, debemos tener que $\beta_4 = T^{-1}$, y para determinar $\frac{\partial \beta_3}{\partial I}$ consideramos el estado estacionario: $\frac{d\mathbf{q}}{dt} = 0$ (es decir, tiempos mucho más largos que el tiempo de relajación del flujo de calor). En cuyo caso, la ec. (12) queda como:

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{2T^2} \left(\frac{\partial \beta_3}{\partial I} \right)^{-1} \nabla T. \quad (13)$$

Si se toma $\frac{\partial \beta_3}{\partial I} = (2kT^2)^{-1}$, esta última ecuación se reduce a

$$\mathbf{q} = -k \nabla T, \quad (14)$$

la cual es la ecuación de Fourier para la conducción de calor en un sólido rígido. Volviendo al caso no estacionario, si $\beta_2 = -\frac{\tau_q}{kT^2}$, la ec. (12) se convierte en la ecuación de MCV:

$$-\tau_q \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \mathbf{q} + k\nabla T. \quad (15)$$

Esta ecuación es entonces un resultado truncado de la ec. (11). Por otro lado, como puede verse, la ecuación de evolución temporal para el flujo de calor es una ecuación de relajación si:

$$\tau_q \geq 0. \quad (16)$$

Además, como está implícito en la deducción, $\frac{\partial \beta_2}{\partial t} \geq 0$. Esto puede verse como la forma local de la segunda ley en lugar de la condición $\sigma \geq 0$, la cual recientemente ha mostrado no ser completamente adecuada en condiciones fuera de equilibrio (Evans et al., 1993). De hecho, desde 1965 Prigogine y otros (Prigogine, 1966) anticiparon la posibilidad de una producción de entropía negativa en su estudio de sistemas fuera de equilibrio por medio de su teoría del potencial local. En su trabajo ellos no asumen a priori el signo positivo de la producción. El esquema variacional que utilizamos aquí puede, en principio, englobar situaciones en las que exista una disminución local de entropía, esto es, tampoco se supone a priori un signo definido para la producción de la entropía de no equilibrio. Junto con la condición $\frac{\partial \beta_2}{\partial t} \geq 0$ debe satisfacerse la condición global:

$$\int_V \beta_3 dV \geq 0. \quad (17)$$

Ambas constituyen la segunda ley de la termodinámica de no equilibrio del sólido rígido.

Considerando las inhomogeneidades espaciales del flujo de calor, tenemos una ecuación constitutiva no lineal para el estado estacionario:

$$2\mathbf{q} \left[\left(\frac{\partial \beta_k}{\partial t} \right) (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \frac{\partial \beta_3}{\partial t} \right] = -\nabla \beta_4 \quad (18)$$

la cual se transforma a segundo orden en:

$$\mathbf{q} [\alpha (\nabla \cdot \mathbf{q}) + 1] = -k\nabla T, \quad (19)$$

con $\alpha = \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_{e.l.}$, y $\beta_0 = \frac{T^2 k \beta_1}{\rho}$ (e.l. significa equilibrio local). Este resultado es el mismo que García-Colín y Rodríguez (1988) obtuvieron utilizando el esquema convencional de la TIE.

Para el caso no estacionario con un flujo de calor inhomogeneo tenemos:

$$-\tau_q \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \mathbf{q} + \alpha \mathbf{q} (\nabla \cdot \mathbf{q}) + k \nabla T. \quad (20)$$

Combinando la relación de equilibrio local ec. (4) con la ec.(20) uno obtiene:

$$\rho c_v \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -\frac{1}{\tau_q} \nabla \cdot [\mathbf{q} + \alpha \mathbf{q} (\nabla \cdot \mathbf{q}) + k \nabla T]. \quad (21)$$

Debe notarse que incluyendo las inhomogeneidades en el flujo de calor la ecuación contiene un término no lineal en \mathbf{q} . Además, no es factible obtener una ecuación para la temperatura. Como veremos más abajo, este no es el caso para el flujo de calor. El término en $\mathbf{q} (\nabla \cdot \mathbf{q})$ es la primera contribución no lineal a la ecuación para la temperatura del conductor rígido fuera y lejos de equilibrio. Si este término puede despreciarse la ec. (21) se escribe como sigue:

$$\tau_q \rho c_v \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (k \nabla T), \quad (22)$$

el cual es el resultado general de la visión ondulatoria de la termodinámica (Gyarmati, 1977).

La descripción de ondas se hace tradicionalmente por medio de una ecuación para la temperatura, pero la contribución no lineal no permite obtener tal ecuación para la temperatura solamente. Sin embargo, se puede obtener una ecuación ondulatoria para el flujo de calor solo a partir de las ecs. (6) y (19):

$$-\tau_q \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial t^2} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} - \frac{k}{\rho c_v} \nabla^2 \mathbf{q} = -\alpha \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \alpha \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{q}), \quad (23)$$

donde la velocidad de las perturbaciones en el flujo de calor está dada por $c_q = \sqrt{\frac{k}{\rho \tau_q c_v}}$ la cual es la misma que la velocidad correspondiente para las perturbaciones en la temperatura. La ec. (23) muestra la equivalencia de las descripciones en términos de las dos variables termodinámicas del espacio extendido para la transmisión ondulatoria del calor. Mientras el procedimiento

convencional de la TIE permite obtener la ec. (23), la versión ondulatoria de la termodinámica no tiene forma de mostrar la equivalencia de las variables del espacio termodinámico extendido.

Hemos mostrado así, que la ec. (11) contiene a segundo orden los resultados de la TIE usual y de la termodinámica ondulatoria. Predice además la anisotropía en la relajación de las perturbaciones térmicas como una consecuencia de la presencia en el medio de un campo vectorial (el flujo de calor). La restricción en el término de la producción del potencial de no equilibrio: $\frac{\partial \sigma}{\partial t} \geq 0$, abre de nuevo la discusión sobre la forma local de la segunda ley de la termodinámica de no equilibrio. A segundo orden (en el régimen lineal) esta restricción lleva de nuevo a la condición $\sigma \geq 0$. La ec. (23) muestra que el comportamiento del flujo de calor es ondulatorio. Es importante resaltar que la solución de esta ecuación debe usarse para obtener $T(r, t)$, que es la variable usual de la descripción de los problemas de transferencia de calor. La ec. (23) tiene una ventaja sobre la ec. (21) ya que representa una ecuación desacoplada para el flujo de calor de la temperatura. El valor práctico de esa ecuación en el caso no lineal requiere ser investigada considerando problemas particulares con condiciones iniciales y de frontera bien establecidas.

En la siguiente sección discutimos en torno al problema del uso de principios variacionales en el estudio de la relación entre los procesos fluctuantes mesoscópicos y la evolución temporal del sistema en un nivel macroscópico. Esta discusión está enfocada en esta parte al caso de principios variacionales restringidos. El tratamiento completo del problema será objeto de nuestro interés en los siguientes capítulos de este trabajo.

PRINCIPIOS VARIACIONALES RESTRINGIDOS Y FLUCTUACIONES.

Plantearemos el problema preguntándonos si existe en el marco del principio variacional restringido de la TIE una función termodinámica que juegue el papel de generador de la evolución temporal del sistema en un esquema de Poisson. Para simplificar y concretar ideas consideremos el conductor rígido de calor tratado anteriormente cuya lagrangiana escribiremos en la forma (obtenida del principio variacional (10)):

$$L = \alpha_1 c_t + \alpha_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}_t + \mathbf{q} \cdot \nabla \alpha_4 + \alpha_4 \nabla \cdot \mathbf{q} - \alpha_3, \quad (24)$$

donde las α 's dependen de la densidad de energía interna e y el invariante escalar $I = q^2$. Introduzcamos una transformación de Legendre sobre la lagrangiana L para cambiar la descripción en términos de los momentos conjugados $p_e = \frac{\partial L}{\partial e, t}$ y $p_q = \frac{\partial L}{\partial q, t}$:

$$H = e, t p_e + q, t \cdot p_q - L. \quad (25)$$

Debe notarse que el espacio de variables transformado es ahora (p_e, p_q) y no incluye formalmente a la energía interna ni al flujo de calor. Explícitamente, obtenemos para los momentos:

$$p_e = \alpha_1, p_q = \alpha_2 q, \quad (26)$$

mientras que la función termodinámica H queda como:

$$H = -\nabla \cdot (\alpha_3 q) + \alpha_3 \frac{d\eta}{dt}, \quad (27)$$

siendo η el potencial de no equilibrio. La ec. (27) pone en evidencia el comportamiento extremal de la función H ya que ésta hereda algunas propiedades del potencial de no equilibrio. Las dos expresiones para la pfaffiana de H :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p_e} \right) dp_e + \left(\frac{\partial H}{\partial p_q} \right) \cdot dp_q, \quad (28)$$

$$dH = e, t dp_e + p_e de, t + q, t \cdot dp_q + p_q \cdot dq, t - \left(\frac{\partial L}{\partial e, t} \right) de, t - \left(\frac{\partial L}{\partial q, t} \right) \cdot dq, t, \quad (29)$$

deben ser equivalentes. Igualando las ecs. (28) y (29) se obtienen las siguientes expresiones para las ecuaciones de evolución temporal para la energía interna y el flujo de calor:

$$e, t = \frac{\partial H}{\partial p_e}, \quad (30)$$

$$q, t = \frac{\partial H}{\partial p_q}, \quad (31)$$

mientras que las otras dos ecuaciones que se obtienen de (28) y (29) corresponden a las definiciones previas de los momentos. Ahora escribimos la

función H a segundo orden desarrollando en serie de Taylor alrededor del estado de flujo de calor cero a los coeficientes α 's de la expresión para la lagrangiana, ec. (24). Primero observemos que a dicho orden, $\alpha_1 = \beta_{10}(e)$, $\alpha_2 = \beta_{20}(e)$, $\alpha_3 = \beta_{31}(e) \mathbf{q}^2$ y $\alpha_4 = \beta_{40}(e)$, y también que $\beta_{40} = \beta_{10}$. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} H &= -\beta_{40} \nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{q} \cdot \nabla \beta_{40} + \beta_{31} \mathbf{q}^2 \\ &= -p_e \nabla \cdot \left(\frac{1}{\beta_{20}} \mathbf{p}_q \right) - \frac{1}{\beta_{20}} \mathbf{p}_q \cdot \nabla p_e + \frac{\beta_{31}}{\beta_{20}^2} \mathbf{p}_q^2, \end{aligned} \quad (32)$$

en donde hemos utilizado la ec. (26). De aquí podemos obtener:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_q} = -\nabla \left(\frac{\beta_{10}}{\beta_{20}} \right) + 2 \frac{\beta_{31}}{\beta_{20}} \mathbf{q}, \quad (33)$$

que substituida en la ecuación de movimiento (31) lleva a la ecuación de Maxwell-Cattaneo-Vernotte para el flujo de calor, ec. (15) si se hace la identificación:

$$\frac{\beta_{10}}{\beta_{20}} = \frac{kT}{\tau_q}, \quad 2 \frac{\beta_{31}}{\beta_{20}} = -\frac{1}{\tau_q}. \quad (34)$$

Es siempre posible encontrar solución a las condiciones (34); pero ésta debe ser consistente con resultados de la termodinámica lineal. Si se substituye el valor $\beta_{31} = 1/2kT^2$ en la última ecuación para encontrar β_{20} :

$$\beta_{20} = -\frac{\tau_q}{kT^2},$$

de donde:

$$\beta_{10} = -\frac{1}{T}.$$

El resultado para β_{20} es correcto pero el de β_{10} no es consistente con la termodinámica irreversible lineal porque implicaría un flujo de entropía contrario al flujo de calor. Esto nos impide construir, por lo menos en las líneas seguidas aquí, una estructura hamiltoniana a partir de un principio de tipo restringido. El otro problema es que la ausencia de un término de la forma:

$$-\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

(que desaparece por el carácter restringido del principio variacional) en la ecuación de movimiento, no permite identificar el origen de las fluctuaciones de las variables termodinámicas.

Finalmente hay que mencionar que la funcional variacional de la ec. (10) pierde sus propiedades extremas en el espacio termodinámico extendido cuestión que como hemos visto en el capítulo anterior resulta crucial para la determinación de las características estadísticas de las fluctuaciones. En vista de ello, dirigiremos ahora nuestra atención a la extensión de las ideas expuestas en ese capítulo para sistemas cerca de equilibrio al caso de estados alejados de equilibrio.

CAPÍTULO III.

LA FORMULACIÓN VARIACIONAL CLÁSICA DEL TRANSPORTE HIPERBÓLICO.

INTRODUCCIÓN.

El propósito de esta parte es establecer un principio variacional clásico para el transporte hiperbólico y en particular, para la termodinámica extendida al orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV). Mencionemos brevemente tres puntos. Primero, trataremos directamente con las ecuaciones de transporte obtenidas al orden más bajo (el orden de MCV) por la combinación de las ecuaciones hidrodinámicas de conservación con ecuaciones constitutivas tipo MCV para los flujos. Segundo, cambiando el espacio de propiedades transportadas al de los potenciales introducidos en el primer capítulo construiremos un principio variacional clásico y escribiremos en forma hamiltoniana las ecuaciones del transporte hiperbólico. Mostraremos después que éstas poseen una estructura de Poisson definiendo un paréntesis en el cual el generador del movimiento es el hamiltoniano del esquema variacional. La ecuación de evolución temporal basada en el paréntesis de Poisson dará pie para mencionar algunas propiedades de las fluctuaciones de las variables del sistema. Tercero, este es el segundo paso para establecer la relación entre las fluctuaciones y los procesos irreversibles de sistemas alejados de equilibrio.

Los resultados que obtendremos en esta parte son propiamente aplicables a un conjunto de fenómenos ajenos al esquema teórico de la termodinámica irreversible. Por tal razón trataremos en primera instancia el problema en general y particularizaremos en el capítulo siguiente al caso de la termodinámica irreversible extendida (TIE).

EL MÉTODO DE LOS POTENCIALES Y EL TRANSPORTE HIPERBOLICO.

Como se sabe, la descripción de procesos de transporte por medio de ecuaciones de tipo hiperbólico resuelve algunas de las paradojas planteadas por las ecuaciones de tipo parabólico. Hay que mencionar especialmente que elimina la velocidad infinita en la propagación de perturbaciones en los campos presentes que aparece en los modelos difusivos (Baumeister y Hamill, 1969; Glass et al., 1985; Glass et al., 1986; Kar et al., 1992; Chen y Lin, 1993; Vedavaz et al., 1994).

Las ecuaciones de tipo telegrafista, como también se les conoce, han sido obtenidas a partir del modelo del camino aleatorio persistente en el límite continuo (Goldstein, 1951; Masoliver et al., 1992, 1993, 1993a, 1994), a partir de una ecuación de Langevin general (Sancho, 1984) y más recientemente, Olivares-Robles y García-Colín (1994) derivaron una ecuación de Fokker-Planck tipo hiperbólico bajo la única condición de mantener finito el intervalo de tiempo entre eventos. Entre las consecuencias del trabajo de Olivares-Robles y García-Colín cabe destacar la obtención de ecuaciones de transporte tipo hiperbólico en las que los coeficientes fenomenológicos satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager. El espacio de variables termodinámicas incluye a los flujos como variables independientes, tratándose por tanto, de una termodinámica de sistemas más alejados de equilibrio que lo que la termodinámica irreversible lineal admite.

Desde un punto de vista macroscópico es posible obtener ecuaciones de transporte de tipo hiperbólico combinando una ecuación hidrodinámica de evolución temporal de alguna de las densidades conservadas del sistema con una ecuación tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte para el flujo asociado. Estas ecuaciones, de carácter constitutivo, se pueden obtener a su vez de la ecuación de Liouville a través de una ecuación integral para frecuencias bajas (Netleton, 1995) utilizando los operadores de proyección de Grabert (Grabert, 1982).

Las ecuaciones de transporte hiperbólico que serán objeto de nuestro interés se escriben como sigue:

$$\Gamma_{j,u} + \frac{1}{\tau_j} \Gamma_{j,t} = \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_j} \Delta \Gamma_i, \quad (1)$$

donde las Γ_j ($j = 1, \dots, r$) son un conjunto de propiedades termodinámicas del sistema, τ_j es el tiempo de relajación asociado al flujo J_j respectivo, L_{ji} son los coeficientes de transporte, Δ es el operador de Laplace, una coma denota diferenciación parcial y se adopta la convención de sumar sobre índices repetidos (exceptuando los índices entre paréntesis que no entran en esta convención).

Es necesario establecer las diferencias de las ecs. (1) con respecto al problema hiperbólico planteado por Nyíri (ec. 44, pág. 50 de Nyíri, 1991):

$$\sum_k (\alpha_{ik} \Gamma_{k,u} + \beta_{ik} \Gamma_{k,t} - \gamma_{ik} \Delta \Gamma_k) = 0,$$

en el que se observa un acoplamiento temporal resultado de incluir aditivamente en el lado izquierdo de esta ecuación a todas las primeras y segundas derivadas de los campos Γ_j respecto al tiempo. Este acoplamiento no existe en nuestro esquema. En efecto, si partimos de las ecuaciones tipo MCV escritas como:

$$-\tau_j \frac{\partial J_j}{\partial t} = J_j + \sum_i L_{ji} \nabla \Gamma_i, \quad (2)$$

y las combinamos con ecuaciones de conservación de la forma:

$$\frac{\partial \Gamma_j}{\partial t} = -\nabla \cdot J_j, \quad (3)$$

se llega a las ecs. (1). La forma desacoplada en las derivadas temporales es siempre posible de obtener, por ejemplo, en el caso de la termodinámica extendida al orden de MCV. Además de lo anterior hay que recordar la diferencia de signo en la primera derivada temporal de las propiedades termodinámicas, lo cual asegura en nuestro caso que las soluciones de las ecs. (1) son acotadas.

Para construir una formulación variacional clásica de las ecs. (1) (Vázquez y del Río, 1995a) transformamos el espacio de propiedades termodinámicas Γ_j por un conjunto de funciones potenciales ϕ_j (y momentos conjugados considerados más adelante) definidas como sigue:

$$\Gamma_j = \phi_{j,t} - \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} - \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i. \quad (4)$$

El único requerimiento sobre las funciones ϕ_j es que sean funciones cuatro veces diferenciables en los argumentos. Esto es suficiente para garantizar la conexión entre el nuevo esquema y las observables Γ_j del sistema. Construimos una función lagrangiana con la dependencia:

$$L = L(\phi_j, \phi_{j,t}, \phi_{j,tt}, \phi_{j,xx}, \phi_{j,yy}, \phi_{j,zz}), \quad (5)$$

de la siguiente manera:

$$L = \frac{1}{2} \sum_j \left[\phi_{j,tt} - \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} - \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right]^2. \quad (6)$$

Consideremos entonces el problema variacional

$$A = \iint L dV dt = \text{extremo}, \quad (7)$$

con la función L dada por la ec. (6). La forma que adquiere la ecuación de Euler-Lagrange para ϕ_k es:

$$\frac{\partial L}{\partial \phi_k} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \phi_{k,t}} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial L}{\partial \phi_{k,tt}} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial L}{\partial \phi_{k,xx}} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial L}{\partial \phi_{k,yy}} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\partial L}{\partial \phi_{k,zz}} = 0. \quad (8)$$

Si sustituimos la lagrangiana en esta última ecuación obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\phi_{k,\mu} - \frac{1}{\tau_k} \phi_{k,t} - \sum_i \frac{L_{ki}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) + \frac{1}{\tau_k} \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi_{k,\mu} - \frac{1}{\tau_k} \phi_{k,t} - \sum_i \frac{L_{ki}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) - \\
& \sum_j \frac{L_{jk}}{\tau_k} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\phi_{j,\mu} - \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} - \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) - \sum_j \frac{L_{jk}}{\tau_k} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\phi_{j,\mu} - \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} - \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) - \\
& \sum_j \frac{L_{jk}}{\tau_k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\phi_{j,\mu} - \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} - \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) = 0, \quad (9)
\end{aligned}$$

que son las ecuaciones del telegrafista (1) en virtud de las ecs. (4). Como antes, se puede calcular la función hamiltoniana H por medio de la transformada de Legendre:

$$H = \sum_j \phi_{j,t} p_j - L, \quad (10)$$

donde el momento conjugado al potencial ϕ_j está dado por:

$$\begin{aligned}
p_j &= \frac{\partial L}{\partial \phi_{j,t}} \\
&= -\frac{1}{\tau_j} \Gamma_j, \quad (11)
\end{aligned}$$

Notemos que el momento conjugado p_j tiene un significado físico directo en términos de la variable Γ_j y el tiempo de relajación τ_j . Nuevamente, hay que mencionar que los estados de no equilibrio están caracterizados por dos densidades de campo relacionadas por la ec. (4) y que tratamos con un espacio de variables en el que el estado de equilibrio está caracterizado por un valor infinito en los potenciales ϕ_j . Esta situación no es, de hecho, extraña en teoría clásica de campos donde pueden encontrarse sistemas en los que la densidad de campo observable está bien comportada mientras que el potencial asociado puede divergir en ciertos puntos. La existencia de las derivadas de

los potenciales ϕ_j para todo tiempo, garantiza la interpretación física del formalismo en términos de la ec. (4), aun cuando los potenciales ϕ_j no sean acotados en equilibrio (tiempo infinito). Introduciendo el momento p_j en la transformada de Legendre, ec. (10), y usando la definición (4) obtenemos

$$H = -\sum_j \frac{1}{\tau_j} \phi_{j,t} \Gamma_j - \sum_j \frac{1}{2} \Gamma_j \Gamma_j. \quad (12)$$

Pero observando que $\phi_{j,t}$ está dado por

$$\phi_{j,t} = -\tau_j \left(\Gamma_j - \phi_{j,tt} + \sum_i \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right), \quad (13)$$

podemos reescribir el hamiltoniano como sigue:

$$H = \frac{1}{2} \sum_j \tau_j^2 p_j p_j + \sum_j \tau_j p_j \phi_{j,tt} - \sum_i \sum_j \frac{\tau_j}{\tau_i} p_j L_{ji} \Delta \phi_i. \quad (14)$$

En este punto replanteamos el problema en términos del principio variacional de Hamilton modificado:

$$A = \iint \left(\sum_j \phi_{j,t} p_j - H \right) dV dt = \text{extremo}, \quad (15)$$

para llegar a las ecuaciones hamiltonianas de las variables conjugadas ϕ_j y p_j , con H dado por la ec. (14). Observando que H depende de:

$$H = H(p_j, \Delta \phi_j, \phi_{j,tt}) \quad (16)$$

la ec. (15) se convierte en:

$$\iint dV dt \left[\sum_j p_j \delta \phi_{j,t} + \sum_j \phi_{j,t} \delta p_j - \sum_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \delta p_j - \sum_j \frac{\partial H}{\partial \Delta \phi_j} \delta \Delta \phi_j - \sum_j \frac{\partial H}{\partial \phi_{j,tt}} \delta \phi_{j,tt} \right] = 0,$$

de donde, después de un álgebra directa, obtenemos que:

$$\int \int dV dt \left[\sum_j \left(\phi_{j,t} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \right) \delta p_j - \sum_j \left(p_{j,t} + \Delta \frac{\partial H}{\partial \Delta \phi_j} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial H}{\partial \phi_{j,\mu}} \right) \delta \phi_j \right] = 0. \quad (17)$$

Ya que $\delta \phi_j$ y δp_j son variaciones independientes, la ec. (17) se satisface sólo si:

$$\phi_{j,t} = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (18)$$

$$p_{j,t} = -\Delta \frac{\partial H}{\partial \Delta \phi_j} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial H}{\partial \phi_{j,\mu}}. \quad (19)$$

Las ecs. (18) y (19) son las ecuaciones dinámicas de las variables conjugadas ϕ_j y p_j , respectivamente. Se puede mostrar que la ec. (19) da la ecuación del telegrafista para las propiedades intensivas Γ_j de acuerdo a la ec. (11) cuando se usa el hamiltoniano (14). La ec. (18) lleva a la relación (4) entre las propiedades Γ_j y los potenciales ϕ_j . En el siguiente apartado nos enfocaremos a definir una forma adecuada para un paréntesis de Poisson para incluir las ecs. (18) y (19) como casos particulares de una ecuación general de evolución temporal. Esta ecuación nos permitirá describir la evolución en el tiempo de cualquier propiedad dinámica del sistema que dependa de las variables conjugadas ϕ_j y p_j . En ello el hamiltoniano, ec. (14), tendrá un papel relevante como generador del movimiento.

UNA ESTRUCTURA DE POISSON PARA EL TRANSPORTE HIPERBOLICO.

Con la formulación hamiltoniana anterior para el transporte hiperbólico es posible reformular el problema en una forma natural en términos de un paréntesis de Poisson. Definamos entonces un paréntesis para dos propiedades dinámicas A y B dependientes de las variables conjugadas como:

$$\{A, B\} = \sum_j \frac{\delta A}{\delta \phi_j} \frac{\delta B}{\delta p_j} - \sum_j \frac{\delta B}{\delta \phi_j} \frac{\delta A}{\delta p_j}, \quad (20)$$

donde hemos introducido las derivadas funcionales $\frac{\delta}{\delta\phi_j}$ y $\frac{\delta}{\delta p_j}$:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_j} \equiv \frac{\partial}{\partial\phi_j} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial\phi_{j,t}} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial}{\partial\phi_{j,tt}} - \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial\nabla\phi_j} + \Delta \frac{\partial}{\partial\Delta\phi_j}, \quad (21)$$

$$\frac{\delta}{\delta p_j} \equiv \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial p_{j,t}} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial}{\partial p_{j,tt}} - \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial\nabla p_j} + \Delta \frac{\partial}{\partial\Delta p_j}, \quad (22)$$

y hemos supuesto que la dependencia de las propiedades A y B es de la forma:

$$A = A(\phi_j, p_j, \phi_{j,t}, p_{j,t}, \phi_{j,tt}, p_{j,tt}, \nabla\phi_j, \nabla p_j, \Delta\phi_j, \Delta p_j), \quad (23)$$

$$B = B(\phi_j, p_j, \phi_{j,t}, p_{j,t}, \phi_{j,tt}, p_{j,tt}, \nabla\phi_j, \nabla p_j, \Delta\phi_j, \Delta p_j). \quad (24)$$

Bajo estas condiciones las ecuaciones dinámicas, ecs. (18) y (19) resultan ser casos particulares de la ecuación general de evolución temporal:

$$A_t = \{A, H\}, \quad (25)$$

con A cualquier propiedad función de las variables conjugadas. Si, por ejemplo, se toma A como ϕ_j , la ec. (25) da la ec. (18). Si por otro lado, se toma A como p_j , la misma ecuación corresponde a la ec. (19). El que el paréntesis (20) es un paréntesis de Poisson se ve, como se sabe, mostrando que satisface la identidad de Jacobi:

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0, \quad (26)$$

además de otras dos propiedades que en nuestro caso son inmediatas: linealidad y antisimetría. La linealidad:

$$\{A, \lambda(B + C)\} = \lambda\{A, B\} + \lambda\{A, C\}.$$

es directa ya que los operadores $\frac{\delta}{\delta\phi_j}$ y $\frac{\delta}{\delta p_j}$ son lineales. Para demostrar la ec. (26) hay que desarrollar cada sumando del lado izquierdo encontrándose dos tipos de términos. Uno de la forma:

$$\frac{\delta A}{\delta\chi} \frac{\delta B}{\delta\chi} \frac{\delta^2 C}{\delta\chi^2},$$

y otro de la forma:

$$\frac{\delta A \delta B \delta^2 C}{\delta \chi \delta \zeta \delta \chi \delta \zeta},$$

donde χ y ζ pueden ser ya sea ϕ_j ó p_j . Se obtienen otros términos por permutaciones de A , B y C en estas expresiones. El álgebra muestra que cada uno de estos términos tiene su inverso aditivo en la expansión completa llevando al resultado deseado, etc. (26). Antes de continuar con el tratamiento de las fluctuaciones para sistemas descritos por las ecuaciones del transporte hiperbólico, analizaremos dos aspectos que atañen, por un lado, a la consistencia del formalismo variacional anterior y por otro, a su invariancia ante transformaciones globales de fase.

LAS RELACIONES DE ONSAGER Y EL TRANSPORTE HIPERBÓLICO.

Consideremos nuevamente un sistema descrito por un conjunto de variables intensivas Γ_j a las que asociamos el conjunto de funciones potenciales ϕ_j definidas por la relación (4).

Las ecuaciones de Euler-Lagrange para los potenciales ϕ_j , resultan ser las ecs. (8). Hay en estas ecuaciones, de nueva cuenta, una contradicción aparente entre la presencia de los operadores no autoadjuntos como $\phi_{k,tt}$ ó $\Delta \phi_{k,t}$ y la existencia del principio variacional basado en el lagrangiano L , ec. (7). Pero esto no es así. Observemos que si se satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager entre los coeficientes de transporte L_{ji} :

$$L_{jk} = L_{kj}, \quad (27)$$

y se cambia el índice mudo $j \rightarrow i$ en el segundo término del último paréntesis del lado izquierdo de la ec. (9), entonces esta ecuación se reduce a la siguiente:

$$\frac{1}{\tau_k} \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{1}{\tau_k} \phi_{k,t} \right) + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\phi_{k,tt} - \frac{L_{ki}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) - \sum_j \frac{L_{jk}}{\tau_k} \Delta \left(\phi_{j,tt} - \frac{L_{ji}}{\tau_i} \Delta \phi_i \right) = 0. \quad (28)$$

En esta última ecuación de movimiento para los potenciales ϕ_k se tiene que todos los operadores diferenciales presentes son autoadjuntos δ , en la terminología de Ichiyangi (1994), pares. Hemos evidenciado así nuevamente la equivalencia de las condiciones necesarias para la existencia de principios variacionales clásicos expresadas por Finlayson (1972), Nyíri (1991) e Ichiyangi (1994) y sobre todo el papel de las relaciones de Onsager en la consistencia del esquema variacional desarrollado. Veremos en seguida que estas relaciones entre los coeficientes de transporte aseguran la invariancia global de fase del mismo.

INVARIANCIA DE NORMA DEL ESQUEMA HAMILTONIANO.

En esta sección final analizaremos las propiedades de invariancia del esquema variacional anterior frente a transformaciones de fase globales, a las que denominaremos aquí simplemente transformaciones de norma.

Introduzcamos la siguiente transformación infinitesimal sobre los campos ϕ_j (Frampton, 1987):

$$\phi'_j = \sum_i \delta_{ji} \phi_i - \sum_i \theta^p I(l,) T_{ji}^p \phi_i, \quad (29)$$

donde los parámetros infinitesimales θ^p no dependen de las coordenadas espaciales, T_{ji}^p es un generador de mezcla entre los campos ϕ_j y el operador de ordenamiento $I(l,)$ está definido como:

$$I(l, m) = 1, \quad (30)$$

si el campo ϕ'_j está multiplicado por la izquierda por el campo ϕ'_i (que se supone depende de ϕ_m según la transformación (29)), y

$$I(l, m) = -1, \quad (31)$$

si el campo ϕ'_j está multiplicado por la derecha por el campo ϕ'_i (que se supone depende de ϕ_m según la transformación (29)).

De este modo la lagrangiana transformada es:

$$\begin{aligned}
L' = & \int dV \frac{1}{2} \sum_j \left[\sum_l \delta_{jl} \frac{\partial^2 \phi_l}{\partial t^2} - \sum_{p,l} \theta^p I(l, \quad) T_{jl}^p \frac{\partial^2 \phi_l}{\partial t^2} - \sum_l \frac{1}{\tau_j} \delta_{jl} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \right. \\
& \left. \sum_{p,l} \frac{1}{\tau_j} \theta^p I(l, \quad) T_{jl}^p \frac{\partial \phi_l}{\partial t} - \sum_i L_{ji} \left(\sum_k \delta_{ik} \Delta \phi_k - \sum_{q,k} \theta^q I(k, \quad) T_{ik}^q \Delta \phi_k \right) \right] \times \\
& \left[\sum_m \delta_{jm} \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} - \sum_{r,m} \theta^r I(m, \quad) T_{jm}^r \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} - \sum_m \frac{1}{\tau_j} \delta_{jm} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} + \right. \\
& \left. \sum_{r,m} \frac{1}{\tau_j} \theta^r I(m, \quad) T_{jm}^r \frac{\partial \phi_m}{\partial t} - \sum_n L_{jn} \left(\sum_g \delta_{ng} \Delta \phi_g - \sum_{s,g} \theta^s I(g, \quad) T_{ng}^s \Delta \phi_g \right) \right]. \quad (32)
\end{aligned}$$

De aquí, usando las propiedades del operador de ordenamiento ecs. (30-31) puede mostrarse, a primer orden en los parámetros θ^p , que la lagrangiana es invariante de norma:

$$L' = L. \quad (33)$$

No hemos mostrado en detalle el cálculo porque aunque directo resulta extenso. Entraremos un poco más minuciosamente a un cálculo equivalente en el caso más interesante de la producción de un potencial termodinámico de no equilibrio definido para el transporte hiperbólico.

Consideremos entonces el problema de definir tal potencial termodinámico y la producción correspondiente para el sistema descrito por las variables Γ_j . Examinemos para ello la siguiente función de los momentos conjugados p_j :

$$A = \sum_j \frac{1}{2} p_j p_j. \quad (34)$$

cuya evolución temporal está dada por la ec. (25) con el hamiltoniano dado por:

$$H = \sum_j \frac{1}{2} \tau_j^2 p_j p_j + \sum_j \tau_j p_j \phi_{j,\mu} - \sum_{i,j} \frac{\tau_j}{\tau_i} p_j L_{ji} \Delta \phi_i. \quad (35)$$

Substituyendo la expresión (34) en la ec. (25) obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \sum_j p_j p_j \right) = \sum_{i,j} L_{ji} (\Delta p_i) p_j - \sum_j \tau_j p_{j,i} p_j. \quad (36)$$

El primer término del lado derecho de esta última expresión se puede reescribir como sigue:

$$L_{ji} (\Delta p_i) p_j = L_{ji} \nabla \cdot [(\nabla p_i) p_j] - L_{ji} \nabla p_i \cdot \nabla p_j, \quad (37)$$

mientras el segundo término:

$$\tau_j p_{j,i} p_j = \tau_j \frac{\partial}{\partial t} (p_{j,i} p_j) - \tau_j p_{j,i} p_{j,t}. \quad (38)$$

Substituyendo las ecs. (37-38) en (36) se llega a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \sum_j p_j p_j + \sum_j \tau_j p_{j,i} p_j \right) + \nabla \cdot \left[\sum_{i,j} p_j L_{ji} \nabla p_i \right] = \\ \sum_j \tau_j p_{j,i} p_{j,t} - \sum_{i,j} \nabla p_i \cdot L_{ji} \nabla p_j \end{aligned} \quad (39)$$

Notemos que esta última ecuación tiene la forma de una ecuación de balance, en vista de lo cual definimos las siguientes cantidades termodinámicas:

$$F = \frac{1}{2} \sum_j p_j p_j + \sum_j \tau_j p_{j,i} p_j, \quad (40)$$

$$J_F = \sum_{i,j} p_j L_{ji} \nabla p_i, \quad (41)$$

$$\sigma_F = \sum_j \tau_j p_{j,i} p_{j,t} - \sum_{i,j} \nabla p_i \cdot L_{ji} \nabla p_j, \quad (42)$$

donde F es un potencial de no equilibrio del sistema y J_F y σ_F su flujo y su producción respectivamente. Observemos que F , ec. (40), contiene dos términos de los cuales claramente el primero es una contribución que reproduce (en el límite $\tau_j \rightarrow 0$) la entropía de equilibrio local de la termodinámica lineal (el segundo término se anula en ese límite) mientras que el término $\tau_j p_{j,i} p_j$ es una contribución de no equilibrio. Resulta relevante, como veremos a continuación, analizar las propiedades de invariancia de la producción

definida en la ec. (42). Como la producción de entropía es la medida de la irreversibilidad de los procesos descritos por las ecuaciones de transporte hiperbólico, debemos entonces esperar que su análogo σ_F sea un invariante ante las transformaciones de norma ecs. (29). La suposición de esta condición sobre la producción del potencial F , conduce a la validez de las relaciones recíprocas de Onsager entre los coeficientes fenomenológicos L_{ij} . En efecto, en el Apéndice B mostramos que el término $\nabla p_i \cdot L_{ji} \nabla p_j$ de la producción (42) es invariante de norma:

$$\nabla \Gamma_i \cdot L_{ij} \nabla \Gamma_j = \nabla \Gamma_i \cdot L_{ij} \nabla \Gamma_j, \quad (43)$$

si y sólo si se satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (44)$$

El otro término del lado derecho de la ec. (42) es invariante también dado que posee la misma estructura que el término $\nabla \Gamma_i \cdot L_{ij} \nabla \Gamma_j$ si se reescribe como:

$$\Gamma_{j,t} \Gamma_{j,t} = \frac{\partial}{\partial t} \Gamma_i \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial t} \Gamma_j. \quad (45)$$

De este modo constatamos que la producción σ_F es invariante de norma si los coeficientes fenomenológicos satisfacen las relaciones recíprocas de Onsager.

La existencia de relaciones recíprocas de Onsager entre los coeficientes fenomenológicos de las ecuaciones del transporte hiperbólico (o de la termodinámica extendida al orden MCV) corrobora los resultados de Olivares-Robles y García-Colín (1994) obtenidos desde un punto de vista mesoscópico (Green, 1952). Esta es quizá la única demostración macroscópica al respecto.

Encontramos así que en el contexto del transporte hiperbólico como en el de la termodinámica extendida al orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte, las relaciones de Onsager adquieren una importancia doble adicional: por un lado permiten la construcción de principios variacionales clásicos y por otro aseguran la invariancia de norma de la teoría.

En el siguiente y último capítulo procederemos a establecer la relación entre los procesos irreversibles en sistemas alejados de equilibrio y las fluctuaciones de las propiedades del espacio conjugado subyacentes en un nivel mesoscópico.

CAPÍTULO IV.

DESCRIPCIÓN MESOSCÓPICA DE SISTEMAS ALEJADOS DE EQUILIBRIO.

INTRODUCCIÓN.

Este último capítulo está dedicado a determinar qué tipo de proceso estocástico puede representar a las fluctuaciones en el caso de sistemas alejados de equilibrio. Grabert y Green (1979) trataron este problema bajo el enfoque de que los coeficientes de las relaciones (lineales) entre flujos y fuerzas dependan del estado termodinámico del sistema. Como hemos mencionado, este tratamiento está diseñado para sistemas extrínsecamente fluctuantes en los que los flujos están dados por las derivadas temporales de las propiedades de estado y para escalas de tiempo mucho mayores que el tiempo de relajación de los flujos. Abordaremos el problema para un intervalo más amplio de sistemas ubicándonos en el ámbito del transporte hiperbólico introducido en el capítulo anterior. Esta parte se inicia con la aplicación del esquema variacional desarrollado para el transporte hiperbólico a la termodinámica irreversible extendida al orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV) tratando con cierto detalle un proceso vectorial: la conducción de calor en un sólido rígido. En el contexto de este sistema haremos una discusión sobre la dinámica de las fluctuaciones en la temperatura, la cual será una consecuencia de la estructura de Poisson de las ecuaciones del conductor rígido de calor. Después volveremos sobre el problema del transporte hiperbólico y consideraremos un sistema descrito por un conjunto de propiedades termodinámicas de naturaleza fluctuante donde definiremos convenientemente una funcional de acción que nos permitirá asignar una probabilidad a las trayectorias en el espacio termodinámico constituido por los potenciales variacionales y sus momentos conjugados. De aquí determinaremos las propiedades estadísticas de los procesos fluctuantes en sistemas alejados de equilibrio hasta el orden MCV (Vázquez et al., 1995c).

LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA AL ORDEN MCV.

Como hemos dicho anteriormente, la termodinámica irreversible extendida (TIE) ofrece un marco teórico alternativo para el estudio de sistemas alejados de equilibrio. Como es claro, el formalismo variacional desarrollado en el capítulo III puede adaptarse sin dificultad a la TIE en vista de que al orden más bajo en sistemas descritos por un conjunto de densidades escalares conservadas y un conjunto de variables rápidas de carácter vectorial, la combinación de las ecuaciones de conservación con las constitutivas del tipo MCV lleva a ecuaciones tipo transporte hiperbólico. Así, los sistemas en los que ocurren procesos de transporte de naturaleza vectorial en TIE poseen una estructura de Poisson. Para fijar ideas, aplicaremos el método de los potenciales variacionales al transporte hiperbólico de calor en un conductor rígido. Este problema, en el que el calor se propaga por ondas con velocidad finita, ha estado en el interés de numerosos grupos durante los últimos treinta años (Baumeister y Hamill, 1969; Glass et al., 1985; Glass et al., 1986; Kar et al., 1992; Chen y Lin, 1993; Vedavaz et al., 1994), su importancia teórica puede apreciarse en la extensa revisión de Joseph y Preziosi (1989, 1990) y nosotros hemos presentado un acercamiento basado en una formulación variacional restringida de la TIE en el capítulo II.

La correspondiente ecuación de transporte para un conductor rígido se obtiene a partir de la ecuación constitutiva

$$\tau_q \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{q} = -K \nabla T, \quad (1)$$

que reproducimos aquí para hacer autocontenida la discusión, T es la temperatura de equilibrio local del sólido, \mathbf{q} el flujo de calor con un tiempo de relajación asociado τ_q , K la conductividad térmica. Combinando esta ecuación con la ecuación de conservación:

$$\rho \frac{dc}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (2)$$

se llega a la correspondiente ecuación hiperbólica para el conductor:

$$T_{,tt} + \frac{1}{\tau_q} T_{,t} = c^2 \Delta T, \quad (3)$$

donde $c = (K/\rho C_v \tau_q)^{1/2}$ es la velocidad de propagación, ρ la densidad de masa y C_v el calor específico del material.

En el esquema hamiltoniano el conductor de calor está descrito por las variables de campo conjugadas ϕ y p , siendo el momento p proporcional a la temperatura del sólido:

$$p = -\frac{1}{\tau_q} T. \quad (4)$$

El comportamiento dinámico de ϕ y p está entonces dado por las condiciones extremales del principio variacional, ec. (15) (capítulo III), o por la ecuación general de evolución temporal (25) (capítulo III) con el hamiltonia no H definido como:

$$H(p, \square \phi) = \frac{1}{2} (\tau_q p)^2 - \tau_q p \square \phi, \quad (5)$$

con A igual a ϕ y p respectivamente. El operador \square se define como:

$$\square \equiv c^2 \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2}.$$

Utilicemos ahora la ecuación general de evolución para describir el comportamiento dinámico de las fluctuaciones en la temperatura del conductor de calor. Debemos notar que esto es posible porque conocemos la expresión para las fluctuaciones de la temperatura, respecto a un estado estacionario T_{est} , en el espacio de variables conjugadas:

$$\delta T = -\tau_q (p - p_{est}). \quad (6)$$

Así, la evolución de la fluctuación está dada por:

$$\frac{\partial \delta T}{\partial t} = \{\delta T, H\}, \quad (7)$$

donde H está dado por la ec. (5).

Resolviendo, uno obtiene la ecuación del telegrafista para δT :

$$\frac{\partial^2 \delta T}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau_q} \frac{\partial \delta T}{\partial t} - c^2 \Delta \delta T = 0. \quad (8)$$

Esto significa que las fluctuaciones de la temperatura heredan las propiedades de cantidades que están descritas por ecuaciones tipo hiperbólico. Es interesante notar que si uno realiza el mismo cálculo representado en las eca. (6-8) para la termodinámica lineal utilizando el esquema de Márkus y Gambár (1991, 1993, 1994), uno encuentra que las fluctuaciones de la temperatura satisfacen la ecuación de transporte de tipo difusivo:

$$\frac{\partial \delta T_d}{\partial t} - D^2 \Delta \delta T_d = 0 \quad (9)$$

donde el subíndice d indica que tales fluctuaciones están descritas por un modelo difusivo. Esto introduce algunas diferencias en la dinámica de las fluctuaciones en cada uno de los dos esquemas. Para discutir estas diferencias hemos graficado, en la figura 1, la evolución temporal de una fluctuación de la temperatura de una barra conductora infinita, centrada inicialmente en el origen del sistema de coordenadas. La línea delgada corresponde al modelo hiperbólico y la gruesa al difusivo. La fluctuación se ha representado por una función delta de Dirac, considerada como el perfil de temperatura para la condición inicial del problema de las ecuaciones de difusión y del telegrafista. Las gráficas se han obtenido directamente de la solución analítica para ambas ecuaciones. En la figura 2 se puede observar la evolución de la temperatura vista desde dos puntos fijos de la barra, a saber, en el origen (figura 2a) y en $x=5$ (figura 2b). Todas las variables utilizadas en las figuras están normalizadas.

Notemos, primeramente, que los diagramas de la figura 1 muestran la existencia de un frente de onda para la solución del telegrafo a partir del cual la temperatura de la barra se anula. Este punto distingue el comportamiento dinámico de las perturbaciones en la descripción hiperbólica. Las señales se transmiten en el medio con una velocidad finita. Este hecho se puede también apreciar en la evolución de la temperatura para $x=5$ en la figura 2b, donde la temperatura se eleva súbitamente al tiempo $t=5$ y a partir de entonces decrece continuamente. Antes de ese instante la perturbación no ha llegado a la posición $x=5$ de la barra. En contraste, la solución parabólica se extiende a todos los puntos de la barra indicando que la perturbación se ha transmitido instantáneamente a todos los puntos de la barra. En la figura 2b observamos

que la correspondiente temperatura en la posición $x=5$ es distinta de cero para todo instante. Debe mencionarse que el salto abrupto en la temperatura en el caso hiperbólico se debe a la función delta que se tomó como condición inicial del problema.

Con el esquema variacional construido en el capítulo III estamos, de hecho, en condiciones de estudiar la conexión de las fluctuaciones mesoscópicas en sistemas alejados de equilibrio y su evolución macroscópica. A ello dedicamos las siguientes secciones del trabajo.

LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN ENTRE ESTADOS TERMODINÁMICOS.

Supongamos entonces para simplificar, el caso de un sistema descrito por una sola variable termodinámica Γ , cuya ecuación de movimiento es:

$$\Gamma_{,tt} + \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \Gamma_{,t} = c^2 \Delta \Gamma. \quad (10)$$

En esta expresión c es la velocidad de transmisión de las perturbaciones en la propiedad termodinámica Γ y τ_{Γ} es la constante de tiempo característica.

Trasladamos la descripción, como en el caso de sistemas cerca de equilibrio, al espacio de variables conjugadas constituido por un potencial ϕ y un momento p , definidos por las relaciones:

$$\phi_{,tt} - \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \phi_{,t} - c^2 \Delta \phi = \Gamma, \quad (11)$$

$$p = -\frac{1}{\tau_{\Gamma}} \Gamma. \quad (12)$$

Las ecuaciones de movimiento se escriben como sigue:

$$\phi_{,t} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (13)$$

$$p_{,t} = -\square \frac{\partial H}{\partial \square \phi}, \quad (14)$$

con el hamiltoniano H dado por:

$$H = \frac{1}{2} (\tau_{\Gamma} p)^2 - \tau_{\Gamma} p \square \phi, \quad (15)$$

donde, como antes,

$$\square = c^2 \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2}.$$

Las ecs. (13,14) son equivalentes a las ecuaciones:

$$\phi_{,tt} - \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \phi_{,t} - c^2 \Delta \phi = -\tau_{\Gamma} p, \quad (16)$$

$$p_{,tt} + \frac{1}{\tau_{\Gamma}} p_{,t} - c^2 \Delta p = 0. \quad (17)$$

En analogía con el caso cercano a equilibrio, consideramos las fluctuaciones intrínsecas en el potencial ϕ y definimos la probabilidad de transición entre los estados ϕ y ϕ' en el intervalo de tiempo τ como la probabilidad condicional de que el sistema se encuentre en el estado ϕ' al tiempo $t = \tau$ dado que al tiempo $t = 0$ se encontraba en el estado ϕ (Vázquez et al., 1995c):

$$P_{\tau}(\phi'/\phi) = \frac{\exp\left[-\left(\frac{1}{k}\right) A_{\tau}(\phi'/\phi)\right] \partial p / \partial \phi'}{\int dp \exp\left[-\left(\frac{1}{k}\right) A_{\tau}(\phi, p)\right]}, \quad (18)$$

donde la acción tiene la forma:

$$A_{\tau}(\phi'/\phi) = \int_0^{\tau} dt (p \phi_{,t} - H) = \int_0^{\tau} dt \left(p \phi_{,t} - \frac{1}{2} (\tau_{\Gamma} p)^2 + \tau_{\Gamma} p \square \phi \right), \quad (19)$$

y hemos seleccionado como variables independientes a ϕ , ϕ' y τ . De esta manera, $\partial p / \partial \phi'$ en la ec. (18) es el jacobiano de la transformación:

$$p = p(\phi, \phi', \tau). \quad (20)$$

Como antes, la expresión (18) se interpreta como la probabilidad de que encontrándose el sistema al tiempo $t = 0$ en el estado ϕ , ocurra una fluctuación que lo lleve al estado final ϕ' durante el intervalo de tiempo τ . Esta probabilidad debe estar normalizada y de ahí la presencia del factor $1 / \int dp \exp\left[-\left(\frac{1}{k}\right) A_{\tau}(\phi, p)\right]$ en la ec. (18).

Procedemos entonces a calcular la probabilidad de transición para intervalos τ pequeños, para lo cual desarrollamos en serie de Taylor a las variables del espacio conjugado:

$$\phi(t) = \phi + \phi_{,t}t + \frac{1}{2}\phi_{,tt}t^2 + \dots, \quad (21)$$

$$p(t) = p + p_{,t}t + \frac{1}{2}p_{,tt}t^2 + \dots, \quad (22)$$

donde los coeficientes están evaluados al tiempo inicial $t_0 = 0$. Es posible obtener la forma explícita de la transformación (20) a partir de la expansión (21) al orden más bajo posible en τ (para conservar la dependencia en el estado final ϕ'). El resultado es:

$$p = \frac{1}{\tau^2} \left[\frac{1}{\tau} (\phi' - \phi) + \tau_{\phi} \square \phi \right], \quad (23)$$

y por tanto el jacobiano queda:

$$\frac{\partial p}{\partial \phi'} = \frac{1}{\tau^2 \tau}. \quad (24)$$

Si consideramos que el lapso τ es suficientemente pequeño de modo que el sistema no se aleja apreciablemente de la evolución temporal promedio, podemos substituir las ecs. (16) y (23) en la expresión para la acción, ec. (19), que al orden más bajo se escribe como:

$$A(\phi, p) = \phi_{,t} p \tau - \frac{1}{2} \tau_{\Gamma}^2 p^2 \tau + \tau_{\Gamma} p \square \phi \tau, \quad (25)$$

obteniendo:

$$A_{\tau}(\phi', \phi) = \frac{1}{2\tau_{\Gamma}^2 \tau} (\phi' - \phi)^2 - \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \square \phi (\phi' - \phi) + \frac{1}{2} \tau (\square \phi)^2. \quad (26)$$

Finalmente, el factor de normalización está dado por:

$$\begin{aligned} N &= 1 / \int dp \exp \left(-\frac{\tau_{\Gamma}^2 \tau}{2k} p^2 \right) \\ &= \sqrt{\frac{\tau_{\Gamma}^2 \tau}{2k\pi}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Substituyendo las ecs. (24-27) en la probabilidad de transición, ec. (18), obtenemos:

$$P_{\tau}(\phi'/\phi) = \sqrt{\frac{1}{2k\pi\tau^2\Gamma}} \exp \left\{ -\frac{1}{k} \left[\frac{1}{2\tau^2\Gamma} (\phi' - \phi)^2 - \frac{1}{\Gamma} \square\phi (\phi' - \phi) + \frac{1}{2} \tau (\square\phi)^2 \right] \right\} \quad (28)$$

Debe observarse que este campo de probabilidad está definido en términos de diferencias del potencial ϕ y de sus derivadas. Hay que mencionar entonces que por ello es irrelevante el hecho de que el potencial sea una función no acotada en el tiempo como se deduce de la ecuación (16). Está garantizado el buen comportamiento del sistema, desde el punto de vista de su aproximación a equilibrio, por las propiedades asintóticas de la variable termodinámica Γ , de acuerdo a la ecuación (17). El límite en el estado de equilibrio ($t \rightarrow \infty$) del espacio de variables (ϕ, p) está caracterizado por un valor acotado del momento conjugado p mientras el potencial ϕ no está definido en dicho límite. Esto es consistente con la termodinámica de equilibrio donde es suficiente la variable Γ para caracterizar los estados del sistema.

Comprobemos ahora que la probabilidad de transición, ec. (28), satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov (van Kampen, 1992; Honerkamp, 1994). Dicha probabilidad puede reescribirse en forma aproximada como:

$$P_{\tau}(\phi'/\phi) = \sqrt{\frac{1}{2k\pi\tau^2\Gamma}} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \tau (\overline{\square\phi})^2 \right\} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2k\tau^2\Gamma} (\phi' - \phi)^2 + \frac{1}{k\tau\Gamma} \overline{\square\phi} (\phi' - \phi) \right\}, \quad (29)$$

donde $\overline{\square\phi}$ es el valor de $\square\phi$ en el punto $\frac{1}{2}(\phi' + \phi)$.

La ecuación de Chapman-Kolmogorov para eventos considerados dentro del lapso $\tau = \tau_1 + \tau_2$ es, como antes:

$$\int d\phi' P_{\tau_2}(\phi''/\phi') P_{\tau_1}(\phi'/\phi) = P_{\tau}(\phi''/\phi). \quad (30)$$

En el Apéndice C se demuestra que, en efecto, la probabilidad de transición, ec. (29), satisface la ec. (30). Es necesario preguntar en este punto si el proceso deja de satisfacer la ecuación de Chapman-Kolmogorov si el

desarrollo de la acción $A(\phi', \phi)$ se lleva al siguiente orden en τ . Como se demuestra en el Apéndice D, la estructura de la acción no cambia a tal orden quedando como:

$$A(\phi', \phi) = \frac{1}{2\tau^2} (\phi' - \phi)^2 +$$

$$\left[\frac{\tau}{2\tau^2} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) - \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \square \phi \right] (\phi' - \phi) + \frac{1}{2} \tau (\square \phi)^2 - \frac{\tau^2}{2\tau_{\Gamma}} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) \square \phi.$$

Como puede constatar, esta acción lleva nuevamente a que el proceso satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Este resultado coincide con resultados previos obtenidos por Olivares-Robles y García-Colín (1994) ya mencionados, donde a partir de la ecuación Chapman-Kolmogorov se implica una termodinámica descrita por ecuaciones de transporte como la que hemos considerado en este trabajo, ecs. (10). El procedimiento en el trabajo de Olivares-Robles y García-Colín es en cierto modo inverso al que hemos mostrado aquí: se supone que el sistema cumple la ecuación de Chapman-Kolmogorov y se demuestra, manteniendo el intervalo de tiempo τ (que tiene la misma connotación que en este trabajo) que las ecuaciones promedio tienen la forma de las ecuaciones de transporte hiperbólico, ecs. (10). Nuestro enfoque pareciera ser entonces un tratamiento macroscópico de las fluctuaciones mesoscópicas del sistema. La pregunta obligada es entonces: ¿pueden los procesos con memoria termodinámica ser descritos por la ecuación de Chapman-Kolmogorov? Hay quienes responden que sí a esta cuestión (Kac, 1959), pero se trata sin duda de un problema abierto.

Cerramos el trabajo con algunas conclusiones y comentarios adicionales.

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.

La principal motivación de este trabajo ha sido la idea de que la evolución macroscópica de sistemas fuera de equilibrio está determinada por el efecto colectivo de los procesos fluctuantes que ocurren en un nivel mesoscópico. Esto implica aceptar que dos sistemas preparados idénticamente al tiempo inicial pueden transitar a un tiempo dado a estados termodinámicos distintos introduciendo así un carácter estocástico a las ecuaciones de evolución temporal. El cómo entender las ecuaciones dinámicas del sistema para reinterpretarlas como ecuaciones estocásticas es uno de los puntos centrales de este enfoque. El camino que hemos adoptado para abordar el problema y que resumimos en el orden histórico es el de los principios variacionales clásicos en los que las ecuaciones dinámicas son las condiciones de Euler-Lagrange y donde la naturaleza intrínsecamente fluctuante del sistema confiere un carácter probabilístico a las ecuaciones de evolución temporal.

En segundo lugar, los trabajos existentes basados en formulaciones variacionales tratan con sistemas cerca de equilibrio descritos por un conjunto de variables termodinámicas extensivas donde los flujos resultan ser las derivadas temporales de estas últimas y la escala de tiempo es mayor que el tiempo de relajación. Nos preguntamos por tanto si es posible trabajar sistemas más generales en un esquema termodinámico que reúna dos requisitos: que sea posible reformularlo variacionalmente y que sea capaz de describir procesos fuera de equilibrio más allá del régimen de la termodinámica irreversible lineal durante tiempos del orden del tiempo de relajación. Un intento se hizo, motivado por el trabajo de Grabert y Green (1979), en el marco conceptual de la teoría a partir del principio restringido ya existente. Surgieron entonces dos tipos de dificultades. Por un lado, las expresiones encontradas para las ecuaciones generalizadas de estado se mostraron en desacuerdo en el límite con la termodinámica lineal y por otro, la naturaleza restringida del principio variacional descartó la posibilidad de construir un campo de probabilidad para las trayectorias termodinámicas del sistema. Este es un problema común a todas las formulaciones restringidas en las cuales el espacio ter-

modinámico tangente (derivadas temporales y gradientes de las propiedades termodinámicas) se mantiene constante durante la variación y donde se pierden las propiedades extremas de las funcionales en el espacio completo de propiedades termodinámicas. La alternativa era trabajar con una formulación clásica de los procesos fuera de equilibrio.

La situación actual que guarda el problema de la existencia de formulaciones variacionales clásicas de la termodinámica de los procesos irreversibles alejados de equilibrio puede resumirse en los logros de Sieniutycz y Berry (1989; 1993; 1994) y Grmela et al. (1990; 1991). En cuanto al esquema de Sieniutycz y Berry hemos mencionado la presencia de ciertos términos en las ecuaciones de conservación que requieren de una justificación física. Hay que añadir a lo anterior dos puntos. Primero, que no se trata de una termodinámica extendida en el sentido de aumentar el espacio termodinámico con los flujos disipativos, sino de incorporar a la funcional de acción un término relacionado con el flujo de entropía. Segundo, que las condiciones extremas del principio son las ecuaciones de conservación y que las ecuaciones de cerradura que se obtienen para los flujos del sistema no son una consecuencia directa del método variacional. En el marco de la termodinámica extendida Grmela et al. (1990; 1991) encontraron una estructura hamiltoniana (que nosotros hemos llamado en este trabajo estructura de Poisson, reservando el de estructura hamiltoniana a aquella que posee la forma de las ecuaciones de Hamilton propiamente) para las ecuaciones de cerradura de los flujos del sistema. Pero no desarrollaron explícitamente la formulación variacional asociada al paréntesis de Poisson y la ecuación general de evolución temporal definidos por ellos.

El esquema de la escuela húngara de termodinámica, basado en las funciones potenciales asociadas a las propiedades termodinámicas, está limitado (Gambár y Márkus, 1991; 1993; 1994) a sistemas cercanos a equilibrio, pero ofrece la posibilidad de extenderse a sistemas alejados de equilibrio disponiéndose entonces de una formulación variacional clásica cuyas condiciones extremas dan las ecuaciones dinámicas correctas a través de un conjunto de funciones potenciales definidas en el sentido de la teoría clásica del potencial. En el capítulo I utilizamos entonces el esquema desarrollado por Gambár y Márkus para ecuaciones de transporte tipo parabólico para tratar la conexión de las fluctuaciones con la evolución macroscópica del sistema. Definimos una probabilidad de transición entre estados utilizando la acción del esquema variacional cuya estructura es una remembranza de la

expresión de Einstein para la probabilidad y la entropía de estados cercanos a equilibrio. Aprovechamos sus propiedades extremas para caracterizar las trayectorias termodinámicas en el espacio de los potenciales y sus momentos conjugados por medio de un campo de probabilidades de modo tal, que la evolución promedio del sistema estuvo descrita por la trayectorias de máxima probabilidad, esto es, en términos de las condiciones extremas del principio variacional. El proceso estocástico que representa las fluctuaciones de los potenciales resultó gaussiano (hasta el orden τ) y descrito por la ecuación de Chapman-Kolmogorov.

El siguiente paso fué extender el formalismo anterior a sistemas alejados de equilibrio. Trabajamos entonces en el capítulo III en la construcción de una formulación variacional clásica para el transporte hiperbólico que describe un amplio rango de sistemas fuera de equilibrio y que desde un punto de vista macroscópico contiene varios rasgos en común con la termodinámica irreversible extendida al orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte. El disponer de una formulación tipo Euler-Lagrange para las ecuaciones del transporte hiperbólico nos permitió encontrar una estructura de Poisson en términos de un paréntesis en el que una función hamiltoniana definida a partir de la lagrangiana en la forma usual, juega el papel de generador de la evolución temporal de cualquier función de los potenciales y sus momentos conjugados. Con esto dimos, en un sentido específico, soporte a la hipótesis de regresión de fluctuaciones de Onsager al analizar la evolución temporal de las fluctuaciones en la temperatura de un conductor rígido de calor. Las fluctuaciones evolucionan como lo hace en promedio el sistema.

El procedimiento para la construcción del principio variacional del transporte hiperbólico sigue los pasos del trabajo de Márkus y Gambár, pero el problema que tratamos es diferente desde un punto de vista dinámico. El tipo de situaciones en las que nos enfocamos son aquellas donde la inercia termodinámica no puede ignorarse y por ende de fenómenos alejados más allá de equilibrio que lo que la termodinámica irreversible lineal permite. Especialmente, hemos hecho la descripción de la evolución de las fluctuaciones de la temperatura en el conductor rígido de calor usando su expresión en términos del momento conjugado que en este caso resulta proporcional a la temperatura, marcando detalladamente las diferencias entre ambas situaciones.

Las diferencias de las ecuaciones de transporte que hemos tratado aquí con respecto al problema hiperbólico de Nyíri (1991) merecen un comentario

adicional. En un esquema en el que las señales se propagan en el medio con una velocidad finita es cierto que la modificación local en el tiempo de una de las propiedades del sistema, digamos ϑ_i , puede conllevar el cambio temporal de alguna de las otras propiedades, por ejemplo ϑ_j . Pero debe quedar claro que esto es consecuencia de la aparición de una inhomogeneidad (espacial) en ϑ_i (producto de la velocidad finita en la transmisión de señales) que produce un cambio (temporal) en ϑ_j . No hay, como las ecuaciones de Nyfri lo permiten un efecto temporal directo de ϑ_i sobre ϑ_j .

Con el formalismo variacional para el transporte hiperbólico estuvimos en condiciones de abordar el análisis de las fluctuaciones y su relación con la evolución macroscópica de sistemas fuera de equilibrio para tiempos del orden del tiempo de relajación, cosa que hicimos en el capítulo IV donde analizamos la relación de las fluctuaciones y la evolución temporal de sistemas descritos por ecuaciones de tipo hiperbólico. Seguimos cercanamente el procedimiento establecido en el capítulo I para el caso cerca de equilibrio. Con la acción del principio variacional del capítulo III definimos la probabilidad de transición entre estados a través de una expresión semejante en estructura a la fórmula de Einstein para fluctuaciones alrededor de equilibrio. Se redujo la expresión completa de la probabilidad de transición a primer orden en el intervalo de separación entre eventos τ bajo el argumento de que el límite $\tau \rightarrow 0$ debe tomarse en un sentido físico, manteniendo siempre a τ en un orden de magnitud donde sea posible hablar de una termodinámica. Se encontró que la probabilidad de transición entre estados describe un proceso gaussiano (al orden τ) que satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Buscando la posibilidad de que un cálculo a órdenes mayores en τ implicara que la ecuación de Chapman-Kolmogorov dejara de cumplirse, hicimos los desarrollos al siguiente orden en τ encontrando nuevamente las características anteriores para la distribución de probabilidades. Así, el resultado principal del capítulo fue la caracterización estadística de las fluctuaciones en el espacio de variables conjugadas y el hallazgo de que sistemas con memoria termodinámica satisfacen la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Este resultado coincide con el de M.A. Olivares-Robles y L. García-Colín S. (1994, 1995) donde se obtuvieron ecuaciones de transporte hiperbólico en sistemas que de inicio satisfacen la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Esto reaviva la discusión sobre si la condición de que la ecuación de Chapman-Kolmogorov sea satisfecha por un sistema estocástico es suficiente para asegurar el carácter markoffiano del mismo.

Permítasenos insistir en algunos aspectos físicos del problema. Como hemos mencionado, los estados de no equilibrio requieren ser descritos por una variable adicional que es el potencial ϕ . Su ecuación de evolución temporal nos muestra que está definido para todo tiempo finito, pero no lo está para un tiempo infinito que corresponde al estado de equilibrio. Se puede decir que tratamos con un espacio de variables en el que el estado de equilibrio está caracterizado por un valor infinito en el potencial ϕ . Esto salva, por decirlo de algún modo, a la termodinámica de equilibrio donde el sistema está bien caracterizado con la propiedad Γ . Las derivadas del potencial ϕ , en contraste, están definidas para cualquier instante. La interpretación física del potencial ϕ no es directa en estas condiciones sino sólo la de sus derivadas que son las que están relacionadas con la propiedad observable Γ . La existencia de las derivadas de los potenciales ϕ para todo tiempo, garantiza la interpretación física del formalismo, aun cuando el potencial ϕ no esté definido en equilibrio (tiempo infinito). Hay que recordar, por último, que el cálculo del campo de probabilidades para las trayectorias termodinámicas depende sólo de diferencias en el potenciales ϕ y sus derivadas (bien definidas ambas), pudiendo salvarse así la indefinición del potencial para un tiempo infinito.

En el mismo capítulo averiguamos si los coeficientes fenomenológicos de las ecuaciones del transporte hiperbólico cumplen relaciones de reciprocidad de Onsager. Esto lo hicimos desde dos enfoques distintos. El primero, dentro del ámbito de la discusión sobre las condiciones de existencia de principios variacionales clásicos para un conjunto dado de ecuaciones en derivadas parciales. Encontramos que las relaciones recíprocas entre los coeficientes de transporte constituyen una condición necesaria para la consistencia de la formulación variacional basada en los potenciales de Nyíri, Gambár y Márkus. Y por otro lado, mostramos la invariancia ante transformaciones globales de fase del lagrangiano del transporte hiperbólico, pero más importante que esto mostramos que una producción de cierto potencial de no equilibrio definido en términos de los momentos conjugados de los potenciales es también invariante ante el mismo tipo de transformaciones a condición de que se satisfagan las relaciones de reciprocidad de Onsager entre los coeficientes de transporte. La existencia de este tipo de relaciones para el transporte hiperbólico coincide con el trabajo de Olivares-Robles y García-Colín (1994) donde se obtuvieron a partir de una ecuación de Fokker-Planck hiperbólica.

Agreguemos los siguientes comentarios. Es necesario también preguntar por qué no aplicamos directamente el método de los potenciales a las ecuaciones

ciones de evolución temporal representadas por la conservación de energía y las ecuaciones constitutivas para los flujos disipativos. En última estancia, éstas representan al sistema con un esquema de primer orden en las derivadas temporales que es en principio más simple de tratar. Al respecto hay que decir que esto es siempre posible en principio. Pero, paradójicamente, el álgebra involucrada para la construcción de los potenciales en tal caso resulta más complicada y se oscurece la interpretación de los resultados. También, por simplicidad, tratamos el conductor rígido de calor manteniendo en mente que es un ejemplo de una gama amplia de sistemas en los que ocurren procesos vectoriales.

Una cuestión que hay que dilucidar es sobre las propiedades estadísticas del momento conjugado p como fuente de la aleatoriedad del potencial ϕ asociado a la variable termodinámica Γ . En virtud de la ecuación que define al potencial ϕ cabría esperar que el momento "herede" las propiedades estadísticas del potencial.

Para terminar aquí, conviene remarcar las contribuciones principales de este trabajo. Por un lado, hemos construido un esquema estocástico basado en un principio variacional clásico para el tratamiento de las fluctuaciones en sistemas que se encuentran fuera de equilibrio, son intrínsecamente estocásticos, están descritos por ecuaciones constitutivas para los flujos disipativos (que no tienen otra relación con las propiedades termodinámicas que la establecida por dichas ecuaciones) del tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte, con coeficientes fenomenológicos independientes del estado termodinámico del sistema, en una escala de tiempo comparable al tiempo de relajación del sistema y aún mayor. Esto establece las diferencias principales respecto los trabajos de Onsager-Machlup, Grabert-Green y Graham citados en el texto, los cuales se inscriben en el esquema termodinámico de Onsager y tratan sistemas "envejecidos" sin extensión espacial y cuya naturaleza estocástica proviene de fuerzas externas. Por otro lado, hemos mostrado la importancia que tienen las relaciones de reciprocidad entre los coeficientes en la construcción de un principio variacional clásico para el transporte hiperbólico. Sin ellas, tal esquema sería sencillamente impensable.

Hemos contestado así a la pregunta que formulamos al inicio de este trabajo. La respuesta es que el esquema variacional de los potenciales de Nyíri (1991) permite construir un potencial termodinámico para hacer un tratamiento mesoscópico de procesos descritos por ecuaciones dinámicas de tipo hiperbólico, lo cual quiere decir, en un contexto termodinámico, para

procesos alejados de equilibrio hasta el orden de Maxwell-Cattaneo-Vernotte.

Para cerrar mencionemos algunos puntos que merecerían una atención posterior. Primero, los potenciales asociados a las variables termodinámicas requieren de una interpretación física, más allá de las implicaciones relacionadas con su definición. Segundo, posiblemente resulte interesante analizar la invariancia del esquema construido ante transformaciones locales de fase. Tercero, tal vez podrían tratarse sistemas autoorganizados introduciendo condiciones de frontera apropiadas por medio de multiplicadores de Lagrange. Es posible que se pueda explotar fructíferamente la representación del esquema en términos de integrales de trayectoria. Por último, ¿existe un teorema H? (en el sentido de si alguno de los potenciales que hemos definido es decreciente en el tiempo describiendo de este modo la evolución del sistema al equilibrio).

REFERENCIAS.

- Baumeister, K.J.; Hamill, T.D. *J. Heat Transfer, Trans. ASME* **91** (1969), 543.
- Bhattacharya, D.K. *Ann. Phys. (Leipzig)* **39** (1982), 325.
- Bretherton, F.P. *J. Fluid Mech.* **44** (1970), 19.
- Cattaneo, C. *C.R. Acad. Sci.* **247** (1958), 431.
- Chen, Han-Taw; Lin, Jae-Yuh. *Int. J. Heat Mass Transfer* **36** (1993), 2891.
- Coleman, D.B., Fabrizio, M. y Owen, D.R. *Arch. Rat. Mech. Ana.* **80** (1982), 135.
- de Groot, S. y Mazur, P. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Dover, N.Y., 1984.
- del Río, J.A.; López de Haro, M. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **15** (1990), 59.
- del Río, J.A.; López de Haro, M. y Vázquez, F. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **17** (1992), 67.
- del Río, J.A.; López de Haro, M. y Vázquez, F. *Ingeniería Hidráulica en México* **8** (1993), 36.
- Dufty, J.W. y Rubí, J.M. *Phys. Rev. A* **36** (1987), 222.
- Einstein, A. *Phys. Zeitschr.* **10** (1909), 185.
- Eu, B.C. *Ann. Phys. (N.Y.)* **140** (1982), 341.
- Eu, B.C. *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics*, John Wiley and Sons, N.Y., 1992.
- Evans, D.J., Cohen, E.D.G. y Morris, G.P. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 2401.
- Finlayson, B.A. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*, Academic Press, N.Y., 1972.
- Finlayson, B.A. y Scriven, L.E. *Int. J. Heat Mass Transfer* **10** (1967), 799.
- Frampton, P.H. *Gauge Field Theories*, The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, 1987.
- García-Colín, L.S. *Rev. Mex. Fís.* **34** (1988), 344.
- García-Colín, L.S. y del Río-Correa, J.L. *Phys. Rev. A* **30** (1984), 3314.
- García-Colín, L.S. y Rodríguez, R.F. *Phys. Rev. A* **36** (1987), 4945.
- García-Colín, L.S. y Rodríguez, R.F. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **13** (1988), 81.

- García-Colín, L.S. y Uribe, F. J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **16** (1991), 89.
- García-Colín, L.S. y Olivares-Robles, M.A. *Physica A* (1995), en prensa.
- Gambár, K., Márkus, F. J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **18** (1993), 51.
- Gambár, K., Márkus, F. *Phys. Rev. E* **50** (1994), 1227.
- Gambár, K., Márkus, F. y Nyfri, B. J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **16** (1991), 217.
- Glansdorff, P. *Mechanical flow processes and variational methods based on fluctuation theory*. En: *Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Technics and Stability*, R.J. Donnelly, R. Hermann y I. Prigogine (Eds.). The University of Chicago Press (1966), p. 45.
- Glansdorff, P. y Prigogine, I. *Physica* **30** (1964), 351.
- Glansdorff, P. y Prigogine, I. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, London, 1971.
- Glass, D.E., Özisik, M.N. y Vick, B. *Int. J. Heat Transfer* **28** (1985), 1823.
- Glass, D.E., Özisik, M.N., McRae, D.S. y Vick, B. *Num. Heat Transfer* **8** (1985), 497.
- Glass, D.E.; Özisik, M.N.; McRae, D.S. *J. Appl. Phys.* **59** (1986), 1861.
- Goldstein, S. Q. *J. Mech. Appl. Math.* **4** (1951), 129.
- Grabert, H. *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer, Berlin, 1982.
- Grabert, H. y Green, M.S. *Phys. Rev. A* **19** (1979), 1747.
- Green, M.S. *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1281.
- Green, J.M. y Karlson, E.T. *Phys. Fluids* **12** (1969), 561.
- Grmela, M. y Jou, D. J. *Phys. A: Math. Gen.* **24** (1991), 741.
- Grmela, M. y Lebon, G. J. *Phys. A: Math. Gen.* **23** (1990), 3341.
- Gyarmati, I. *Nonequilibrium Thermodynamics*, Springer-Verlag, N.Y., 1970.
- Gyarmati, I. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2** (1977), 233.
- Herivel, J.W. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **54** (1954), 344.
- Hill, E.L. *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 253.
- Honerkamp, J. *Stochastic Dynamical Systems*, VCH Publishers, Inc., N.Y., 1994.
- Hurley, J. y Garrod, C. *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982), 1575.
- Ichiyanagi, M. *Phys. Rep.* **243** (1994), 125.
- Joseph, D.D.; Preziosi, L. *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989), 41.

- Joseph, D.D.; Preziosi, L. *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990), 375.
- Jou, D.; Casas-Vázquez, J.; Lebon, G. *Rep. Prog. Phys.* **51** (1989), 1105.
- Jou, D.; Casas-Vázquez, J.; Lebon, G. *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- Kac, M. *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, Interscience Pub. Inc., N.Y., 1959.
- Kar, A., Chan, C.L. y Mazumder, J. *Trans. ASME* **14** (1992), 14.
- Kaliski, S. *Bull. De L'academic Polonaise Des Sciences* **33** (1965), 211.
- Krustal, M.D. y Kulsrud, R.M. *Phys. Fluids* **1** (1958), 265.
- Langevin, P. *Compt. rend. Acad. Sciences* **146** (1908), 530.
- Lax, M. *Rev. Mod. Phys.* **32** (1960), 25.
- Lebon, G. y Dauby, P.C. *Phys. Rev. A* **42** (1990), 4710.
- López de Haro, M., del Río, J.A., Vázquez, F. y Cuevas, S. *Rev. Mex. Fís.* **39** (1993), 63.
- Lundgren, T.S. *Phys. Fluids* **6** (1963), 898.
- Machlup, S. y Onsager, L. *Phys. Rev.* **91** (1953), 1512.
- Márkus, F. y Gambár, K. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **18** (1993), 288.
- Márkus, F. y Gambár, K. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16** (1991), 27.
- Masoliver, J., Porrá, J.M. y Weiss, G.H. *Physica A* **182** (1992), 593.
- Masoliver, J., Porrá, J.M. y Weiss, G.H. *Phys. Rev. E* **48** (1993), 939.
- Masoliver, J., Porrá, J.M. y Weiss, G.H. *Physica A* **193** (1993a), 469.
- Masoliver, J.; Weiss, G.H. *Phys. Rev. E* **49** (1994), 3852.
- Maxwell, J.C. *Philos. Trans. Soc. London* **157** (1867), 49.
- Maxwell, J.C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1873.
- Nettleton, R.E. *Physica A* **132** (1985), 143.
- Nettleton, R.E. *J. Phys. A* **19** (1986), L295.
- Nettleton, R.E. *Adv. Thermodyn.* **7** (1992), 223.
- Nettleton, R.E. *J. Math. Phys.* **36** (1995), 1825.
- Nyíri, B. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16** (1991), 39.
- Olivares-Robles, M.A. y García-Colín, L.S. *Phys. Rev. E* **50** (1994), 2451.
- Onsager, L. *Phys. Rev.* **37** (1931), 405.
- Onsager, L. y Machlup, S. *Phys. Rev.* **91** (1953), 1505.
- Prigogine, I. *Acad. R. Belg. Class. Sci. Mem. Collect.* **40** **31** (1945), 600.

Prigogine, I. Introduction to thermodynamics of Irreversible Processes, Interscience, N.Y., 1961.

Prigogine, I. Evolution criteria, variational properties and fluctuations. En: Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Technics and Stability, R.J. Donelly, R. Herman y I. Prigogine (Eds.). The University of Chicago Press (1966), p. 3.

Hasband, S.N., Mason, G.W. y Matheson, P.L. Phys. Rev. A **38** (1988), 5294.

Rodríguez, R.F. y M. López de Haro, J. Non-Equilib. Thermodyn. **13** (1988).

Rosen, P.J. Chem. Phys. **21** (1953), 1220.

Sancho, J.M. J. Math. Phys. **25** (1994) 354.

Sieniutycz, S. J. Non-Equilib. Thermodyn. **9** (1984), 61.

Sieniutycz, S. Appl. Sci. Res. **42** (1985), 211.

Sieniutycz, S. Chem. Eng. Sci. **42** (1987), 2697.

Sieniutycz, S.; Berry, R.S. Phys. Rev. A **40** (1989), 348.

Sieniutycz, S. y Berry, R.S. Phys. Rev. A **43** (1991), 2807.

Sieniutycz, S. y Berry, R.S. Phys. Rev. E **47** (1993), 1765.

Taylor, J.B. Phys. Rev. Lett. **33** (1974), 1139.

Van Kampen, N.G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1992.

Vasconcellos, A.R., Luzzi, R. y García-Colín, L.S. Phys. Rev. A **43** (1991), 6622.

Vázquez, F. y del Río, J.A. Rev. Mex. Fís. **36** (1990), 71.

Vázquez, F. y del Río, J.A. Phys. Rev. E **47** (1993), 178.

Vázquez, F., del Río, J.A. y Aguirre, A.A. Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference, Vol. 7 (1994), p. 433. G.F. Hewitt (Ed.).

Vázquez, F. y del Río, J.A. Rev. Mex. Fís. (1995), en prensa.

Vázquez, F., del Río, J.A. y Aguirre, A.A. J. Non-Equilib. Thermodyn. **20** (1995), 252.

Vázquez, F., del Río, J.A., Gambár, K. y F. Márkus. J. Non-Equilib. Thermodyn. (1995b), enviado.

Vázquez, F., del Río, J.A. y López de Haro, M. (1995c), en preparación. Vedavaz, A.; Kumar, S.; Moallemi, M.K. J. Heat Transfer, Trans. ASME **116** (1994), 221.

Vernotte, P. C.R. Acad. Sci. **246** (1958), 3154.

Wenger, N.C. J. Fluid Mech. 43 (1970), 211.

APÉNDICES.

APENDICE A.

Substituyendo la ec. (56) en la ec. (55) del capítulo I:

$$\int d\phi' P_{r''}(\phi''/\phi') P_{r'}(\phi'/\phi) =$$

$$\sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau}} \sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau''\tau'/\tau}} \exp\left[-\frac{5\tau L^2}{2k} (\Delta\phi)^2\right] \exp\left[\frac{\rho S^{-1}}{k} L\Delta\phi(\phi'' - \phi)\right] \times$$

$$\int d\phi' \exp\left\{-\frac{1}{2k\tau''} (\rho S^{-1})^2 (\phi'' - \phi')^2 - \frac{1}{2k\tau'} (\rho S^{-1})^2 (\phi' - \phi)^2\right\} =$$

$$\sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau}} \sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau''\tau'/\tau}} \exp\left[-\frac{5\tau L^2}{2k} (\Delta\phi)^2\right] \exp\left[\frac{\rho S^{-1}}{k} L\Delta\phi(\phi'' - \phi)\right] \times$$

$$\sqrt{\frac{2k\pi\tau''\tau'/\tau}{(\rho S^{-1})^2}} \exp\left[-\frac{1}{2k} (\rho S^{-1})^2 \left(\frac{1}{\tau''}\phi''^2 + \frac{1}{\tau'}\phi'^2\right)\right] \times$$

$$\exp\left[\frac{\tau''\tau'}{2k\tau} (\rho S^{-1})^2 \left(\frac{1}{\tau''}\phi'' + \frac{1}{\tau'}\phi'\right)^2\right].$$

En estas expresiones $\Delta\phi$ representa el valor del laplaciano del potencial en el punto $\frac{1}{2}(\phi'' + \phi)$.

Finalmente, reduciendo:

$$\int d\phi' P_{r''}(\phi''/\phi') P_{r'}(\phi'/\phi) =$$

$$\sqrt{\frac{(\rho S^{-1})^2}{2k\pi\tau}} \exp\left[-\frac{5\tau L^2}{2k} (\Delta\phi)^2\right] \exp\left\{-\frac{1}{2k\tau} (\rho S^{-1})^2 (\phi'' - \phi)^2 + \right.$$

$$\left. \frac{\rho S^{-1}}{k} L\Delta\phi(\phi'' - \phi)\right\} =$$

$$P_{\tau}(\phi''/\phi).$$

APENDICE B.

Para facilitar la escritura introduciremos la convención de sumar sobre índices repetidos. Deben exceptuarse de esta convención los índices que aparecen entre paréntesis.

Partimos de la expresión transformada para $\nabla\theta_i \cdot L_{ji} \nabla\theta_j$:

$$\nabla\theta_i \cdot L_{ji} \nabla\theta_j =$$

$$\begin{aligned} & \text{grad} \left[\delta_{im} \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} - \theta^q I(m, \quad) T_{im}^q \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} - \frac{1}{\tau(i)} \delta_{im} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} + \right. \\ & \left. \frac{1}{\tau(i)} \theta^q I(m, \quad) T_{im}^q \frac{\partial \phi_m}{\partial t} - \frac{L_{ki}}{\tau(k)} (\delta_{kn} \Delta \phi_n - \theta^r I(n, \quad) T_{kn}^r \Delta \phi_n) \right] \times \\ & L_{ij} \text{grad} \left[\delta_{ji} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} - \theta^p I(l, \quad) T_{ji}^p \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} - \frac{1}{\tau(j)} \delta_{ji} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \right. \\ & \left. \frac{1}{\tau(j)} \theta^p I(l, \quad) T_{ji}^p \frac{\partial \phi_i}{\partial t} - \frac{L_{sj}}{\tau(s)} (\delta_{st} \Delta \phi_t - \theta^o I(t, \quad) T_{st}^o \Delta \phi_t) \right] = \\ & L_{ij} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} - L_{ij} \theta^p I(i, l) T_{ji}^p \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} - \\ & L_{ij} \theta^q I(m, j) T_{im}^q \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} - \\ & \frac{1}{\tau(j)} L_{ij} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} + \\ & \frac{1}{\tau(j)} L_{ij} \theta^p I(i, l) T_{ji}^p \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} + \end{aligned}$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\tau(j)} L_{ij} \theta^q I(m, j) T_{im}^q \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} - \\
 & \frac{1}{\tau(s)} L_{ij} L_{sj} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \Delta \phi_s + \frac{1}{\tau(s)} L_{ij} L_{sj} \theta^q I(i, t) T_{st}^q \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} \text{grad} \Delta \phi_t + \\
 & \frac{1}{\tau(s)} L_{ij} L_{sj} \theta^q I(m, s) T_{im}^q \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} \text{grad} \Delta \phi_s - \\
 & \frac{1}{\tau(i)} L_{ij} \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} + \\
 & \frac{1}{\tau(i)} L_{ij} \theta^p I(i, t) T_{jt}^p \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial t^2} + \\
 & \frac{1}{\tau(i)} L_{ij} \theta^q I(m, j) T_{im}^q \text{grad} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} + \\
 & \frac{1}{\tau(i) \tau(j)} L_{ij} \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} - \frac{1}{\tau(i) \tau(j)} L_{ij} \theta^p I(i, t) T_{jt}^p \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} - \\
 & \frac{1}{\tau(i) \tau(j)} L_{ij} \theta^q I(m, j) T_{im}^q \text{grad} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} + \\
 & \frac{1}{\tau(s) \tau(i)} L_{ij} L_{sj} \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \Delta \phi_s - \\
 & \frac{1}{\tau(s) \tau(i)} L_{ij} L_{sj} \theta^q I(i, t) T_{st}^q \text{grad} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \text{grad} \Delta \phi_t -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\tau(s)} \frac{1}{\tau(i)} L_{ij} L_{sj} \theta^s I(m, s) T_{im}^s \text{grad} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} \text{grad} \Delta \phi_s - \\
& \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} \text{grad} \Delta \phi_k \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} \theta^p I(k, l) T_{ji}^p \text{grad} \Delta \phi_k \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_l}{\partial t^2} + \\
& \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} \theta^r I(n, j) T_{kn}^r \Delta \phi_n \text{grad} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} + \\
& \frac{1}{\tau(k)} \frac{1}{\tau(j)} L_{ki} L_{ij} \text{grad} \Delta \phi_k \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} - \\
& \frac{1}{\tau(k)} \frac{1}{\tau(j)} L_{ki} L_{ij} \theta^p I(k, l) T_{ji}^p \text{grad} \Delta \phi_k \text{grad} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} - \\
& \frac{1}{\tau(k)} \frac{1}{\tau(j)} L_{ki} L_{ij} \theta^r I(n, j) T_{kn}^r \text{grad} \Delta \phi_n \text{grad} \frac{\partial \phi_j}{\partial t} + \\
& \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} L_{sj} \text{grad} \Delta \phi_k \text{grad} \Delta \phi_s - \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} L_{sj} \theta^o I(k, t) T_{st}^o \text{grad} \phi_k \text{grad} \Delta \phi_t - \\
& \frac{1}{\tau(k)} L_{ki} L_{ij} L_{sj} \theta^r I(n, s) T_{kn}^r \Delta \phi_n \text{grad} \Delta \phi_s.
\end{aligned}$$

Cambiando $i \leftrightarrow j$, $m \rightarrow l$, $q \rightarrow p$ y $s \rightarrow k$ en los términos que contienen a m en el operador I y por otro lado $i \leftrightarrow j$, $k \rightarrow s$, $n \rightarrow t$ y $r \rightarrow o$ en los términos que contienen a n en el operador I en la expresión anterior, se tiene que:

$$\nabla \vartheta'_i \cdot L_{ij} \nabla \vartheta'_j = \nabla \vartheta_i \cdot L_{ij} \nabla \vartheta_j,$$

si y sólo si:

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

APENDICE C.

Del lado izquierdo de la ec. (30) del capítulo IV tenemos:

$$\int d\phi' P_{r''}(\phi''/\phi') P_{r'}(\phi'/\phi) =$$

$$\sqrt{\frac{1}{2k\pi\tau_r^2\tau}} \sqrt{\frac{\tau}{2k\pi\tau_r^2\tau''\tau'}} \exp\left\{-\frac{1}{2k}\tau(\overline{\phi\phi})^2\right\} \times$$

$$\int d\phi' \exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_r^2\tau''}(\phi'' - \phi')^2 + \frac{1}{k\tau_r}\overline{\phi\phi}(\phi'' - \phi')\right\} \times$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_r^2\tau'}(\phi' - \phi)^2 + \frac{1}{k\tau_r}\overline{\phi\phi}(\phi' - \phi)\right\}. \quad (1)$$

En la integración de esta última expresión los términos que dependen del estado intermedio ϕ' son:

$$\exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_r^2}\left[\frac{1}{\tau''}\phi''^2 + \frac{1}{\tau'}\phi^2\right]\right\} \int d\phi' \exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_r^2}\left[\frac{\tau}{\tau''\tau'}\phi'^2 -\right.\right.$$

$$\left.\left.2\left(\frac{1}{\tau''}\phi'' + \frac{1}{\tau'}\phi\right)\phi'\right]\right\} =$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_r^2}\left[\frac{1}{\tau''}\phi''^2 + \frac{1}{\tau'}\phi^2\right]\right\} \sqrt{\frac{2k\pi\tau_r^2\tau''\tau'}{\tau}} \times$$

$$\exp\left\{\frac{\tau''\tau'}{2k\tau_r^2\tau}\left(\frac{1}{\tau''^2}\phi''^2 + \frac{2}{\tau''\tau'}\phi''\phi + \frac{1}{\tau'^2}\phi^2\right)\right\} =$$

$$\sqrt{\frac{2k\pi\tau_r^2\tau''\tau'}{\tau}} \exp\left\{\frac{1}{2k\tau_r^2\tau}(\phi'' - \phi)^2\right\}.$$

Finalmente, substituyendo esta última expresión en la ec. (1) llegamos a:

$$\int d\phi' P_{\tau''}(\phi''/\phi') P_{\tau'}(\phi'/\phi) =$$

$$\sqrt{\frac{1}{2k\pi\tau_1^2\tau}} \exp\left\{-\frac{1}{2k}\tau(\Box\phi)^2\right\} \times$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{2k\tau_1^2\tau}(\phi''-\phi)^2 + \frac{1}{k\tau_1}\Box\phi(\phi''-\phi)\right\} = P_{\tau}(\phi''/\phi').$$

APENDICE D.

Mostramos aquí que si se lleva la expansión hasta el siguiente orden en τ , la acción $A(\phi', \phi)$ toma la forma:

$$A(\phi', \phi) = \frac{1}{2\tau_{\Gamma}^2} (\phi' - \phi)^2 +$$

$$\left[\frac{\tau}{2\tau_{\Gamma}^2} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) - \frac{1}{\tau_{\Gamma}} \square \phi \right] (\phi' - \phi) + \frac{1}{2} \tau (\square \phi)^2 -$$

$$\frac{\tau^2}{2\tau_{\Gamma}} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) \square \phi. \quad (2)$$

En efecto, al orden τ^2 :

$$A(\phi, p) = \phi_{,t} p \tau - \frac{1}{2} \tau_{\Gamma}^2 p^2 \tau + \tau_{\Gamma} p \square \phi \tau +$$

$$\frac{1}{2} \phi_{,t} p_{,t} \tau^2 + \frac{1}{2} \phi_{,tt} p \tau^2 - \frac{1}{2} \tau_{\Gamma}^2 p_{,t} p \tau^2 + \frac{1}{2} \tau_{\Gamma} p_{,t} \square \phi \tau^2 + \frac{1}{2} \tau_{\Gamma} p \square \phi_{,t} \tau^2. \quad (3)$$

Substituyendo la ec. (16) del capítulo IV en la ec. (3) se obtiene:

$$A(\phi, p) = \frac{1}{2} \tau_{\Gamma}^2 p^2 \tau + \frac{1}{2} [\phi_{,t} - \tau_{\Gamma}^2 p + \tau_{\Gamma} \square \phi] p_{,t} \tau^2 +$$

$$\frac{1}{2} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) p \tau^2 =$$

$$\frac{1}{2} \tau_{\Gamma}^2 p^2 \tau + \frac{1}{2} (\phi_{,tt} + \tau_{\Gamma} \square \phi_{,t}) p \tau^2. \quad (4)$$

Finalmente, substituyendo la transformación (23) del capítulo IV en (4) llegamos a (2).









