

Apuntes de Teoría Cinética de Gases

Patricio Cordero S.

Índice general

1. Primeros Conceptos	7
1.1. Introducción	7
1.2. Flujos	9
1.3. Tasa de colisiones	10
1.4. Mezclas	11
1.5. Programa en C que ilustra la densidad de un líquido 1D	11
1.6. Resumen	12
2. La Ecuación de Boltzman	13
2.1. La ecuación de Boltzmann	13
2.1.1. El problema	13
2.1.2. Cinemática de dos partículas	14
2.1.3. Expresiones para las tasas T^\pm	14
2.1.4. La ecuación de Boltzmann	15
2.2. Simetría del operador de colisión e invariantes aditivos	16
2.3. El teorema H de Boltzmann	16
2.4. Leyes de balance: sistemas diluidos	18
3. De la Ecuación de Liouville a la Jerarquía BBGKY	21
3.11. La ecuación de Liouville	21
3.12. Promedios y distribuciones parciales	23
3.13. La jerarquía BBGKY	23
3.14. Leyes de balance	25
3.15. Deducción de la ecuación de Boltzmann a partir de la jerarquía BBGKY	28
3.15.1. Deducción de Grad	28
3.15.2. Deducción de	28
4. Gases No Uniformes	35
4.16. El método de Chapman-Enskog	35
4.17. Aproximación de orden cero.	39
4.18. Aproximación de primer orden.	39

4.19. Correcciones a las ecuaciones de movimiento	43
4.20. Principio variacional para los coeficientes de transporte.	44
4.21. Evaluación de los coeficientes de transporte	45
4.22. Evaluación de los elementos de matriz	47
4.23. Potenciales moleculares sencillos	50
4.24. Coeficientes de transporte para modelos específicos	53
4.24.1. Esferas duras	53
4.24.2. Centros puntuales de repulsión	54
5. La Ecuación de Enskog	55
5.25. Sistemas más densos	55
5.26. Flujos en sistemas más densos	56
5.27. Leyes de conservación macroscópicas	57
5.28. El método de Chapman-Enskog sobre la ecuación de Enskog	58
5.28.1. Aproximación de orden 0	58
5.28.2. Aproximación de orden 1	59
6. Gases Enrarecidos	63
6.29. Divagaciones sobre la ley de Liouville y colisiones inversas	63
6.30. Introducción a gases enrarecidos	64
6.31. Condiciones de borde en la ecuación de Boltzmann	65
6.32. Propiedades del factor de reflexión	66
6.33. Modelos sencillos del factor de reflexión	66
6.34. Ecuación de Boltzmann linealizada y modelo BGK	66
6.35. Ejemplo: deslizamiento por flujo	67
7. La Distribución de Grad	71
7.45. La distribución en 3D de 13 momentos	71
7.46. Ecuaciones de balance	71
7.47. Adimensionalización	72
7.48. Los balances superiores	72
7.48.1. Balance para p_{ij} : el lado izquierdo	72
7.48.2. Balance para p_{ij} : el término colisional	73
7.48.3. Balance para q_i	75

Bibliografía

- S. Chapman y T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge University Press, 3rd edition, 1970.
- J. H. Ferziger y H. G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North-Holland, 1972.
- H. Grad, *Principles of Kinetic Theory of Gases*, en Handbuch der Physik, Flügge, ed., Springer, 1958.
- L. D. Landau y E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, Londres, 1963.
- P. Résibois y M. DeLeener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, John Wiley, New York, 1977.

Capítulo 1

Primeros Conceptos

1.1. Introducción

Mecánica de fluidos es un área de la física que no parece poder ser reducida a una teoría válida en un amplio dominio de densidades y temperaturas. Es muy diferente el comportamiento de un fluido denso, como lo son los líquidos, al comportamiento de un gas. También son muy diferentes los fluidos que admiten una descripción clásica a los fluidos que necesariamente deben ser descritos cuánticamente.

Un fluido a temperatura T , compuesto de moléculas sencillas de masa m , puede ser descrito clásicamente si la longitud de onda Λ de de Broglie

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

es mucho que menor que la distancia promedio r_0 entre átomos vecinos, $\Lambda \ll r_0$.

Puede tenerse tanto gases como líquidos clásicos. En tales casos la energía del sistema puede ser expresada como la suma de todas las energías cinéticas, K , más todas las energías potenciales, V . El caso de gases es bastante más sencillo porque $K \gg V$. En cambio para líquidos K y V son comparables.

Por otro lado, para muchos efectos prácticos un líquido clásico es mucho más fácilmente aproximable a un medio continuo, precisamente porque las distancias a nivel atómico son muy pequeñas. En efecto, así como en el caso de fluidos en del equilibrio un conjunto de variables macroscópicas perfectamente satisfactorias en {volumen, presión, temperatura}, en el caso de líquidos clásicos basta con agregar el campo de velocidad hidrodinámica $\vec{v}(\vec{r}, t)$ para tener un conjunto de campos hidrodinámicos comunmente usados.

Para un gas a temperatura y presión normal la densidad de número es

$$n \sim 10^{25} \text{ partículas/m}^3$$

y como el diámetro atómico es

$$\sigma \sim 10^{-10} \text{ m}$$

entonces el camino libre es unos dos órdenes de magnitud mayor que σ ,

$$\ell \sim 10^{-8} \text{ m}$$

Por otro lado, si se hace un arreglo cúbico de partículas caracterizado por la arista elemental de largo r_0 , el volumen del cubo total es $V = (r_0 \mathcal{N})^3$ si la arista del gran cubo es $L = r_0 \mathcal{N}$. Como la densidad de número es $n = N/V$ y $N = \mathcal{N}^3$ se deduce que $n \sim r_0^{-3}$ lo que da que la distancia típica entre las moléculas es

$$r_0 \sim 10^{-9} \text{ m}$$

En un gas la distancia intermolecular es claramente menor que el camino libre. En el caso de Xenon a presión normal ℓ es diez veces r_0 como puede verse en la tabla 1.1.

Para describir la dinámica un fluido compuesto por muchas partículas sería necesario trabajar con las ecuaciones de movimiento de cada una de ellas. Sabemos, por otro lado, que bajo condiciones de equilibrio se ha logrado describir con bastante éxito este tipo de sistema con unas pocas variables macroscópicas: densidad, temperatura y presión. La idea entonces es poder tener una descripción que no sea tan fina como considerar en forma explícita cada grado de libertad del sistema, ni tan parco como la descripción termoestática.

	σ [m]	ℓ [m]	n [m ⁻³]	Λ [m]	m	r_0 [m]
He	$2,18 \cdot 10^{-10}$	$18,6 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{25}$	$8,0 \cdot 10^{-11}$	4.002	$3,4 \cdot 10^{-9}$
Ar	$3,64 \cdot 10^{-10}$	$6,66 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{25}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	39.94	$3,4 \cdot 10^{-9}$
Xe	$4,85 \cdot 10^{-10}$	$3,76 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{25}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	130.2	$3,4 \cdot 10^{-9}$

Cuadro 1.1: En esta tabla σ es el diámetro atómico de la esfera equivalente, ℓ es el camino libre medio, n es el número de átomos en un metro cúbico, Λ es la longitud de onda de DeBroglie, m es el peso molecular, y r_0 es la distancia media entre partículas *vecinas*. Datos a 1 atmósfera y 15°C tomados de Kennard, pág. 149

Supongamos que el volumen en el cual se encuentra el fluido es dividido en pequeñas celdas, todas iguales de volumen Δ_r y coordenadas cartesianas enteras (i, j, k) . En lugar de describir la posición \vec{r} de cada partícula se puede optar por considerar el número N_{ijk} que hay en cada una de estas celdas. También es necesario describir las velocidades \vec{c} de las partículas, para lo cual se divide al espacio de velocidades en celdas (ℓ, m, n) de volumen Δ_c . Si bien este espacio no es acotado, la probabilidad de tener velocidades más y más grandes decrece exponencialmente. En cada instante el sistema es descrito con bastante detalle dando los números de ocupación $N(i, j, k; \ell, m, n; t)$ de partículas en las celdas (i, j, k) con velocidad que está en la celda (ℓ, m, n) en el instante t . Se define

$$f(i, j, k; \ell, m, n; t) = \frac{N(i, j, k; \ell, m, n; t)}{\Delta_r \Delta_c} \quad (1.1.1)$$

En el límite de celdas muy chicas ésta es una función de distribución $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ normalizada a la *densidad de número* $n(\vec{r}, t)$ (el número de partículas por unidad de volumen),

$$\int f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c = n(\vec{r}, t) \quad (1.1.2)$$

y $\int n(\vec{r}, t) d^3r = N$ es el número total de partículas.

Si se considera un volumen Δ_r de un cubo de arista de $\sim 10^{-6}$ m, (volumen = 10^{-16} m³) entonces en ese elemento de volumen hay más de 10^9 partículas, más que suficiente para que la definición "local" de f tenga sentido. Más de esto en Resibois pp 75-76

El número de partículas que hay por unidad de volumen con velocidad en torno a \vec{c} es

$$f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad (1.1.3)$$

La idea detrás de la función $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ es más delicado y será discutido más adelante. Esta función nada dice sobre la interacción entre las partículas

y no da una descripción completa del sistema. Tan solo para sistemas muy poco densos y temperatura suficientemente alta para que no haya cúmulos, se le puede considerar como apropiada para describir en forma muy completa al sistema. En 1860 Maxwell argumento que la distribución para un gas en equilibrio es de la forma

$$f_M(\vec{r}, \vec{c}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m\vec{c}^2/2k_B T} \quad (1.1.4)$$

Maxwell no dió sino la forma general de la distribución. En 1872 Boltzmann analizó el caso fuera de equilibrio y obtuvo una ecuación de evolución para ella, ecuación que ocupará buena parte de nuestra atención en estas notas. Boltzmann además logró demostrar lo que se conoce como el *teorema H*, que establece, a partir de la ecuación de 1872, que un gas aislado evoluciona hacia el equilibrio y su función distribución alcanza asintóticamente la forma (1.1.4). Aquí y en lo sucesivo, tanto n como T en la expresión 1.1.4 deben entenderse como los valores locales de la densidad de número y de la temperatura.

Formalmente se define $f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3r d^3c$ como el *número esperado* de partículas en torno al punto (\vec{r}, \vec{c}) del espacio de fase Υ_1 en el instante t . (el subíndice 1 en Υ_1 indica que es el espacio de las variables de fase de una sola partícula). La distribución $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ se utiliza para calcular promedios. En general el promedio de una cantidad $\varphi(\vec{c})$ es

$$\langle \varphi \rangle(\vec{r}, t) = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int \varphi(\vec{c}) f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c \quad (1.1.5)$$

La densidad de masa es $\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t)$. La velocidad hidrodinámica es

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int \vec{c} f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c \quad (1.1.6)$$

Un gas en un recipiente debiera normalmente tener $\vec{v} = 0$, pero en situaciones dinámicas esta velocidad macroscópica debe ser tomada en cuenta y conviene, considerar la *velocidad peculiar*

$$\vec{C}(\vec{r}, t) = \vec{c} - \vec{v}(\vec{r}, t) \quad (1.1.7)$$

La energía cinética del gas debe resultar de un promedio de $\frac{1}{2}mc^2$, pero más interesante es la energía cinética calculada en el sistema de referencia que se mueve con el flujo macroscópico. La energía cinética por unidad de masa en ese sistema es

$$u_K = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int \frac{1}{2} C^2 f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c \quad (1.1.8)$$

La *temperatura* de un gas se define en teoría cinética a partir de u_K ,

$$\rho(\vec{r}, t) u_K = \frac{3}{2} n k_B T \quad (1.1.9)$$

donde $\frac{3}{2}$ debe entenderse como $\frac{d}{2}$, con d = dimensión del espacio. La constante de Boltzmann es $k_B = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg/K}$.

1.2. Flujos

Sea $d^2\mathcal{S}$ un elemento de superficie con orientación \hat{n} que se mueve con la velocidad hidrodinámica local, $\vec{v}(\vec{r}, t)$. Una partícula con velocidad peculiar \vec{C} cruzará $d^2\mathcal{S}$, en el mismo sentido que \hat{n} en el pequeño intervalo $(t, t + dt)$ con esa velocidad si, al comienzo del intervalo, se encontraba dentro del cilindro con base $d^2\mathcal{S}$ y generatriz $-\vec{C}dt$. El intervalo debe ser chico que para durante él no puedan ocurrir choques. El volumen de este cilindro es $\hat{n} \cdot \vec{C} d^2\mathcal{S} dt$. Puesto que hay $f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3C$ partículas por unidad de volumen en torno a esa velocidad peculiar, el número de estas partículas en el cilindro en el instante t es

$$\hat{n} \cdot \vec{C} f d^2\mathcal{S} d^3C dt$$

Cada partícula que cruza $d^2\mathcal{S}$ acarrea consigo su propia masa, momentum, energía y cualquier otra propiedad que posea. Si se designa por $\varphi(\vec{C})$ cualquiera de estas propiedades, se ve que la cantidad de φ que cruza el elemento de superficie durante dt por las partículas con velocidad peculiar en torno de \vec{C} es

$$\hat{n} \cdot \vec{C} \varphi f d^2\mathcal{S} d^3C dt$$

Entonces el flujo neto de φ por $d^2\mathcal{S}$ durante dt es

$$d^2\mathcal{S} dt \hat{n} \cdot \int \vec{C} \varphi f d^3C$$

Puesto que localmente \vec{v} es fijo al integrar sobre \vec{C} es igual a integrar sobre \vec{c} , por tanto el flujo por unidad de área y tiempo en la posición \vec{r} y tiempo t es,

$$\vec{J}_\varphi^{(K)}(\vec{r}, t) = \int \varphi(\vec{c}) f(\vec{r}, \vec{c}, t) \vec{C} d^3c \quad (1.2.1)$$

Este es el *flujo cinético* asociado a $\varphi(\vec{c})$.

TRANSPORTE DE MASA. Si se escoge $\varphi = m$ se obtiene trivialmente que $\vec{J}_m = 0$ por la definición misma de la velocidad hidrodinámica.

TRANSPORTE DE MOMENTUM. Se toma $\varphi = mC_j$ y se calcula la componente i del vector de flujo

$$(\vec{J}_{P_j})_i = m \int C_j f(\vec{r}, \vec{c}, t) C_i d^3c \quad (1.2.2)$$

que lleva a definir al tensor simétrico \mathbf{P}_K

$$(\mathbf{P}_K)_{ij} = m \int C_i C_j f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c \quad (1.2.3)$$

llamado el *tensor de presión*.

Al analizar con cuidado su significado se puede ver que $(\mathbf{P}_K)_{ii}$ es la fuerza por unidad de área en la dirección i ejercida sobre un plano perpendicular a la dirección i (se habla de las *presiones normales*). Las componentes no diagonales $(\mathbf{P}_K)_{ij}$ son *tensiones de corte*, es decir, representa la fuerza por unidad de área en la dirección i ejercida sobre un plano perpendicular a la dirección j . El vector de componentes $((\mathbf{P}_K)_{i1}, (\mathbf{P}_K)_{i2}, (\mathbf{P}_K)_{i3})$ representa la fuerza por unidad de área sobre un área perpendicular a la dirección i . Todas estas fuerzas son las que se detectan en el sistema que acompaña al flujo hidrodinámico.

En la aproximación en que el transporte de momentum se debe solo a transporte cinético la *presión hidrostática* es

$$p = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathbf{P}_K) \quad (1.2.4)$$

Combinando las distintas definiciones que se ha dado se obtiene la ecuación de estado de un gas ideal

$$p = n k_B T \quad (1.2.5)$$

Se ha obtenido tan solo una ecuación de estado de gas ideal porque se ha despreciado el transporte de momentum por efecto de choques entre las partículas. En (1.2.1) solo se ha considerado el transporte que ocurre por traslado de las partículas o flujo cinemático. Para gases éste es el transporte dominante.

TRANSPORTE DE ENERGÍA CINÉTICA. Se define el vector de flujo cinético de calor \vec{q}_K para el caso que se toma $\varphi = \frac{1}{2}mC^2$,

$$\vec{q}_K = \frac{m}{2} \int C^2 f(\vec{r}, \vec{c}, t) \vec{C} d^3c \quad (1.2.6)$$

Los flujos cinéticos que aquí se han descrito pueden ser calculados tan solo una vez que se conoce la función distribución y para lograr esto último se debe tener un esquema de resolución de la ecuación de Boltzmann. Esta tarea involucra un esfuerzo no despreciable.

EJERCICIO : En forma similar a (1.2.1) calcule el flujo a través de una superficie fija.

1.3. Tasa de colisiones

La cantidad de choques que una partícula sufre por unidad de tiempo se denomina *tasa de colisiones*. Sea N_{ab} el número de choques por unidad de volumen y de tiempo entre partículas de tipos a y b . Se define la tasa de choques v_a como

$$v_a = \frac{1}{n_a} \sum_b N_{ab} \quad (1.3.1)$$

El tiempo medio entre choques τ_a es

$$\tau_a = v_a^{-1} \quad (1.3.2)$$

y el camino libre medio que alcanza a recorrer a es

$$\ell_a = \tau_a \langle c_a \rangle = \frac{\langle c_a \rangle}{v_a} \quad (1.3.3)$$

Para calcular estas cantidades supongamos que las partículas son esferas de diámetro σ . Un choque ocurre cuando los centros de las dos esferas están a distancia σ .

Sean a (b) las partículas con velocidad en torno a \vec{c}_a (\vec{c}_b) y se denota por $\vec{g} \equiv \vec{c}_b - \vec{c}_a$ la velocidad relativa. Si b va a chocar con a en el intervalo $(t, t + dt)$, el centro de b debe estar en el cilindro de radio σ y largo $g dt$. El número de partículas b en ese cilindro es $dt \pi \sigma^2 f_b g d^3c_b$, pero el número de partículas a por unidad de volumen con velocidad en torno a \vec{c}_a es $f_a d^3c_a$. Por tanto el número de encuentros que cabe esperar durante este dt es

$$f_a f_b g \pi \sigma^2 d^3c_a d^3c_b dt$$

de donde el número N_{ab} es

$$N_{ab}(\vec{r}, t) = \pi \sigma^2 \int f(\vec{r}, \vec{c}_a, t) f(\vec{r}, \vec{c}_b, t) g d^3c_a d^3c_b \quad (1.3.4)$$

y se obtiene

$$v = \frac{\pi \sigma^2}{n(\vec{r}, t)} \int f(\vec{r}, c_a, t) f(\vec{r}, c_b, t) |\vec{c}_b - \vec{c}_a| d^3c_a d^3c_b \quad (1.3.5)$$

En la deducción anterior se hizo dos hipótesis simplificadoras importantes. Por un lado se evaluó ambas distribuciones en el mismo punto \vec{r} , con lo cual se ha despreciado cualquier efecto que el tamaño de las partículas pudiese tener y, por otro lado, se ha supuesto que el número de encuentros se puede calcular multiplicando el número de partículas incidentes con el número de partículas blanco despreciando que pueda existir alguna correlación entre ambos números.

Si se usa la distribución obtenida por Maxwell (1.1.4) se obtiene, tomando $\vec{v} = 0$,

$$v = 4n\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \quad (1.3.6)$$

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2}$$

A veces es conveniente usar una cantidad adimensional como medida de la densidad. En 3D ésta es la fracción de volumen ocupado,

$$\rho_V = \frac{N}{V} \frac{\pi \sigma^3}{6} = \frac{n \pi \sigma^3}{6} \quad (1.3.7)$$

(nótese que $n \sigma^2 = 6 \rho_V / \pi \sigma$) con la cual se puede escribir,

$$v = \frac{24 \rho_V}{\pi \sigma} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \quad (1.3.8)$$

$$\ell = \frac{\sigma}{6 \sqrt{2} \rho_V}$$

Consideremos fijos $M = mN$ la masa de un gas, V su volumen, $\ell \sim \sigma/\rho_V$, el camino libre medio recién descrito y, para asegurar que la exponencial de la distribución sea finita, se fija m/T . Bajo estas condiciones se hace el límite $N \rightarrow \infty$. Se desprende que $m \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow 0$, $\rho_V \rightarrow 0$. Este límite, que llamaremos el *límite de Boltzmann-Grad* es el que está implícito en buena parte de la teoría cinética para la cual la ecuación de Boltzmann es válida. Nótese que tanto la tasa de colisiones como el camino libre medio son finitos, pero la densidad adimensional ρ_V es nula.

En $1[\text{cm}^3]$ de gas a $1[\text{at}]$ y temperatura ambiente hay alrededor de $2,7 \times 10^{19}$ moléculas y puesto que el diámetro típico de una molécula sencilla es de unos pocos Å ($1\text{Å} = 10^{-8}[\text{cm}]$), entonces $\rho_V \approx 10^{-5}$. Además $\ell \approx 5 \times 10^{-6}[\text{cm}]$.

EJERCICIO : Demuestre que en dimensión d el camino libre medio es

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma^{d-1}\pi^{(d-1)/2}}\Gamma\left(\frac{d+1}{2}\right) \quad (1.3.9)$$

Encuentre la tasa de colisiones en dimensión d y compruebe que el límite de Boltzmann-Grad también tiene sentido en otras dimensiones. Demuestre que promedio es

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{\Gamma(\frac{d+1}{2})}{\Gamma(\frac{d}{2})} \\ \langle c^2 \rangle &= \frac{k_B T d}{m} \end{aligned} \quad (1.3.10)$$

1.4. Mezclas

Si se tiene un gas que es mezcla de K especies diferentes de partículas, se define una función f_A para cada especie, una densidad de número n_A por especie, etc. La densidad de número total es

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{A=1}^K n_A(\vec{r}, t) \quad (1.4.1)$$

y la densidad de masa es

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{A=1}^K m_A n_A(\vec{r}, t) \quad (1.4.2)$$

las cuales, en general son funciones de (\vec{r}, t) . Similarmente se puede tener cantidades ϕ_A para las cuales se calcula su promedio en forma obvia, $n_A \langle \phi_A \rangle = \int f_A \phi_A d^3c$ y el promedio de la cantidad ϕ de la mezcla completa es

$$n \langle \phi \rangle = \sum_{A=1}^K n_A \langle \phi \rangle_A \quad (1.4.3)$$

En particular la velocidad molecular promedio $\langle \vec{c} \rangle$ es

$$n \langle \vec{c} \rangle = \sum_{A=1}^K n_A \langle \vec{c}_A \rangle \quad (1.4.4)$$

Esta cantidad $\langle \vec{c} \rangle$ no debe ser confundida con la velocidad hidrodinámica $\vec{v}(\vec{r}, t)$ que es el momentum promedio dividido por la masa promedio,

$$\rho \vec{v}(\vec{r}, t) = \sum_{A=1}^K m_A \int f_A \vec{c}_A d^3c_A \quad (1.4.5)$$

Puesto que esta velocidad difiere en general de la velocidad promedio de cada especie en un punto, se define las siguientes *velocidades de difusión* de cada especie:

$$\vec{V}_A(\vec{r}, t) = \langle \vec{c}_A \rangle(\vec{r}, t) - \vec{v}(\vec{r}, t) \quad \text{c/r a } \vec{v} \quad , \quad (1.4.6)$$

$$\vec{W}_A(\vec{r}, t) = \langle \vec{c}_A \rangle(\vec{r}, t) - \langle \vec{c} \rangle(\vec{r}, t) \quad \text{c/r a } \langle \vec{c} \rangle$$

Similarmente se define los flujos.

1.5. Programa en C que ilustra la densidad de un líquido 1D

```
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include<stdlib.h>
#define N 16
#define L 22.0

double X[N+2];
int histo[1000];
int ii, jj, kk;
FILE *arcH;

double azarS()
{ return (double) rand()/RAND_MAX - 0.5;
}

void Inic()
{ for(ii=1; ii<=N; ii++) X[ii] = ii*L/N;
  X[0] = 0.0; X[N+1] = L; /* intocables */
  for(ii=0; ii<1000; ii++) histo[ii]=0;
```

}

```

void iteracion(int j)
{ double old, rNd;
  int que1, que2, coor;
  old = X[j];
  rNd = azarS();
  X[j] = old + rNd;
  if(fabs(X[j+1]-X[j])<1) que1 = 0; else que1=1;
  if(fabs(X[j-1]-X[j])<1) que2 = 0; else que2=1;
  if(que1*que2==0) X[j] = old;
  coor = (int)(1000.0*X[j]/L);
  histo[coor]++;
}

```

```

void Guarda()
{ arch = fopen("densL", "wt");
  for(jj=0; jj<1000; jj++) fprintf(arch,
  "%8d %8d\n", jj, histo[jj]);
  fclose(arch);
  printf("ok\n");
}

```

```

main()
{ Inic();
  for(kk=0; kk<100000000; kk++)
  { jj = 1 + kk%N;
    iteracion(jj);
    if(kk%100000==0) Guarda();
  }
}

```

El archivo `densL` contiene la densidad del sistema como función de la posición.

1.6. Resumen

La función distribución de una partícula $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ está normalizada a la densidad de número

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c \quad (1.6.1)$$

Los promedios se calculan en la forma

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \int A(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c}$$

y los primeros momentos de $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ en 3D son

$$\begin{aligned} \langle \vec{c} \rangle &= \vec{v} \\ \langle C^2 \rangle &= 2u_K = \frac{3k_B T}{m} \\ \langle C_i C_j \rangle &= \frac{1}{\rho} (\mathbf{P}_K)_{ij} \\ \langle C^2 C_i \rangle &= \frac{2}{\rho} \vec{q}_K \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

Δ	$\ell^2 t^{-d}$
f	$\ell^{-2d} t^d$
n	ℓ^{-d}
u_K	$\ell^2 t^{-2}$
T	$m \ell^2 t^{-2}$
\mathbf{P}_K	$m \ell^{2-d} t^{-2}$
q_K	$m \ell^{3-d} t^{-3}$
η	$m \ell^{2-d} t^{-1}$
k	$\ell^{2-d} t^{-1}$
c_v	m^{-1}

Dimensiones de algunos de las cantidades que aparecen en el texto.

Capítulo 2

La Ecuación de Boltzman

2.1. La ecuación de Boltzmann

2.1.1. El problema

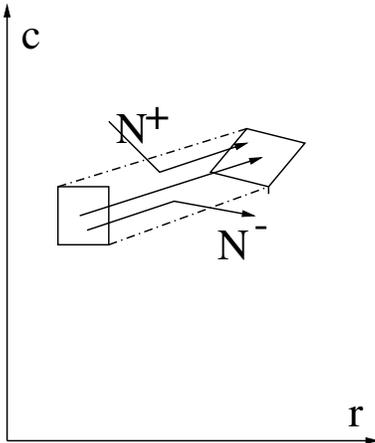
La meta es encontrar una ecuación para $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$. Consideremos nuevamente un gas mezcla de K especies. Supongamos además que las partículas de tipo A están sometidas a una fuerza por unidad de masa \vec{F}_A . El número esperado de partículas en un instante t en torno a (\vec{r}_A, \vec{c}_A) es

$$f_A(\vec{r}, \vec{c}_A, t) d^3 r d^3 c_A$$

Si en el siguiente intervalo dt no ocurren choques, las mismas partículas se encontrarán en torno a $(\vec{r} + \vec{c}_A dt, \vec{c}_A + \vec{F}_A dt)$ y el número esperado

$$f_A(\vec{r} + \vec{c}_A dt, \vec{c}_A + \vec{F}_A dt, t + dt) d^3 r' d^3 c'_A$$

debe ser el mismo. Además, puesto que las fuerzas se suponen independiente de las velocidades, se debe tener $d^3 r' d^3 c'_A = d^3 r d^3 c_A + O(dt^2)$.



La igualdad entre las dos expresiones no se cumple debido a que en el intervalo dt ocurren choques. Algunas partículas que estaban en el elemento de espacio de fase Υ_1 inicial se pierden debido a estos choques y algunas que provienen de otra parte de Υ_1 terminan formando parte de $d^3 r' d^3 c'_A$ debido a choques. En otras palabras, en el volumen inicial $\Delta = d^3 r d^3 c$ se tenía $\mathcal{N} + \mathcal{N}^-$ partículas de las cuales \mathcal{N} llegan a $\Delta' = d^3 r' d^3 c'$ y \mathcal{N}^- se pierden debido a choques; mientras que en el volumen final Δ' se tiene $\mathcal{N} + \mathcal{N}^+$ que corresponde a \mathcal{N} de las iniciales más las que se agregaron por choque. Obviamente \mathcal{N} es proporcional a Δ , mientras que los \mathcal{N}^\pm son proporcionales a Δdt ya que un intervalo mayor da oportunidad de más cambios debido a choques. Lo que se espera entonces es que

$$f_A(\vec{r} + \vec{c}_A dt, \vec{c}_A + \vec{F}_A dt, t + dt) = f_A(\vec{r}, \vec{c}_A, t) + (T_A^+ - T_A^-) dt$$

que se puede también escribir como

$$\mathcal{D} f_A(\vec{r}, \vec{c}_A, t) = T_A^+ - T_A^- \quad (2.1.1)$$

donde se ha definido

$$\mathcal{D} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c}_A \cdot \nabla_r + \vec{F}_A \cdot \nabla_{c_A} \quad (2.1.2)$$

$T_A^+ d^3 r d^3 c_A dt$ representa el número esperado de choques que ocurren en $(t, t + dt)$ en los cuales el estado final de las partículas está en torno a (\vec{r}, \vec{c}_A) y $T_A^- d^3 r d^3 c_A dt$ representa al número esperado de choques en $(t, t + dt)$ tales que el estado inicial estaba en torno a (\vec{r}, \vec{c}_A) . Se descarta los casos en que estados inicial y final están en torno a esta misma vecindad a pesar de que las partículas choquen.

Al suponer que el gas es diluido solo ocurren choques binarios, despreciándose la posibilidad que tres o más partículas estén interactuando simultáneamente. El problema consiste en obtener expresiones para estos factores T_A^\pm . Para simplificar la notación nos restringiremos al caso de gases de una sola componente.

2.1.2. Cinemática de dos partículas

En el choque de dos partículas de igual masa la expresión para la conservación de momentum es

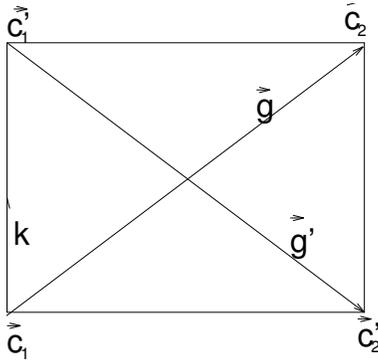
$$\vec{c}_1 + \vec{c}_2 = \vec{c}_1' + \vec{c}_2' \quad (2.1.3)$$

Definiendo la velocidad del centro de masa y las velocidades relativas inicial y final,

$$\begin{aligned} \vec{G} &= \frac{1}{2}(\vec{c}_1 + \vec{c}_2) = \frac{1}{2}(\vec{c}_1' + \vec{c}_2') \\ \vec{g} &= \vec{c}_2 - \vec{c}_1 \\ \vec{g}' &= \vec{c}_2' - \vec{c}_1' \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

se comprueba que

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= \vec{G} - \frac{1}{2}\vec{g} & \vec{c}_1' &= \vec{G} - \frac{1}{2}\vec{g}' \\ \vec{c}_2 &= \vec{G} + \frac{1}{2}\vec{g} & \vec{c}_2' &= \vec{G} + \frac{1}{2}\vec{g}' \end{aligned}$$



La información cinemática mínima necesaria para determinar en forma única a \vec{c}_1' y \vec{c}_2' no es solo \vec{c}_1 y \vec{c}_2 . Se necesita conocer además \vec{g}' . Y la forma de escribir el resultado cinemático del choque es

$$\begin{aligned} \vec{c}_1' &= \frac{1}{2}(\vec{c}_1 + \vec{c}_2 - \vec{g}') \\ \vec{c}_2' &= \frac{1}{2}(\vec{c}_1 + \vec{c}_2 + \vec{g}') \\ \vec{g} &= \vec{c}_2 - \vec{c}_1 \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

Es fácil comprobar que el Jacobiano de esta transformación es la unidad, es decir,

$$d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 g' = d^3 c_1' d^3 c_2' d^3 g \quad (2.1.6)$$

Pero si hay conservación de energía,

$$\vec{c}_1^2 + \vec{c}_2^2 = \vec{c}_1'^2 + \vec{c}_2'^2 \quad (2.1.7)$$

se demuestra que las magnitudes de \vec{g} y \vec{g}' son iguales

$$g' = g \quad (2.1.8)$$

y entonces $d^3 g$ debe ser reemplazado por una integral angular que denotaremos $d^2 g$

$$d^3 c_1 d^3 c_2 d^2 g' = d^3 c_1' d^3 c_2' d^2 g \quad (2.1.9)$$

Este resultado se conoce como la *ley de Liouville* para choque elástico y se basa, como hemos visto, en que el resultado del choque totalmente conservativo está dado por \vec{c}_1 , \vec{c}_2 y \hat{g} .

Arriba se pudo suponer conservación de energía cinética porque en ausencia de choques trinarios o superiores no es posible tener choques en los que se forme un estado ligado.

2.1.3. Expresiones para las tasas T^\pm

Se hará las siguientes hipótesis: (a) solo ocurren choques binarios, (b) el efecto de las fuerzas externas durante el choque es despreciable, (c) el tamaño de las partículas es despreciable, (d) el número esperado de choques en un cierto elemento de volumen se puede calcular en forma estadística (*suposición de caos molecular*).

Consideremos como blanco a partículas "1" en torno a (\vec{r}, \vec{c}_1) . A ellas se acerca un haz de partículas "2" con velocidad en torno a \vec{c}_2 , con parámetro de impacto entre b y $b + db$ y ángulo azimutal en el rango $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. Para que choquen al blanco en el intervalo $(t, t + dt)$ deben estar en t dentro del cilindro con base $b db d\varepsilon$ y largo $g dt$. Entonces el número de partículas del haz que van a participar del choque en este intervalo es

$$f(\vec{r}, \vec{c}_2, t) g b db d\varepsilon d^3 c_2 dt$$

y el blanco tiene $f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) d^3 c_1 d^3 r$ partículas. Entonces el número esperado de choques en $d^3 r$ alrededor de \vec{r} durante dt es

$$f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) f(\vec{r}, \vec{c}_2, t) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt \quad (2.1.10)$$

Al hacer este simple producto de probabilidades se está suponiendo que se trata de probabilidades independientes, es decir, se está despreciando la existencia de correlaciones entre las partículas que participan en los choques. Es aquí donde se ha hecho la hipótesis (*caos molecular*) que introduce irreversibilidad en la ecuación de Boltzmann. Además se despreció el tamaño de las partículas al evaluar a ambas distribuciones en el mismo punto \vec{r} .

El número de choques $T^- d^3 r d^3 c_1 dt$ que implican pérdidas de partículas que inicialmente estaban en torno a (\vec{r}, \vec{c}_1) se obtiene integrando (2.1.10) con respecto a \vec{c}_2 para todo b y ε . La tasa T^- es

$$T^-(\vec{r}, \vec{c}_1, t) = \int f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) f(\vec{r}, \vec{c}_2, t) g b db d\varepsilon d^3 c_2 \quad (2.1.11)$$

Por la definición de T^+ la velocidad \vec{c}_1 debe ser la velocidad final de "1". Entonces se debe estudiar un proceso semejante al anterior pero donde (\vec{c}_1', \vec{c}_2') denotan las velocidades iniciales y (\vec{c}_1, \vec{c}_2) las velocidades finales. Esto se consigue haciendo la siguiente transformación sobre la evolución microscópica de lleva produce el choque $\vec{c}_1 + \vec{c}_2 \rightarrow \vec{c}_1' + \vec{c}_2'$. Se hace una inversión temporal y además una inversión de coordenadas con respecto al punto \vec{r} del choque. El efecto neto es que las velocidades quedan con el mismo signo, pero aquellas que eran iniciales ahora son finales y vice versa. En base a este nuevo proceso se puede volver a hacer el mismo razonamiento de antes y se llega a (2.1.10) pero donde las velocidades tienen primas, es decir, el número esperado de choques con partículas que inicialmente tienen velocidades en torno a (\vec{c}_1', \vec{c}_2') es

$$f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) f(\vec{r}, \vec{c}_2', t) g' b' db' d\varepsilon d^3 c_1' d^3 c_2' d^3 r dt \quad (2.1.12)$$

Pero ya se vió que $g' = g$. Además el momento angular inicial es $b g$ y el final es $b' g'$, por lo que $b' = b$. El teorema de Liouville dice que durante una evolución hamiltoniana el volumen del espacio de fase permanece invariante, es decir,

$$g' b' db' d\varepsilon d^3 c_1' d^3 c_2' d^3 r dt = g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt \quad (2.1.13)$$

Cancelando los factores comunes se obtiene que

$$d^3 c_1' d^3 c_2' = d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (2.1.14)$$

y entonces (2.1.12) se puede escribir

$$f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) f(\vec{r}, \vec{c}_2', t) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt \quad (2.1.15)$$

y la tasa T^+ se obtiene integrando con respecto a \vec{c}_2 , b y ε

$$T^+(\vec{r}, \vec{c}_1, t) = \int f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) f(\vec{r}, \vec{c}_2', t) g b db d\varepsilon d^3 c_2 \quad (2.1.16)$$

En lo sucesivo, dado un choque regido por leyes hamiltonianas, se denominará *choque inverso* a aquel que se obtiene después de hacer una inversión temporal seguida de una inversión espacial.

2.1.4. La ecuación de Boltzmann

De todo lo anterior se desprende la ecuación de Boltzmann

$$\mathcal{D}f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) = \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) g b db d\varepsilon d^3 c_2 \quad (2.1.17)$$

donde

$$\begin{aligned} f_1 &= f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) & f_1' &= f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) \\ f_2 &= f(\vec{r}, \vec{c}_2, t) & f_2' &= f(\vec{r}, \vec{c}_2', t) \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

A menudo el lado derecho en (2.1.17) se abreviará como $J[ff]$

$$J[ff] \equiv \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) g b db d\varepsilon d^3 c_2 \quad (2.1.19)$$

En mecánica clásica existe una relación entre el parámetro de impacto b , el ángulo χ de desviación (el ángulo entre \vec{g} y \vec{g}') y la sección eficaz diferencial

$$\frac{d\sigma(g, \chi)}{d\Omega} = -\frac{b}{\sin \chi} \frac{db}{d\chi} \quad (2.1.20)$$

por lo cual la ecuación de Boltzmann se escribe

$$\mathcal{D}f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) = \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) g \frac{d\sigma(g, \chi)}{d\Omega} d^2 \Omega d^3 c_2 \quad (2.1.21)$$

donde $d^2 \Omega = \sin \chi d\chi d\varepsilon$.

En el caso de mezclas, cada f_A satisface una ecuación de Boltzmann,

$$\mathcal{D}_A f(\vec{r}, \vec{c}_A, t) = \sum_B \int (f_A' f_B' - f_A f_B) g b db d\varepsilon d^3 c_B \quad (2.1.22)$$

donde

$$f_A = f_A(\vec{r}, \vec{c}_A, t) \quad f_A' = f_A(\vec{r}, \vec{c}_A', t) \quad (2.1.23)$$

$$f_B = f_B(\vec{r}, \vec{c}_B, t) \quad f_B' = f_B(\vec{r}, \vec{c}_B', t)$$

En este caso se debe usar una relación como (2.1.20) pero con secciones eficaces diferenciales $d\sigma_{AB}/d\Omega$.

2.2. Simetría del operador de colisión e invariantes aditivos

El operador de colisiones que aparece en el lado derecho de la ecuación de Boltzmann, $J[fh]$ tiene una propiedad que es satisfecha aun cuando a J se le da como argumento dos funciones diferentes (como es en el caso de mezclas)

$$\int \varphi(c_1) J[fh] d^3 c_1 = \frac{1}{4} \int (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi'_1 - \varphi'_2) \times (f'_1 h'_2 - f_1 h_2) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (2.2.1)$$

La importancia de esta expresión proviene del papel especial que juegan los *invariantes aditivos* en el choque de dos partículas. Se llama invariantes aditivos a aquellas cantidades φ_a acarreadas por cada una de las partículas 'a' que participan en un choque y que representan una cantidad que se conserva aditivamente:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi'_1 + \varphi'_2 \quad (2.2.2)$$

Para estas cantidades $\int \varphi(c_1) J[fh] d^3 c_1$ se anula.

En lo sucesivo se supondrá que: masa, momento lineal y energía son los invariantes aditivos independientes en la dinámica microscópica. Es decir, cualquier otro invariante aditivo puede ser expresado como combinación lineal de éstos.

Demostrar (2.2.1) es sencillo. El lado izquierdo con el que se parte es

$$\int \varphi_1 (f'_1 h'_2 - f_1 h_2) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (2.2.3)$$

Pero existe equivalencia entre un choque y su inverso, por lo que es igual a la integral donde cantidades con prima y sin ella se intercambian,

$$\int \varphi'_1 (f_1 h_2 - f'_1 h'_2) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (2.2.4)$$

Entonces la integral original es equivalente a la semisuma de ambas

$$\int \varphi(c_1) J[fh] d^3 c_1 = \frac{1}{2} \int (\varphi_1 - \varphi'_1) \times (f'_1 h'_2 - f_1 h_2) g b db d\varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (2.2.5)$$

Pero como los índices 1 y 2 son variables de integración que juegan el mismo papel, esta expresión es igual a otra donde se hace el intercambio de los nombres de estos dos índices, obteniéndose finalmente (2.2.1).

2.3. El teorema H de Boltzmann

Teniendo un gas de N partículas dividimos el espacio de fase Υ en celdas de volumen Δ rotuladas con un índice k . Supongamos que la celda k tiene N_k partículas (*número de ocupación*). Esperamos que $N_k \approx f(\vec{r}_k, \vec{c}_k, t) \Delta$.

Otra forma de mirar al sistema es razonando en el espacio Υ donde el estado de todo el gas está dado por un solo punto en Υ . El conjunto de estados que tienen los mismos números de ocupación (N_1, N_2, \dots) ocupan un cierto volumen γ en Υ . Sin entrar en detalles técnicos se aceptará que la probabilidad de encontrar al sistema con un conjunto particular de números de ocupación es proporcional al volumen γ .

Si el sistema es movido continuamente por estados cercanos de tal manera que cada partícula quede dentro de su mismo volumen Δ que ocupaba inicialmente, entonces en Υ el sistema se mueve dentro de un volumen $\gamma_0 = \Delta^N$.

Pero además las partículas que pertenecen a distintos trozos Δ de γ_0 pueden ser intercambiadas. Si se intercambian uno o más pares el sistema en Υ queda representado por un punto que está fuera de este γ_0 y al variar en torno a este nuevo punto vuelve a cubrirse un volumen de magnitud $\gamma_0 = \Delta^N$. Se puede razonar que se logra $N!/(N_1!N_2!\dots)$ volúmenes γ_0 diferentes por este procedimiento. Entonces la probabilidad (el volumen total de Υ) asociado a (N_1, N_2, \dots) es proporcional a

$$P_N = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} \gamma_0 \quad (2.3.1)$$

y por tanto

$$\begin{aligned} \ln P_N &= \ln N! + N \ln \Delta - \sum_k \ln N_k! \\ &\approx N \ln N - N + N \ln \Delta \\ &\quad - \sum_k N_k \ln N_k + \sum_k N_k \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

y puesto que $\sum_k N_k = N$ entonces

$$\ln P_N \approx - \sum_k N_k \ln \frac{N_k}{N \Delta} \quad (2.3.3)$$

Puesto que $N_k/\Delta \rightarrow f$ se desprende que

$$\ln P_N = - \int f \ln \frac{f}{N} d^3 r d^3 c \quad (2.3.4)$$

Entonces, a cada estado f se le puede asignar un número real H ,

$$H[f] = \frac{1}{V} \int f \ln(\alpha f) d^3 r d^3 c \quad (2.3.5)$$

que mide el negativo de la probabilidad de tal estado (V es el volumen del sistema). A H se la llama la *función H de Boltzmann* (realmente es un funcional). Se ha puesto α en lugar de $\frac{1}{N}$ porque se verá que no depende de este coeficiente y es más cómodo tomar $\alpha = 1$.

Se verá que H representa una generalización del concepto de entropía de sistemas en equilibrio y da una forma de ver, usando la ecuación de Boltzmann, cómo un sistema se acerca al equilibrio cuando no está muy lejos de él. Consideremos un sistema homogéneo (f no depende de \vec{r}) sobre el cual no actúan fuerzas \vec{F} . La ecuación de Boltzmann se reduce a $\frac{\partial f}{\partial t} = J[ff]$ y (2.3.5) se puede escribir habiendo ya integrado sobre las coordenadas,

$$H[f] = \int f_1 \ln(\alpha f_1) d^3 c_1 \quad (2.3.6)$$

cuya derivada temporal, es

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int J[ff] (1 + \ln(\alpha f_1)) d^3 c_1 \\ &= -\frac{1}{4} \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\ln f'_1 f'_2 - \ln f_1 f_2) \\ &\quad \times g b d b d \epsilon d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned}$$

En el último paso se hizo uso de (2.2.1) y se observa que α ha desaparecido. Se observa que el integrando tiene la forma $(x-y)(\ln x - \ln y)$ que es positivo salvo cuando $x = y$. Esto implica que H disminuye salvo que sea constante.

Para un sistema que consta de una mezcla descrita por distribuciones f_A independientes de \vec{r} y sin fuerzas externas se define

$$H = \sum_B \int f_B \ln f_B d^3 c_B \quad (2.3.7)$$

Las ecuaciones de Boltzmann que ellas obedecen son

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_A}{\partial t} &= \sum_B \int (f'_A f'_B - f_A f_B) g b d b d \epsilon d^3 c_B \\ &= \sum_B J[f_A f_B] \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_A \int (\ln f_A + 1) \frac{\partial f_A}{\partial t} d^3 c_A \\ &= \sum_{A,B} \int (\ln f_A + 1) J[f_A f_B] d^3 c_A \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{A,B} \int (\ln f'_A + \ln f'_B - \ln f_A - \ln f_B) \\ &\quad \times (f'_A f'_B - f_A f_B) g b d b d \epsilon d^3 c_B d^3 c_A \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{A,B} \int (\ln f'_A f'_B - \ln f_A f_B) \\ &\quad \times (f'_A f'_B - f_A f_B) g b d b d \epsilon d^3 c_B d^3 c_A \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

En el integrando nuevamente se puede ver un factor de la forma $(x-y)(\ln x - \ln y)$ que es siempre positivo salvo cuando $x = y$ en que se anula. Por tanto

$$\frac{dH}{dt} < 0 \quad (2.3.10)$$

salvo que $f_A f_B = f'_A f'_B$ para todo par A, B . Se puede afirmar que H no aumenta y por tanto disminuye indefinidamente ($H \rightarrow -\infty$) o bien converge $H \rightarrow H_{\min}$.

Supongamos que H tiende a $-\infty$. En tal caso tiene que haber al menos una integral $\int f \ln f d^3 c$ que diverge. Tal divergencia tiene que provenir del límite $c \rightarrow \infty$ de la integral de tal modo que en él $f \rightarrow 0$ y $\ln f \rightarrow -\infty$. Pero como las energías son siempre finitas se debe tener que $\int c^2 f d^3 c$ converge, lo cual exige que $f \rightarrow 0$ en infinito más rápido que c^{-2} . Y como $f \ln f \rightarrow -\infty$ en ese límite, se requiere que $\ln f \rightarrow -\infty$ más rápido que $-c^2$. Pero esto último implica que $f \rightarrow 0$ en infinito más rápido que $\exp[-c^2]$ lo que hace que $\int f \ln f d^3 c$ converja, lo que contradice lo que se supuso al comienzo. Por tanto H disminuye y converge a un mínimo H_0 .

Cuando $dH/dt = 0$ se cumple que

$$f_A f_B = f'_A f'_B \quad (2.3.11)$$

esto es

$$\ln f_A + \ln f_B = \ln f'_A + \ln f'_B \quad (2.3.12)$$

y por tanto $\ln f_A$ es un invariante aditivo. Pero como ya se sabe cuáles son los invariantes aditivos solo queda concluir que $\ln f_A$ puede ser escrito como combinación lineal de ellos,

$$\ln f_A = m_A \alpha_A^{(1)} + m_A \vec{c}_A \cdot \vec{\alpha}_A^{(2)} + \frac{1}{2} m_A c_A^2 \alpha_A^{(3)} \quad (2.3.13)$$

Los coeficientes α son independientes de (\vec{r}, t) ya que el sistema es uniforme y está en régimen. Pero de (2.3.12) y (2.3.13) para el caso en que solo los $\alpha^{(2)}$ son no nulos se obtiene

$$m_A (\vec{c}_A - \vec{c}_A') \cdot \vec{\alpha}_A^{(2)} + m_B (\vec{c}_B - \vec{c}_B') \cdot \vec{\alpha}_B^{(2)} = 0 \quad (2.3.14)$$

que implica conservación de momentum solo si los $\vec{\alpha}_A^{(2)}$ no dependen del índice A . Lo mismo puede decirse de los otros α 's.

Finalmente al exigir que la normalización sea la correcta se obtiene la distribución de Maxwell

$$f_A(\vec{c}_A) = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m_A c_A^2 / 2k_B T} \quad (2.3.15)$$

En más de una ocasión en el futuro se afirmará que la única solución de la ecuación

$$J[f, f] = 0 \quad \implies f = f_M \quad (2.3.16)$$

es la distribución de Maxwell f_M definida con funciones arbitrarias $n(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ y $T(\vec{r}, t)$. La razón es la siguiente. Si $J[f, f] = 0$ entonces $\mathcal{D}f = 0$, es decir, se está en equilibrio y entonces $dH/dt = 0$. Y acabamos de demostrar que la solución asociada a $dH/dt = 0$ es precisamente la distribución de Maxwell.

2.4. Leyes de balance: sistemas diluidos

Se deducirá, a partir de la ecuación de Boltzmann, las leyes macroscópicas de conservación o balance asociadas a masa, momentum lineal y energía.

Para comenzar se multiplica la ecuación de Boltzmann (2.1.17) por una cantidad $\varphi(\vec{r}, \vec{c})$ y se integra sobre \vec{c} . El lado izquierdo tiene tres términos que trabajamos separadamente,

$$\begin{aligned} \int \varphi \partial_t f d^3c &= \partial_t \int \varphi f d^3c - \int f \partial_t \varphi d^3c \\ &= \partial_t (n \langle \varphi \rangle) - n \langle \partial_t \varphi \rangle \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

$$\begin{aligned} \int \varphi \vec{c} \cdot \nabla_r f d^3c &= \int [\nabla \cdot (\vec{c} \varphi f) - f \nabla \cdot (\vec{c} \varphi)] d^3c \\ &= \nabla_r \cdot (n \langle \vec{c} \varphi \rangle) - n \langle \vec{c} \cdot \nabla \varphi \rangle \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

$$\begin{aligned} \int \varphi \vec{F} \cdot \nabla_c f d^3c &= \int [\nabla_c \cdot (\varphi \vec{F} f) - f \nabla_c \cdot (\varphi \vec{F})] d^3c \\ &= -n \vec{F} \cdot \langle \nabla_c \varphi \rangle \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

La suma de estas contribuciones del lado izquierdo debe ser igual a la integral que surge del término colisional de la derecha. Pero si se cumple (2.2.1) y φ es una cantidad que se conserva aditivamente en los choques, entonces la contribución del lado derecho es nula y podemos escribir,

$$\begin{aligned} \partial_t (n \langle \varphi \rangle) - n \langle \partial_t \varphi \rangle + \nabla_r \cdot (n \langle \varphi \vec{c} \rangle) \\ - n \langle \vec{c} \cdot \nabla \varphi \rangle - n \vec{F} \cdot \langle \nabla_c \varphi \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Si φ no depende explícitamente del tiempo (pero $\langle \varphi \rangle$ sí depende del tiempo) ni de las coordenadas, de estos cinco términos desaparecen el segundo y el cuarto quedando

$$\partial_t (n \langle \varphi \rangle) + \nabla_r \cdot (n \langle \varphi \vec{c} \rangle) - n \vec{F} \cdot \langle \nabla_c \varphi \rangle = 0 \quad (2.4.5)$$

EL CASO $\varphi = m$. En este caso la expresión anterior se reduce a

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.4.6)$$

donde $\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t)$ y que es equivalente a

$$\partial_t n + \nabla \cdot (n \vec{v}) = 0 \quad (2.4.7)$$

o incluso

$$\boxed{\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \vec{v}} \quad (2.4.8)$$

donde definimos de una vez para siempre

$$\boxed{\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla} \quad (2.4.9)$$

BALANCE DE MOMENTUM. Al hacer el reemplazo $\varphi = mc_k$ en (2.4.5) se obtiene

$$\partial_t (\rho v_k) + \nabla \cdot (\rho \langle c_k \vec{c} \rangle) - \rho F_k = 0 \quad (2.4.10)$$

Interesa tomar en cuenta la descomposición (1.1.7): $\vec{c} = \vec{v} + \vec{C}$ y como

$$\langle c_k c_j \rangle = v_k v_j + \langle C_k C_j \rangle \quad (2.4.11)$$

y, tal como en (1.2.3), definiendo

$$(\mathbf{P}_K)_{kj} = \rho \langle C_k C_j \rangle \quad (2.4.12)$$

se obtiene que

$$\partial_t(\rho\vec{v}) + \nabla \cdot (\mathbf{P}_K + \rho\vec{v}\vec{v}) = \rho\vec{F} \quad (2.4.13)$$

que también se puede escribir como

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho\vec{F} - \nabla \cdot \mathbf{P}_K \quad (2.4.14)$$

◇ ¿Qué se obtiene al utilizar $\varphi = m\vec{C}$?

BALANCE DE ENERGÍA. Esta vez se reemplaza $\varphi = \frac{1}{2}mC^2$ y se hace uso de las definiciones

$$\begin{aligned} u_K &= \frac{1}{2\rho} m \langle C^2 \rangle \\ \vec{q}_K &= \frac{1}{2\rho} m \langle C^2 \vec{C} \rangle \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

entonces con cuidado, prolijidad y algo de paciencia se obtiene que

$$\rho \partial_t u_K + \rho\vec{v} \cdot \nabla u_K + \nabla \cdot \vec{q}_K + \mathbf{P}_K : \nabla\vec{v} = 0 \quad (2.4.16)$$

que también tiene la forma

$$\rho \frac{Du_K}{Dt} = -(\nabla \cdot \vec{q}_K + \mathbf{P}_K : \nabla\vec{v}) \quad (2.4.17)$$

Las tres ecuaciones, (2.4.8), (2.4.14) y (2.4.17) tienen la forma de las ecuaciones que rigen la dinámica de fluidos para las incógnitas: ρ , \vec{v} y u_K . Pero se debe tener presente que en estas ecuaciones (a) los únicos flujos que intervienen son los cinemáticos (\mathbf{P}_K y \vec{q}_K), solo aparece la energía cinética u_K y además (b) no se ha dado forma alguna para los flujos. Por lo dicho hasta ahora, para conocer los flujos es necesario conocer la función distribución, es decir, debe resolverse la ecuación de Boltzmann misma. Se tiene hidrodinámica cuando las ecuaciones de balance son cerradas con expresiones adicionales para \mathbf{P}_K y \vec{q}_K en términos de ρ , \vec{v} y u_K tales como

la ley de Newton para flujo viscoso y de Fourier para el transporte de calor. Además es necesario entregar una ecuación de estado.

Debido a que en la deducción de estas leyes de balance el término colisional de la ecuación de Boltzmann no intervino los flujos que aparecen son puramente cinéticos. Estas leyes contienen información debida al choque entre las partículas tan solo porque los flujos cinemáticos se deben calcular con una solución f de la ecuación de Boltzmann.

EJERCICIO : La distribución de equilibrio $f_{eq} \sim \exp[-mC^2/2T]$ (unidades tales que $k_B = 1$) es ligeramente distorsionada si el sistema está algo fuera del equilibrio. Suponga que la distribución fuerza del equilibrio de un gas muy poco denso (límite de Boltzmann-Grad) puede escribirse aproximadamente como una expresión lineal en los momentos superiores de la distribución: la parte sin traza y simétrica del tensor de presiones, p_{ij} y el flujo de calor, \vec{q} , como sigue

$$f_{neq} = \left(1 + (\alpha C^2 - \gamma) \vec{C} \cdot \vec{q} + \delta p_{ij} C_i C_j\right) f_{eq} \quad (2.4.18)$$

de modo que $\langle A \rangle = (1/n) \int A f_{neq} d^3c$. Arriba se debe usar que $\mathbf{P}_{ij} = nT \delta_{ij} + p_{ij}$.

a) Exija que f_{neq} tenga la normalización correcta y que se obtenga en forma autoconsistente los momentos n , \vec{v} , T , p_{ij} y q_i . Determine así las constantes α , δ y γ .

b) Aceptando las propiedades de simetría del operador de colisión J de la ecuación de Boltzmann se puede volver a obtener las leyes de balance usando $\varphi = m$, $\varphi = m\vec{C}$, $\varphi = \frac{1}{2}mC^2$. Hágalo sin olvidar que J no interviene en este caso.

c) Ahora tome $\varphi = m(C_i C_j - \frac{1}{3}C^2 \delta_{ij})$ y obtenga una ecuación de balance para p_{ij} y usando $\varphi = \frac{m}{2}C^2 C_i$ obtenga una ecuación de balance para \vec{q} . Esta vez J importa. (Esta parte es bastante difícil)

Capítulo 3

De la Ecuación de Liouville a la Jerarquía BBGKY

La ecuación de Liouville describe un sistema de N partículas por medio de una función distribución que toma en cuenta todos los grados de libertad del sistema. Esta ecuación es exacta.

3.11. La ecuación de Liouville

En esta sección se hablará de una función distribución $F^{(N)}$ en el espacio de fase Υ de todos los grados de libertad. Para un sistema de N partículas sin estructura ni grados de libertad interno este espacio es de dimensión $6N$ (o más en general $2dN$) y es $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. Se designará $\Gamma = (z_1, \dots, z_N)$ un punto cualquiera de Υ .¹

Si se tiene una agregado de sistemas semejantes, $F^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma$ es la probabilidad de presencia asignada al punto Γ de Υ en el instante t , es decir, la fracción de puntos del agregado que en el instante t están en torno a Γ es $\frac{\delta N}{N} = F^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma$. Naturalmente que

$$\int F^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma = 1 \quad (3.11.1)$$

Si se considera el número de sistemas dentro de un volumen arbitrario γ de Υ , el número de sistemas en γ cambia en un intervalo dt tan solo porque algunos cruzan la superficie $\partial\gamma$, es decir, $F^{(N)}$ debe satisfacer

¹En estas notas siempre se supondrá que las partículas tienen tan solo los tres grados de libertad traslacionales. La extensión a otros casos es directa.

una ley de continuidad,

$$\frac{\partial F^{(N)}}{\partial t} + \nabla_{\Gamma} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.11.2)$$

donde \vec{J} es el flujo $\dot{\Gamma} F^{(N)}$ de modo que la ley de continuidad anterior se puede escribir,

$$\frac{\partial F^{(N)}}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma} F^{(N)} + F^{(N)} \nabla_{\Gamma} \cdot \dot{\Gamma} = 0 \quad (3.11.3)$$

Puesto que los dos primeros términos definen la derivada total de $F^{(N)}$ con respecto al tiempo, se obtiene la *ecuación de Liouville*

$$\frac{dF^{(N)}}{dt} = -\Lambda F^{(N)} \quad (3.11.4)$$

donde

$$\Lambda \equiv \nabla_{\Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \quad (3.11.5)$$

Si el sistema en estudio es hamiltoniano

$$\begin{aligned} \Lambda &= \sum_{a=1}^N (\nabla_{r_a} \cdot \dot{\vec{r}}_a + \nabla_{p_a} \cdot \dot{\vec{p}}_a) \\ &= \sum_{a=1}^N (\nabla_{r_a} \cdot \nabla_{p_a} H + \nabla_{p_a} \cdot (-\nabla_{r_a} H)) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.11.6)$$

Entonces para sistemas hamiltonianos

$$\frac{dF^{(N)}}{dt} = 0 \quad \text{sistemas hamiltonianos} \quad (3.11.7)$$

La solución formal de la ecuación de Liouville se obtiene reescribiendo (3.11.3) en la forma

$$\frac{\partial F^{(N)}}{\partial t} = -\mathcal{L}F^{(N)}$$

$$\mathcal{L} \equiv \dot{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma} + \nabla_{\Gamma} \cdot \dot{\Gamma} \quad (3.11.8)$$

porque entonces, suponiendo que el Liouvilliano \mathcal{L} es independiente del tiempo

$$F^{(N)}(\Gamma, t) = e^{-t\mathcal{L}} F^{(N)}(\Gamma, 0) \quad (3.11.9)$$

En el caso hamiltoniano la ecuación (3.11.3) toma la forma

$$\boxed{\frac{\partial F^{(N)}}{\partial t} = \{H, F^{(N)}\}} \quad (3.11.10)$$

donde el paréntesis de Poisson es

$$\{A, B\} \equiv \sum_a (\nabla_{r_a} A \cdot \nabla_{p_a} B - \nabla_{p_a} A \cdot \nabla_{r_a} B) \quad (3.11.11)$$

Si se tiene una cantidad ϕ que depende de las variables de una sola partícula $z = (\vec{r}, \vec{p})$, se demostrará que $\int \{\phi, F^{(N)}\} dz = 0$. Comencemos con

$$\int \nabla_r \phi \cdot \nabla_p F^{(N)} dz =$$

$$\int \nabla_r \cdot (\phi \nabla_p F^{(N)}) dz - \int \phi \nabla_r \cdot (\nabla_p F^{(N)}) dz$$

El primer término de la derecha, visto como una integral en d^3r es la integral de volumen de una divergencia y por tanto es equivalente a la integral de superficie de $\phi \cdot \nabla_p F^{(N)}$, que para nuestros efectos se anula (involucra distribuciones). En el último término se puede intercambiar el orden de derivación y volver a integrar por partes. Vuelve a tenerse la integral de una divergencia $\nabla_p \cdot (\phi \cdot \nabla_r F^{(N)})$ (y por tanto se anula) y otro término, de lo cual se concluye que

$$\int \nabla_r \phi \cdot \nabla_p F^{(N)} dz = \int \nabla_p \phi \cdot \nabla_r F^{(N)} dz \quad (3.11.12)$$

es decir

$$\int \{\phi(z), F^{(N)}\} dz = 0 \quad (3.11.13)$$

Similarmente se puede demostrar (¡EJERCICIO!) que

$$\int \{\phi_{ab}, F^{(N)}\} dz_a dz_b = 0 \quad (3.11.14)$$

donde $\phi_{ab} = \phi(z_a, z_b)$.

* * *

En lo que sigue se ayudará a comprender la relación entre la variación del volumen de espacio de fase

$$d^{3N}\Gamma(t) \quad (3.11.15)$$

y la cantidad Λ definida en (3.11.5).

Este elemento de volumen cambia según lo que dicten las ecuaciones de movimiento

$$\dot{\Gamma}_\alpha = F_\alpha(\Gamma(t), t) \quad (3.11.16)$$

La solución de ellas un pequeño tiempo τ después del tiempo t en que se define las condiciones iniciales es

$$\vec{\Gamma}(t + \tau) = \vec{\Gamma}(t) + \tau \vec{F}(t) + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (3.11.17)$$

donde en 3D, $\alpha = 1, \dots, 3N$. Se usa la notación

$$\vec{F}(t) \equiv \vec{F}(\vec{\Gamma}(t), t) \quad (3.11.18)$$

Los elementos de volumen $d^{3N}\Gamma$ evaluados en t y en $t + \tau$ se conectan por un jacobiano $\mathcal{J}(t, t + \tau)$ que se define en la forma estándar, como el módulo de la matriz de las derivadas de las variables del espacio de fase a tiempo $t + \tau$ con respecto a estas mismas variables en el tiempo t , las que se calculan fácilmente de (3.11.17)

$$\mathcal{J}(t, t + \tau) = \left\| \frac{\partial \Gamma_\alpha(t + \tau)}{\partial \Gamma_\beta(t)} \right\|$$

$$= \left\| \delta_{ab} + \tau \frac{\partial F_a(t)}{\partial \Gamma_b(t)} \right\| \quad (3.11.19)$$

Calculando \mathcal{J} a primer orden en τ se ve que

$$\mathcal{J}(t, t + \tau) = 1 + \tau \nabla_{\vec{\Gamma}(t)} \cdot \vec{F}(t) + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (3.11.20)$$

pero de (3.11.5) y (3.11.16) esta expresión se puede escribir

$$\mathcal{J}(t, t + \tau) = 1 + \tau \Lambda(t) + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (3.11.21)$$

esto es,

$$\Lambda(t) = \left(\frac{\partial \mathcal{J}(t, t + \tau)}{\partial \tau} \right)_{\tau=0} \quad (3.11.22)$$

Equivalentemente

$$\mathcal{J}(t, t + \tau) = \exp \left[\int_t^{t+\tau} \Lambda(t') dt' \right] \quad (3.11.23)$$

y esta vez τ tiene cualquier valor finito.

Así resulta que $\Lambda = 0$ es condición necesaria y suficiente para que la evolución conserve el elemento de volumen del espacio de fase.

3.12. Promedios y distribuciones parciales

El promedio de cualquier cantidad $A(\Gamma, t)$ se calcula como

$$\langle\langle A \rangle\rangle(t) = \int A(\Gamma, t) F^{(N)} d\Gamma \quad (3.12.1)$$

Se define las distribuciones parciales

$$F^{(n)}(z_1, \dots, z_n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int F^{(N)}(z_1 \dots z_N, t) dz_{n+1} \dots dz_N \quad (3.12.2)$$

En particular $F^{(n=N)} = F^{(N)}$. La normalización consistente para estas funciones es

$$\int F^{(n)}(z_1 \dots z_n, t) dz_1 \dots dz_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (3.12.3)$$

y su significado es $F^{(n)} dz_1 \dots dz_n$ es la probabilidad de encontrar a un conjunto (cualquiera) de n partículas del sistema en el elemento $dz_1 \dots dz_n$ en el instante t sin importar dónde esté el resto de las partículas.

Motivación: Si $F^{(N)} dz_1 \dots dz_N$ es la probabilidad de encontrar al sistema de N partículas en el elemento de volumen $dz_1 \dots dz_N$ del espacio de fase del sistema de N partículas (dimensión $6N$), entonces la probabilidad de encontrar $N-1$ de ellas en un elemento de volumen infinitesimal de dimensión $6(N-1)$ es $F^{(N-1)} dz_1 \dots dz_{N-1} = N \int F^{(N)} dz_N$; la probabilidad de encontrar a $(N-2)$ de las partículas en un volumen infinitesimal de dimensión $6(N-2)$ es $F^{(N-2)} dz_1 \dots dz_{N-2} = \frac{N(N-1)}{2} \int F^{(N)} dz_{N-1} dz_N$, etc.

Para calcular el promedio (3.12.1) de una cantidad del tipo $\Phi = \sum_a \varphi(z_a)$ (por ejemplo $\sum_a \frac{p_a^2}{2m}$) se procede a calcular

$$\begin{aligned} \langle\langle \Phi \rangle\rangle(t) &= \int \sum_{a=1}^N \varphi_a F^{(N)} dz_1 \dots dz_N \\ &= N \int \varphi(z_1) F^{(N)} dz_1 \dots dz_N \\ &= \int \varphi(z_1) F^{(1)}(z_1, t) dz_1 \end{aligned} \quad (3.12.4)$$

En el futuro será bastante más común trabajar en el espacio de los $y_a = (\vec{r}_a, \vec{c}_a)$ que en el espacio de los z_a . Se define entonces las distribuciones $f^{(n)}$ tal que

$$F^{(n)} dz_1 \dots dz_n = f^{(n)} dy_1 \dots dy_n \quad (3.12.5)$$

Puesto que la normalización definida arriba implica $\int F^{(1)}(z_1) dz_1 = N$ entonces

$$\int f^{(1)}(\vec{r}, \vec{c}, t) d^3c = n(\vec{r}, t) \quad (3.12.6)$$

y por tanto $f^{(1)}$ se identifica con la distribución f definida en §1.1.

Si se debe promediar una cantidad que depende de dos variable, tipo $\Phi = \sum_{a<b} \varphi(z_a, z_b)$ (e.g., la energía potencial del sistema) entonces

$$\begin{aligned} \langle\langle \Phi \rangle\rangle(t) &= \int \sum_{a<b} \varphi_{ab} F^{(N)} dz_1 \dots dz_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \varphi(z_1, z_2) F^{(N)} dz_1 \dots dz_N \\ &= \frac{1}{2} \int \varphi(z_1, z_2) F^{(2)}(z_1, z_2) dz_1 dz_2 \end{aligned} \quad (3.12.7)$$

3.13. La jerarquía BBGKY

Consideremos la ecuación de Liouville para el caso hamiltoniano (3.11.10) y apliquemos sobre ella el operador $(N!/(N-n)!) \int dz_{n+1} \dots dz_N$. El primer término arroja $\frac{\partial F^{(n)}}{\partial t}$. Para trabajar el segundo término conviene separar al hamiltoniano H_N en dos partes, la parte que es suma de operadores de una sola partícula y la parte que es suma de operadores que involucran a dos partículas:

$$H_N = \sum_{a=1}^N \varphi_a + \sum_{a<b} \varphi_{ab} \quad (3.13.1)$$

Los φ_{ab} son los potenciales de interacción entre las partículas del sistema y se supondrá que solo dependen de las coordenadas, mientras que φ_a comprende tanto la energía cinética como la energía potencial debida a campos externos que actúan sobre cada partícula. El lado derecho de (3.11.10) es de la forma

$$\sum_{a=1}^N \left\{ \varphi_a, F^{(N)} \right\} + \sum_{a<b} \left\{ \varphi_{ab}, F^{(N)} \right\} \quad (3.13.2)$$

Al aplicar el operador integral sobre el primer término se ve (gracias a (3.11.13)) que los términos con $a \geq n+1$ se anulan y la contribución que se obtiene de aquí es

$$\frac{N!}{(N-n)!} \sum_{a=1}^n \int \left\{ \varphi_a, F^{(N)} \right\} dz_{n+1} \dots dz_N = \sum_{a=1}^n \left\{ \varphi_a, F^{(n)} \right\} \quad (3.13.3)$$

La contribución del término con ϕ_{ab} nuevamente es nula si $a \geq n+1$ y $b \geq n+1$ (debido a (3.11.14)). Solo sobreviven dos tipos de términos, aquellos en que $a, b \leq n$ y aquellos en que solo el índice a está en este rango (recordar que $a < b$),

$$\frac{N!}{(N-n)!} \sum_{a < b}^n \int \left\{ \phi_{ab}, F^{(N)} \right\} dz_{n+1} \dots dz_N + \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{a=1}^n \sum_{b=n+1}^N \int \left\{ \phi_{ab}, F^{(N)} \right\} dz_{n+1} \dots dz_N$$

De éstos el primer término se reduce a

$$\sum_{a < b}^n \left\{ \phi_{ab}, F^{(n)} \right\} \quad (3.13.4)$$

Para simplificar la segunda contribución se observa que todos los sumandos en b producen la misma integral, por lo que se obtiene $N-n$ veces una integral en que aparece $\varphi_{a,n+1}$, pero ahora se puede integrar todas las variables $z_{n+2} \dots z_N$ y se llega a

$$\sum_{a=1}^n \int \left\{ \varphi_{a,n+1}, F^{(n+1)} \right\} dz_{n+1} \quad (3.13.5)$$

Juntándolo todo se llega al conjunto de ecuaciones para los $F^{(n)}$ conocida como la jerarquía BBGKY

$$\frac{\partial F^{(n)}}{\partial t} = \left\{ H_n, F^{(n)} \right\} + \sum_{a=1}^n \int \left\{ \varphi_{a,n+1}, F^{(n+1)} \right\} dz_{n+1} \quad (3.13.6)$$

pero

$$\begin{aligned} \left\{ H_n, F^{(n)} \right\} &= \sum_{a=1}^n \left(\nabla_{r_a} H_n \cdot \nabla_{p_a} F^{(n)} - \nabla_{p_a} H_n \cdot \nabla_{r_a} F^{(n)} \right) \\ &= - \sum_a \left(\vec{F}_a \cdot \nabla_{c_a} F^{(n)} + \vec{c}_a \cdot \nabla_{r_a} \right) F^{(n)} \end{aligned} \quad (3.13.7)$$

donde \vec{F}_a es la fuerza total por unidad de masa que actúa sobre a en el sistema de n partículas. Esta fuerza involucra tanto fuerzas externas como fuerzas entre partículas.

En el término integral de (3.13.6) aparece el paréntesis de Poisson $\left\{ \varphi_{a,n+1}, F^{(n+1)} \right\}$ que es una

suma de términos con derivadas, (3.11.11), pero como $\phi_{a,n+1}$ tiene solo dos argumentos hay pocos sumandos y como los argumentos de $\phi_{a,n+1}$ son tan solo coordenadas hay tan solo dos términos: $\nabla_{r_a} \phi_{a,n+1} \cdot \nabla_{p_a} F^{(n+1)}$ y $\nabla_{r_{n+a}} \phi_{a,n+1} \cdot \nabla_{p_{n+1}} F^{(n+1)}$. Se puede ver que el segundo da contribución nula al hacer por partes la integral con respecto a \vec{p}_{n+1} . Queda entonces

$$\sum_{a=1}^n \int \nabla_{r_a} \phi_{a,n+1} \cdot \nabla_{p_a} F^{(n+1)} dz_{n+1} \quad (3.13.8)$$

El primer factor en esta integral es la fuerza entre las partículas a y $n+1$, y no depende de fuerza externa alguna. A las fuerzas interpartícula por unidad de masa se las denotará $\vec{\mathcal{F}}_{ab}$,

$$\vec{\mathcal{F}}_{a,b} \equiv -\frac{1}{m} \nabla_{r_a} \phi_{a,b} \quad (3.13.9)$$

Con todo lo anterior las ecuaciones de la jerarquía BBGKY se pueden escribir

$$\begin{aligned} \partial_t F^{(n)} + \sum_{a=1}^n \left(\vec{c}_a \cdot \nabla_{r_a} + \vec{F}_a \cdot \nabla_{c_a} \right) F^{(n)} &= \\ - \sum_{a=1}^n \int \vec{\mathcal{F}}_{a,n+1} \cdot \nabla_{c_a} F^{(n+1)} dz_{n+1} & \quad (3.13.10) \end{aligned}$$

o equivalentemente

$$\begin{aligned} \partial_t f^{(n)} + \sum_{a=1}^n \left(\vec{c}_a \cdot \nabla_{r_a} + \vec{F}_a \cdot \nabla_{c_a} \right) f^{(n)} &= \\ - \sum_{a=1}^n \int \vec{\mathcal{F}}_{a,n+1} \cdot \nabla_{c_a} f^{(n+1)} dy_{n+1} & \quad (3.13.11) \end{aligned}$$

Este es un sistema de ecuaciones para las N distribuciones $f^{(n)}$, o jerarquía de BBGKY, describe tan fielmente toda la dinámica del sistema como la ecuación de Liouville misma. Mientras \vec{F}_a es la suma de todas las fuerzas (internas y externas) sobre a de parte del sistema de n partículas, $\vec{\mathcal{F}}_{a,n+1}$ agrega el resto de las fuerzas que actúan sobre a .

En particular para $n=1$ se obtiene una generalización de la ecuación de Boltzmann donde el término colisional de la derecha ahora contiene a la función $f^{(2)}$,

$$\begin{aligned} \partial_t f^{(1)} + \left(\vec{c}_1 \cdot \nabla_{r_1} + \vec{F}_1 \cdot \nabla_{c_1} \right) f^{(1)} &= \\ = - \int \vec{\mathcal{F}}_{12} \cdot \nabla_{c_1} f^{(2)}(y_1, y_2, t) dy_2 & \quad (3.13.12) \end{aligned}$$

y \vec{F}_1 representa tan solo la *fuerza externa* total sobre '1'.

3.14. Leyes de balance

En un sección §2.4 se obtuvo leyes de balance para sistemas diluidos. Ahora se va a generalizar esas leyes directamente a partir de las ecuaciones de la jerarquía de BBGKY sin hacer aproximaciones. Esto significa que las leyes de balance que se va a obtener son válidas para todo sistema de N partículas sin importar si se trata de un gas, un líquido o un sólido.

Se requerirá de algunas definiciones nuevas. Una función de correlaciones de pares

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \equiv \int f^{(2)}(y_1, y_2, t) d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (3.14.1)$$

y un promedio local de la energía potencial (por unidad de masa) de a pares

$$u_\phi(\vec{r}_1, t) = \frac{1}{2\rho} \int \phi_{12} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) d^3 r_2 \quad (3.14.2)$$

Toda la deducción surgirá a partir de las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY, la primera

$$\left(\partial_t + \vec{c}_1 \cdot \nabla_{r_1} + \vec{F}_1 \cdot \nabla_{c_1} \right) f^{(1)}(y_1, t) - \int \vec{\mathcal{F}}_{12} \cdot \nabla_{c_1} f^{(2)}(y_1, y_2, t) dy_2 \quad (3.14.3)$$

y la segunda

$$\begin{aligned} & \left(\partial_t + \vec{c}_1 \cdot \nabla_{r_1} + \vec{F}_1 \cdot \nabla_{c_1} \right. \\ & \left. + \vec{c}_2 \cdot \nabla_{r_2} + \vec{F}_2 \cdot \nabla_{c_2} \right) f^{(2)}(y_1, y_2, t) \\ & = - \int \left(\vec{\mathcal{F}}_{1,3} \cdot \nabla_{c_1} + \vec{\mathcal{F}}_{2,3} \cdot \nabla_{c_2} \right) f^{(3)}(y_1, y_2, y_3, t) dy_3 \end{aligned} \quad (3.14.4)$$

CONSERVACIÓN DE LA MASA. Al integrar (3.14.3) con respecto a \vec{c}_1 se puede aplicar el teorema de Gauss al lado derecho convirtiéndolo en un término de superficie (con $|\vec{c}_1| \rightarrow \infty$ que se anula. Por tanto se deduce, tal como antes, (2.4.8),

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \vec{v} \quad (3.14.5)$$

BALANCE DE MOMENTUM Esta vez se multiplica (3.14.3) por mc_{1k} y se integra sobre \vec{c}_1 . El lado izquierdo da lo que ya se obtuvo antes:

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} - \rho \vec{F} + \nabla \cdot \mathbf{P}_K \quad (3.14.6)$$

Debe trabajarse el lado derecho,

$$der = - \int \vec{\mathcal{F}}_{12} \cdot \left(\nabla_{c_1} f^{(2)} \right) mc_{1k} d^3 c_1 dy_2 \quad (3.14.7)$$

El operador $(\nabla_{c_1})_j$ en esta intergral puede utilizarse para integrar por partes dando dos términos: en el primero $(\nabla_{c_1})_j$ actúa sobre todo el integrando, que es una integral nula, y en el segundo actúa efectivamente solo sobre c_{1k} , lo que da δ_{jk}

$$\begin{aligned} der &= m \int \vec{\mathcal{F}}_{12} \left[f^{(2)} d^3 c_1 d^3 c_2 \right] d^3 r_2 \\ &= m \int \vec{\mathcal{F}}_{12} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) d^3 r_2 \end{aligned} \quad (3.14.8)$$

donde se ha usado (3.13.9)

Se supondrá que el potencial ϕ_{ab} es central, es decir,

$$m \vec{\mathcal{F}}_{12} = -\nabla_{r_1} \phi_{12} = -\frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi'_{12} = \hat{r}_{12} \phi'_{12} \quad (3.14.9)$$

donde \vec{r}_{12} se ha definido con la relación

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \vec{r}_{12} \quad (3.14.10)$$

y desde ahora y hasta el final de esta deducción se considerará que las *variables independientes* son \vec{r}_1 y \vec{r}_{12} . La relación anterior permite trivialmente hacer el reemplazo $d^2 r_2 = d^3 r_{12}$. Con todo esto se tiene ahora

$$\begin{aligned} der &= \int \hat{r}_{12} \phi'_{12} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + \vec{r}_{12}, t) d^3 r_{12} \\ &= \int \hat{r}_{12} \phi'_{12} n_2(\vec{r}_1 + \vec{r}_{12}, \vec{r}_1, t) d^3 r_{12} \end{aligned}$$

porque n_2 es simétrico en sus argumentos de posición. Si ahora se cambia $\vec{r}_{12} \rightarrow -\vec{r}_{12}$ hay un cambio global de signo aparte de que cambia uno de los argumentos en n_2

$$der = - \int \hat{r}_{12} \phi'_{12} n_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_{12}, \vec{r}_1, t) d^3 r_{12} \quad (3.14.11)$$

y así der se puede escribir como la semisuma de ambas expresiones

$$\begin{aligned} der &= \frac{1}{2} \int \hat{r}_{12} \phi'_{12} \left[n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + \vec{r}_{12}, t) \right. \\ & \left. - n_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_{12}, \vec{r}_1, t) \right] d^3 r_{12} \end{aligned} \quad (3.14.12)$$

Pero el corchete de la expresión anterior se puede escribir

$$[\dots] = \int_0^1 \frac{d}{d\mu} n_2(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, t) d\mu \quad (3.14.13)$$

Para dar el próximo paso es necesario observar lo siguiente:

• Si por estas líneas denotamos \vec{A}_1 y \vec{A}_2 los dos argumentos de n_2 , $\vec{A}_1 = \vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}$ y $\vec{A}_2 = \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}$ entonces

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{d\mu} &= \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial \vec{A}_\alpha}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial \vec{A}_\alpha} \\ &= \vec{r}_{12} \cdot \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial n_2}{\partial \vec{A}_\alpha} \end{aligned}$$

• y por otro lado

$$\frac{\partial n_2}{\partial \vec{r}_1} = \sum_{\alpha} \frac{\partial \vec{A}_\alpha}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial \vec{A}_\alpha}$$

y en ambos sumandos, $\alpha = 1, 2$, el primer factor es la matriz **1**, y por tanto,

$$\frac{\partial n_2}{\partial \vec{r}_1} = \sum_{\alpha} \frac{\partial n_2}{\partial \vec{A}_\alpha}$$

lo que permite ver que

$$\frac{dn_2}{d\mu} = \vec{r}_{12} \cdot \nabla_{r_1} n_2 \quad (3.14.14)$$

En resumen, puesto que las variables independientes son \vec{r}_1 y \vec{r}_{12} entonces la acción de $\vec{r}_{12} \cdot \nabla_{r_1}$ sobre $n_2(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, t)$ es idéntica a la acción de $d/d\mu$ y (3.14.13) también se puede escribir

$$[\dots] = \int_0^1 \vec{r}_{12} \cdot \nabla_{r_1} n_2(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, t) d\mu \quad (3.14.15)$$

y de aquí

$$\begin{aligned} der &= \nabla_{r_1} \cdot \frac{1}{2} \int \vec{r}_{12} \hat{r}_{12} \phi'_{12} \times \\ &\int n_2(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, t) d\mu d^3 r_{12} \end{aligned} \quad (3.14.16)$$

que es un vector escrito en la forma de la divergencia de un tensor que se denotará \mathbf{P}_ϕ y así se ha obtenido

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{F} - \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (3.14.17)$$

donde

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_K + \mathbf{P}_\phi \quad (3.14.18)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_\phi &= -\frac{1}{2} \int \vec{r}_{12} \hat{r}_{12} \phi'_{12} \int \\ &n_2(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, t) d\mu d^3 r_{12} \end{aligned} \quad (3.14.19)$$

El flujo de momentum tiene dos contribuciones. La contribución cinética \mathbf{P}_K se debe al momentum que acarrean las partículas porque se trasladan. En un gas este flujo de momentum domina, en cambio en un sólido su contribución es mínima. La otra contribución, \mathbf{P}_ϕ se debe al momentum que se propaga debido a la interacción (choques) entre las partículas. Como puede verse, depende del potencial de interacción y de la densidad de pares.

BALANCE DE ENERGÍA. En el caso del balance de energía se deberá considerar tanto la energía cinética u_K como la energía potencial u_ϕ . Comencemos multiplicando (3.14.3) por $\frac{1}{2}mC_1^2$ e integrando sobre \vec{c}_1 . El lado izquierdo es igual a lo que ya se obtuvo en el caso diluido

$$\rho \frac{Du_K}{Dt} + \nabla \cdot \vec{q}_K + \mathbf{P}_K : \nabla \vec{v} \quad (3.14.20)$$

El lado derecho es

$$-\frac{1}{2} \int \hat{r}_{12} \phi'_{12} \cdot \left(\nabla_{c_1} f^{(2)}(y_1, y_2, t) \right) C_1^2 dy_2 d^3 c_1 \quad (3.14.21)$$

Al integrar por partes el término que es divergencia de todo se anula y sobrevive el término en que aparece $\nabla_{c_1} C_1^2$ por lo cual el actual lado derecho deviene

$$der = \int d^3 r_2 \hat{r}_{12} \phi'_{12} \cdot \vec{C}_1 f^{(2)}(y_1, y_2, t) d^3 c_2 d^3 c_1 \quad (3.14.22)$$

* * *

A esta ecuación se le debe agregar una para $\rho Du_\phi/Dt$. Con este fin se multiplica (3.14.4) por $\frac{1}{2}\phi_{12}$ y se integra con respecto a $\vec{c}_1, \vec{r}_2, \vec{c}_2$. El término del lado derecho se anula puesto que es equivalente a la integral de volumen de una divergencia. Al lado izquierdo hay seis términos que se analizan de a uno.

El primer término es

$$\begin{aligned} &\partial_t \int d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \frac{1}{2} \phi_{12} f^{(2)} \\ &= \partial_t (\rho u_\phi) \\ &= -\nabla_1 \cdot (\rho \vec{v} u_\phi) + \rho \vec{v} \cdot \nabla_1 u_\phi + \rho \partial_t u_\phi \\ &= -\nabla_1 \cdot (\rho \vec{v} u_\phi) + \rho \frac{Du_\phi}{Dt} \end{aligned} \quad (3.14.23)$$

El segundo término:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \int d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \phi_{12} \vec{c}_1 \cdot \nabla_{r_1} f^{(2)} = \\
& \frac{1}{2} \int d^3 c_1 d^3 c_2 \int d^3 r_2 \left[\nabla_{r_1} \cdot \left(\vec{c}_1 \phi_{12} f^{(2)} \right) \right. \\
& \left. - f^{(2)} \nabla_{r_1} \cdot \left(\vec{c}_1 \phi_{12} \right) \right] \\
& = \nabla \cdot \frac{1}{2} \int \left(\vec{v} + \vec{C}_1 \right) \phi_{12} f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \left(\vec{C}_1 + \vec{v} \right) \cdot \left(\nabla_{r_1} \phi_{12} \right) f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2
\end{aligned} \tag{3.14.24}$$

El cuarto término tiene un análisis semejante sólo que ahora la derivada espacial es respecto a una variable sobre la cual se está integrando. Al integrar por partes el primer término (divergencia de todo) es nula y solo sobrevive

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \int d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \phi_{12} \vec{c}_2 \cdot \nabla_{r_2} f^{(2)} \\
& = -\frac{1}{2} \int d^3 c_1 d^3 c_2 \int d^3 r_2 f^{(2)} \nabla_{r_2} \cdot \left(\vec{c}_2 \phi_{12} \right) \\
& = \frac{1}{2} \int d^3 c_1 d^3 c_2 f^{(2)} \left(\vec{v} + \vec{C}_2 \right) \cdot \nabla_{r_1} \phi_{12}
\end{aligned} \tag{3.14.25}$$

Sumando los resultados de (3.14.24) y (3.14.25) se cancelan dos términos que contienen a \vec{v} pero sobrevive el primer término con \vec{v} en (3.14.24) y es $\frac{1}{2} \nabla_{r_1} \cdot \int \vec{v} \phi_{12} n_2 d^3 r_2$ que se puede simplificar a $\nabla_{r_1} \cdot (\rho \vec{v} u_\phi)$. Este término va a cancelarse con un término igual que se obtuvo en (3.14.23). La suma de las dos últimas contribuciones entonces es

$$\begin{aligned}
& \nabla_{r_1} \cdot (\rho \vec{v} u_\phi) \\
& - \frac{1}{2} \int \left(\vec{C}_1 - \vec{C}_2 \right) \cdot \nabla_{r_1} \phi_{12} f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \\
& + \frac{1}{2} \nabla_{r_1} \int \vec{C}_1 \phi_{12} f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2
\end{aligned} \tag{3.14.26}$$

Los términos en que aparecen \vec{F}_1 y \vec{F}_2 se anulan porque son equivalentes a integrales de divergencias en velocidad de todo el integrando. Aquí es esencial suponer que las fuerzas no dependen de las velocidades.

Finalmente se obtiene

$$\begin{aligned}
\rho \frac{Du_\phi}{Dt} & = -\nabla_{r_1} \cdot \frac{1}{2} \int \vec{C}_1 \phi_{12} f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \left(\nabla_{r_1} \phi_{12} \right) \cdot \left(\vec{C}_1 - \vec{C}_2 \right) f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2
\end{aligned} \tag{3.14.27}$$

Se debe recordar de (3.14.9) que $\nabla_{r_1} \phi_{12} = -\hat{r}_{12} \phi'_{12}$.

Debe sumarse ahora esta expresión con (3.14.20) para obtener la ecuación de balance de energía total.

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q}_K - \mathbf{P}_K : \nabla \vec{v} - \nabla_{r_1} \cdot \vec{q}_{\phi 1} \tag{3.14.28}$$

$$\frac{1}{2} \int \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2$$

donde se ha usado (3.14.9) y $\vec{q}_{\phi 1}$ es

$$\vec{q}_{\phi 1} = \frac{1}{2} \int \phi_{12} \vec{C}_1 f^{(2)} d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \tag{3.14.29}$$

Esta expresión es claramente interpretable como un flujo de energía potencial. Depende de la función $f^{(2)}$ porque la energía potencial se refiere a *dos* partículas interactuando.

Para analizar el último término nuevamente se eliminará la variable \vec{r}_2 en favor de \vec{r}_{12} y así esta última y \vec{r}_1 serán las variables espaciales independientes. El elemento de integración desde ahora será $dY \equiv d^3 r_{12} d^3 c_1 d^3 c_2$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \int \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) f^{(2)} \left(\vec{r}_1, \vec{c}_1, \vec{r}_1 + \vec{r}_{12}, c_2; t \right) dY \\
& = \frac{1}{2} \int \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) f^{(2)} \left(\vec{r}_1 + \vec{r}_{12}, \vec{c}_1, \vec{r}_1, c_2; t \right) dY \\
& = -\frac{1}{2} \int \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) f^{(2)} \left(\vec{r}_1 - \vec{r}_{12}, \vec{c}_1, \vec{r}_1, c_2; t \right) dY \\
& = \frac{1}{4} \int dY \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) \\
& \quad \times \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \mu} f^{(2)} \left(\vec{r}_1 - (1-\mu)\vec{r}_{12}, \vec{c}_1, \vec{r}_1 + \mu\vec{r}_{12}, c_2; t \right) d\mu \\
& = \frac{1}{4} \int dY \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) \vec{r}_{12} \cdot \nabla_{r_1} \int_0^1 f^{(2)} d\mu \\
& = -\nabla_{r_1} \cdot \vec{q}_{\phi 2} \\
& \quad - \frac{1}{4} \int dY d\mu f^{(2)} \phi'_{12} \left(\hat{r}_{12} \right)_i \underbrace{\left(\nabla_{r_{1j}} \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) \right)_i}_{-2(\nabla_{r_1 v_i})_j} \left(\vec{r}_{12} \right)_j
\end{aligned}$$

para dar el último paso se ha integrado por partes definiendo

$$\vec{q}_{\phi 2} = -\frac{1}{4} \int \phi'_{12} \hat{r}_{12} \cdot \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) \vec{r}_{12} \int f^{(2)} d\mu d^3 r_2 d^3 c_1 d^3 c_2 \tag{3.14.30}$$

y también se ha usado que $\vec{c}_1 + \vec{c}_2 - 2\vec{v} = \vec{C}_1 + \vec{C}_2$, que los \vec{c}_a son independientes de los \vec{r}_a y que por tanto $\nabla_r \cdot (\vec{c}_1 + \vec{c}_2) = 0$ lo que implica que $\nabla_{r_1} \left(\vec{C}_1 + \vec{C}_2 \right) = -2\nabla \vec{v}$.

En el término final de arriba se puede integrar sobre las velocidades obteniendo un factor n_2 lo que da a este término completo la forma

$$\mathbf{P}_\phi : \nabla \vec{v} \quad (3.14.31)$$

donde \mathbf{P}_ϕ es aquel ya definido en (3.14.19).

Al juntar todo se obtiene que la ecuación de balance de energía es

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -(\nabla \cdot \vec{q} + P : \nabla \vec{v}) \quad (3.14.32)$$

El calor tiene tres formas de propagarse. La propagación cinética la describe \vec{q}_K , la propagación por choques la describe $\vec{q}_{\phi 2}$ y la propagación de energía potencial la describe $\vec{q}_{\phi 1}$.

Es interesante observar que las leyes exactas de balance que aquí se ha obtenido tienen la misma forma que las que se obtuvo en forma aproximada para el caso diluido en la §2.4. Estas ecuaciones dan, por ejemplo, una forma genérica para la hidrodinámica, pero no constituyen un sistema cerrado para las incógnitas: $\rho(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ y $u(\vec{r}, t)$ porque los flujos P y \vec{q} no se conocen. Además se desea sustituir a la incógnita u por una variable macroscópicamente observable, normalmente la temperatura $T(\vec{r}, t)$.

Una primera forma de abordar este problema consiste en regresar al caso diluido y buscar formas de resolver en forma aproximada la ecuación de Boltzmann.

3.15. Dedución de la ecuación de Boltzmann a partir de la jerarquía BBGKY

3.15.1. Dedución de Grad

Durante la deducción se necesitará dos expresiones del teorema de Gauss. El primero se refiere a la integral fuera de una esfera de radio Δ (hasta infinito) que es igual (signo menos) a la integral sobre la superficie de tal esfera,

$$\int_{\|\vec{r}-\vec{r}'\|>\Delta} \nabla_{r'} \cdot \vec{A}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = - \oint_{\|\vec{r}-\vec{r}'\|=\Delta} \vec{A}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot d\vec{S}' \quad (3.15.1)$$

2

y el segundo considera la acción de n operador de derivación que importa la definición de la superficie que limita al volumen sobre el cual se está integrando,

$$\begin{aligned} \nabla_r \cdot \int_{\|\vec{r}-\vec{r}'\|>\Delta} \vec{A}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = \\ \int_{\|\vec{r}-\vec{r}'\|>\Delta} \nabla_r \cdot \vec{A}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' \\ - \oint_{\|\vec{r}-\vec{r}'\|=\Delta} \vec{A}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot d\vec{S}' \end{aligned} \quad (3.15.2)$$

La deducción que sigue utiliza distribuciones *truncadas*. Se define la distribución $f_\Delta^{(1)}(z_1)$ que describe a la partícula '1én $z_1 = \vec{r}_1, \vec{c}_1$ y las demás partículas en cualquier ubicación *fuera de la esfera de radio Δ alrededor de \vec{r}_1 ,*

$$f_\Delta^{(1)}(z_1) = \int_D f^{(N)}(z_1..z_N) dz_2..dz_N \quad (3.15.3)$$

donde

$$D = \{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\| > \Delta, \dots, \|\vec{r}_1 - \vec{r}_N\| > \Delta\}$$

y también se define $D_k = \{\vec{r}_k \text{ tal que } \|\vec{r}_1 - \vec{r}_k\| > \Delta\}$. Se ve que $D = D_2 \times D_3 \times \dots \times D_N$. Hay que subrayar que el borde de D es la unión de todas las superficies ∂D_k .

Se tomará la versión $n = N$ de (3.13.11) como la ecuación de Liouville para integrarla sobre el dominio D recordando que al tomar $n = N$ el lado derecho es nulo. El primer término da sencillamente

$$\frac{\partial f_\Delta^{(1)}}{\partial t}$$

El segundo término es

3.15.2. Dedución de ...

En esta sección² se deducirá la ecuación de Boltzmann a partir de las ecuaciones de la jerarquía BBGKY (3.13.6). Como estas ecuaciones son exactas, y la ecuación de Boltzmann es una aproximación, esta deducción permite identificar en forma más clara y rigurosa las partes donde se introducen las distintas aproximaciones.

Las dos grandes diferencias entre la ecuación de Boltzmann y la jerarquía es que la primera es válida sólo a bajas densidades y altas temperaturas,

Diseñada por R. Soto

y es irreversible temporalmente. Además la ecuación de Boltzmann es cerrada en $f^{(1)}(\vec{r}, \vec{v})$. Luego habrá que encontrar una relación entre $f^{(2)}$ y $f^{(1)}$ (ver (3.14.3)) que sea válida a densidades bajas y además habrá que introducir irreversibilidad en la ecuación.

Ecuación BBGKY para $F^{(1)}$

Utilizaremos una notación levemente más general que en las secciones anteriores. Denotaremos por $F^{(N,N)}$ la función distribución de N partículas en un sistema de N partículas, y por $F^{(n,N)}$ la función distribución de n partículas en un sistema de N partículas (las funciones definidas en (3.12.2)). Por ejemplo, $F^{(1,N)}$ tiene información reducida de un sistema grande, pero $F^{(1,1)}$ tiene la solución completa de la ecuación de Liouville para un sistema de una sola partícula.

La ecuación para $F^{(1,N)}$ obtenida de la jerarquía se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \nabla_r + \vec{F} \cdot \nabla_p \right) F^{(1,N)}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = \int dz_2 \left\{ \phi(z_1, z_2), F^{(2,N)}(z_1, z_2, t) \right\} \quad (3.15.4)$$

donde $\phi(z_1, z_2)$ es el potencial de interacción y $\{, \}$ es el paréntesis de Poisson.

Relación funcional entre $F^{(2,N)}$ y $F^{(1,N)}$

Lo primero que hay que hacer para poder obtener la ecuación de Boltzmann, es encontrar una forma de escribir la función distribución de dos partículas en función de la de una sola y así cerrar la ecuación (3.15.4).

Para llevar a cabo esto, se definen las funciones de correlación como combinaciones de las funciones distribución:

$$\begin{aligned} U_1 &\equiv V^{-1} F^{(1,1)} \\ U_2 &\equiv V^{-2} \left(F^{(2,2)} - F^{(1,1)} F^{(1,1)} \right) \\ U_s &\equiv V^{-s} \sum_{\text{particiones}} (-1)^{k-1} (k-1)! \prod_{\text{grupos}} F^{(k,\ell)} \end{aligned} \quad (3.15.5)$$

donde la suma es sobre todas las posibles particiones de s partículas en k grupos, y ℓ es el número de partículas de un grupo. Estas funciones U valen cero si las distribuciones son descorrelacionadas.

El tiempo se ha omitido como argumento ya que todas las funciones están evaluadas en t . Se incluirá el tiempo solo cuando alguna función se evalúe en otro instante.

Es posible invertir las expresiones anteriores para despejar $F^{(N,N)}$ en función de funciones U_s . En efecto,

$$\begin{aligned} F^{(N,N)}(z_1, \dots, z_N) &= V^{-1} U_1(z_1) F^{(N-1, N-1)}(z_2, \dots, z_N) \\ &\quad + V^{-2} \sum_{2 \neq 1} U_2(z_1, z_2) F^{(N-2, N-2)}(z_3, \dots, z_N) \\ &\quad + V^{-3} \sum_{2,3 \neq 1} U_3(z_1, z_2, z_3) F^{(N-3, N-3)}(z_4, \dots, z_N) + \dots \end{aligned}$$

si la expresión anterior es integrada en todas las coordenadas salvo la de la primera partícula, y usando la normalización (3.12.3), se obtiene

$$F^{(1,N)}(z_1) = \frac{N}{V} U_1(z_1) + \frac{N(N-1)}{V^2} \int dz_2 U_2(z_1, z_2) + \dots \quad (3.15.6)$$

Esta forma para $F^{(1,N)}(z_1)$, que es una serie en potencias de la densidad, se puede interpretar como que la función distribución de una partícula en un sistema grande. $F^{(1,N)}(z_1)$ viene dada por una suma de la función de correlación de un sistema de una, dos, etc. partículas, es decir, el problema de un sistema grande se reduce a considerar sistemas chicos cada vez más grandes. Una propiedad importante es que, como la función a integrar es una función de correlación, esta integral no es del orden del volumen del sistema sino del volumen donde la partícula 2 está efectivamente correlacionada a la 1. Este volumen suele ser, salvo para fenómenos críticos o fases sólidas, del orden del volumen atómico. Luego el segundo término es $\mathcal{O}(n\rho_V)$, donde ρ_V es la fracción de volumen ocupado. En un gas esta fracción es muy pequeña y por tanto los siguientes términos de la serie son cada vez más pequeños.

La expresión (3.15.5) también se puede invertir para despejar $F^{(N,N)}$ de otra forma, esta vez aislando a las partículas 1 y 2:

$$\begin{aligned} F^{(N,N)}(z_1, \dots, z_N) &= \left(\begin{aligned} &V^{-2} U_2(z_1, z_2) F^{(N-2, N-2)}(z_3, \dots, z_N) \\ &+ V^{-3} \sum_{3 \neq 1,2} U_3(z_1, z_2, z_3) F^{(N-3, N-3)}(z_4, \dots, z_N) + \dots \end{aligned} \right) \\ &\quad + U_1(z_1) \left[V^{-2} U_1(z_2) F^{(N-2, N-2)}(z_3, \dots, z_N) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +V^{-3} \sum_{3 \neq 1,2} U_2(z_2, z_3) F^{(N-3, N-3)}(z_4, \dots, z_N) + \dots \\
& + \sum_{3 \neq 1,2} U_2(z_1, z_3) \left[V^{-3} U_1(z_2) F^{(N-3, N-3)}(z_4, z_N) \right. \\
& \left. + V^{-4} \sum_{4 \neq 1,2,3} U_2(z_2, z_4) F^{(N-4, N-4)}(z_5, \dots, z_N) + \dots \right] + \dots
\end{aligned}$$

integrando la expresión anterior en todas las coordenadas salvo las de la primera y segunda partícula, se obtiene

$$\begin{aligned}
F^{(2, N)}(z_1, z_2) &= \frac{N(N-1)}{V^2} \left(U_2(z_1, z_2) \right. \\
& \left. + U_1(z_1)U_1(z_2) \right) + \frac{N(N-1)(N-2)}{V^3} (\dots) + \dots \quad (3.15.7)
\end{aligned}$$

Nuevamente se obtiene que la función distribución de dos partículas se puede expresar en términos de la función distribución de sistemas de una, dos, etc. partículas.

En el límite termodinámico (3.15.6), (3.15.7) se escriben:

$$\begin{aligned}
F^{(1, N)}(z_1) &= nU_1(z_1) + n^2 \int U_2(z_1, z_2) dz_2 + \dots \\
&= nV^{-1} F^{(1, 1)}(z_1) + n^2 \dots \\
F^{(2, N)}(z_1, z_2) &= n^2 (U_2(z_1, z_2) + U_1(z_1)U_1(z_2)) + \dots \\
&= n^2 V^{-2} F^{(2, 2)}(z_1, z_2) + \dots \quad (3.15.8)
\end{aligned}$$

En el límite de densidades bajas, basta con quedarse con el primer término de cada expresión.

Una vez introducido el límite de bajas densidades, hay que incluir la dinámica para obtener la relación funcional entre $F^{(2, N)}$ y $F^{(1, N)}$.

Definimos el operador de evolución temporal de un sistema aislado de s partículas como

$$T_t^{(s)} = e^{\mathcal{L}_s t} \quad (3.15.9)$$

donde \mathcal{L}_s es el operador Liouvilliano de s partículas definido por: $\mathcal{L}_s = -\{H_s, \cdot\}$. Con este operador, la función distribución de un sistema de s partículas evoluciona de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
F^{(s, s)}(z_1, \dots, z_s, t) &= T_{-t}^{(s)} F^{(s, s)}(z_1, \dots, z_s, 0) \\
&= F^{(s, s)}(T_{-t}^{(s)} z_1, \dots, T_{-t}^{(s)} z_s, 0)
\end{aligned}$$

Definimos la correlación inicial de un sistema de s partículas $a_s(z_1, \dots, z_s)$ de la siguiente forma

$$F^{(s, s)}(z_1, \dots, z_s, 0) = a_s(z_1, \dots, z_s) \prod_i F^{(1, 1)}(z_i, 0) \quad (3.15.10)$$

es decir, $a_s()$ vale uno si la distribución inicial del sistema es descorrelacionada. Usando la definición del operador de evolución temporal, se puede escribir

$$F^{(s, s)}(z_1, \dots, z_s, t) = C_t^{(s)} \prod_i F^{(1, 1)}(z_i, t) \quad (3.15.11)$$

con

$$C_t^{(s)} = T_{-t}^{(s)} a_s(z_1, \dots, z_s) \prod_i T_t^{(1)}(z_i) \quad (3.15.12)$$

Estas dos expresiones se pueden interpretar de la siguiente forma: para obtener la distribución en un instante t , se toma una distribución descorrelacionada y se retrocede en el tiempo a $t = 0$, luego se correlaciona multiplicando por $a_s()$ y nuevamente se avanza en el tiempo. Toda esta acción es llevada a cabo por el operador $C_t^{(s)}$.

Tomando (3.15.8) y (3.15.11) se tiene:

$$\begin{aligned}
F^{(2, N)} &= n^2 (U_2 + U_1 U_1) \\
&= n^2 V^{-2} F^{(2, 2)} \\
&= n^2 V^{-2} C_t^{(2)} F^{(1, 1)} F^{(1, 1)}
\end{aligned}$$

$$F^{(2, N)} = C_t^{(2)} F^{(1, N)} F^{(1, N)} \quad (3.15.13)$$

con lo que se llega al resultado buscado, esto es, expresar funcionalmente la distribución de dos partículas en términos de la de una partícula. Para llegar a este resultado sólo se ha usado que la fracción de volumen ocupado sea mucho menor que uno y que el alcance de las correlaciones sea del orden del radio atómico.

Para llegar a la ecuación de Boltzmann falta aún introducir la irreversibilidad. Para eso estudiaremos la forma del término colisional.

El operador de colisión

El término colisional que se obtiene guardando el primer orden en densidad del desarrollo anterior es:

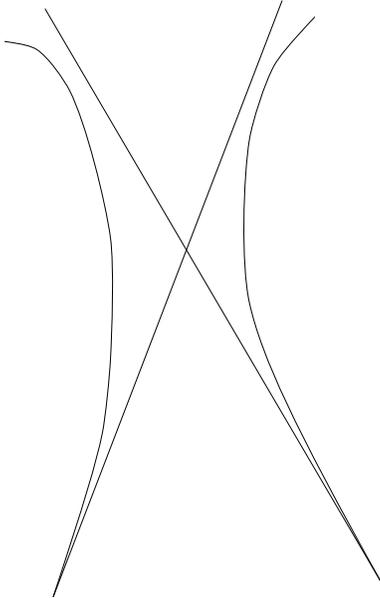
$$J[F] = \int dz_2 \left\{ \phi(z_1, z_2), C_t^{(2)} F^{(1, N)}(z_1) F^{(1, N)}(z_2) \right\} \quad (3.15.14)$$

Este término tiene una diferencia sustancial con el de Boltzmann ya que es no-Markoviano. En efecto, el operador de evolución-correlación $C_t^{(2)}$ depende de la correlación en $t = 0$ y, por tanto, no depende sólo del estado en t .

La correlación inicial se puede eliminar, suponiendo que la evolución *más probable* del sistema es irreversible, y que esta irreversibilidad hace decaer las correlaciones que puede haber habido entre partículas en el estado inicial. Escogemos $t = 0$ después que las correlaciones hayan decaído por lo que $a_2(z_1, z_2) = 1$. Esto implica que la ecuación de Boltzmann no puede ser válida muy al inicio de la evolución del sistema, sino una vez que las correlaciones que pueda haber habido en el estado inicial se hayan hecho despreciables. Luego, el operador $C_t^{(2)}$ se escribe:

$$C_t^{(2)} = T_{-t}^{(2)}(z_1, z_2) T_t^{(1)}(z_1) T_t^{(1)}(z_2) \quad (3.15.15)$$

Este operador actúa de la siguiente forma: retrocede al sistema un tiempo t sin interactuar (porque el retroceso se efectúa con un operador de evolución factorizado en dos operadores $T_t^{(1)}(z)$ de partículas libres), y luego avanza al sistema un tiempo t con interacción (ya que evolucionan con $T_{-t}^{(2)}$). Gráficamente se puede ver en la figura



Acción del operador $C_t^{(2)}$ en la trayectoria de las partículas. Con r_1 y r_2 se designa a las posiciones de las partículas antes de hacer actuar el operador y con R_1 y R_2 a las posiciones después de actuar.

Si el alcance del potencial es muy pequeño, entonces en la acción de $C_t^{(2)}$ las partículas se mueven libres salvo durante el tiempo de interacción t_{col} . Luego, se puede tomar $t \rightarrow \infty$ sin afectar la acción de este operador. Esto no es válido si se forman estados ligados o si existen colisiones de ángulos pequeños, porque en ese caso el tiempo de colisión es del orden del tiempo de vuelo.

Se verá después que la acción del término colisional es restar los estados antes y después del choque. Para que la contribución no sea nula, estos estados deben ser distintos y para que eso ocurra deben tener posibilidad de chocar. En tres dimensiones esto es factible sólo si las partículas están inicialmente en posiciones cercanas (donde el potencial sea apreciable), luego sólo contribuyen al término colisional los estados en que $r_{12} \approx \sigma$, donde σ es el alcance del potencial.

En este momento se han hecho todas las aproximaciones necesarias para obtener una ecuación de Boltzmann generalizada que sea cerrada en $F^{(1,N)}$, sin correlaciones y markoviana. Sin embargo para obtener la ecuación de Boltzmann es necesario reescribir el término colisional para poder identificar la sección eficaz.

Definimos R_i y P_i como las coordenadas y momenta de las partículas evolucionadas según $C_t^{(2)}$. Es decir,

$$R_i = C_t^{(2)} r_i$$

$$P_i = C_t^{(2)} p_i$$

$$C_t^{(2)} F^{(1,N)}(z_1, t) F^{(1,N)}(z_2, t) = F^{(1,N)}(R_1, P_1, t) F^{(1,N)}(R_2, P_2, t) \quad (3.15.16)$$

Como r_{12} debe ser del orden del alcance del potencial, las posiciones R_i están a una distancia (con respecto a r_1) del orden del alcance del potencial. Esto es así porque el operador $C_t^{(2)}$ retrocede y avanza a las partículas igual tiempo, y sólo se desvían las trayectorias cuando éstas están en la zona de interacción. Dado que se está suponiendo que el tamaño de las partículas es muy pequeño, se puede expandir en torno a la posición de la primera partícula

$$C_t^{(2)} F^{(1,N)}(z_1, t) F^{(1,N)}(z_2, t) = F^{(1,N)}(r_1, P_1, t) F^{(1,N)}(r_1, P_2, t) + \mathcal{O}(\nabla F^{(1,N)} \cdot \vec{r}_{21}) \quad (3.15.17)$$

si los gradientes en $F^{(1,N)}$ no son muy grandes (lo que equivale a gradientes pequeños en las cantidades macroscópicas), entonces nos podemos quedar sólo con el primer orden.

Para poder interpretar la acción de este operador se harán algunas operaciones sobre él. Primero veamos que $\{H_2, P_i\} = 0$, en efecto:

$$\begin{aligned} \{H_2, P_i\} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \{H_2, C_t^{(2)} p_i\} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \{H_2, T_{-t}^{(2)}(z_1, z_2) T_t^{(1)}(z_1) T_t^{(1)}(z_2) p_i\} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \{H_2, T_{-t}^{(2)}(z_1, z_2) p_i(-t)\} \end{aligned}$$

donde se usó la definición del operador $C_t^{(2)}$, y que la acción de los operadores de una partícula sobre p_i es retrocederla en el tiempo. Pero las fuerzas externas son débiles respecto a las fuerzas intermoleculares, y entonces se puede despreciar su acción, luego $p_i(-t) = p_i$.

Además el operador de evolución de dos partículas conmuta con el hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \{H_2, P_i\} &= \lim_{t \rightarrow \infty} T_{-t}^{(2)}(z_1, z_2) \{H_2, p_i\} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \pm T_{-t}^{(2)}(z_1, z_2) \phi'(r_{12}) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \pm \phi'(r_{12}(t)) \end{aligned}$$

donde se usó la definición del conmutador y se reemplazó la derivada respecto a r_i por una derivada respecto al argumento de ϕ (de ahí surge el \pm). Pero al evolucionar al sistema un tiempo t grande, la distancia relativa entre las partículas se hace muy grande por lo que la fuerza intermolecular se hace despreciable. En el límite $t \rightarrow \infty$ esta fuerza se anula con lo que se demuestra que $\{H_2, P_i\} = 0$.

Esta propiedad se puede entender geoméricamente si se identifica el conmutador del hamiltoniano con la derivada temporal de P_i . Se puede notar que, si t es grande, la derivada de $C_t^{(2)} p_i$ es cero porque retroceder y avanzar un poco más en la zona asintótica no modifica el resultado final.

Como el conmutador del hamiltoniano con P_i se anula, también se anula el conmutador con cualquier función de éstos, en particular con $F^{(1,N)}(P_1) \times F^{(1,N)}(P_2)$. Luego, descomponiendo el hamiltoniano en parte potencial y cinética, se obtiene

$$\begin{aligned} &\left\{ \phi(r_{12}), F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \right\} = \\ &- \left\{ \frac{P_1^2 + P_2^2}{2m}, F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \right\} \end{aligned}$$

$$= - \sum_i \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial r_i} F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \quad (3.15.18)$$

pero P_1 y P_2 dependen de r_1 y r_2 sólo a través de la coordenada relativa entre las dos partículas, luego:

$$\begin{aligned} &\left\{ \phi(r_{12}), F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \right\} = \\ &\frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{12}} F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \quad (3.15.19) \end{aligned}$$

al introducir esta expresión en el término colisional (3.15.14), se obtiene:

$$J[F] = \int \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{12}} F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) d^3 r_2 d^3 p_2 \quad (3.15.20)$$

Al escoger coordenadas cilíndricas para r_{12} con el eje z según $\vec{g} = (\vec{p}_2 - \vec{p}_1)/m$, se identifica que la coordenada radial corresponde al parámetro de impacto y el ángulo polar al ángulo azimutal. Luego, al integrar la coordenada z , se tiene:

$$J[F] = \int \left(F^{(1,N)}(P_1) F^{(1,N)}(P_2) \right) \Big|_{z=-\infty}^{z=\infty} g b db d\varepsilon d^3 p_2 \quad (3.15.21)$$

Los límites $z \rightarrow \pm\infty$ requieren una interpretación cuidadosa. En ambos casos las dos partículas están muy lejos, pero en el caso $z = -\infty$ la partícula que está adelante tiene una velocidad menor que la de abajo (recordemos que $z = r_{12} \cdot \vec{g}/g$) luego, al hacer actuar el operador $C(2)_t$, las partículas retroceden y se alejan más aún, por que al hacerlas avanzar nunca llegan a chocar, luego $P_i(t = -\infty) = p_i$. En el caso positivo, la partícula que está adelante tiene una velocidad mayor que la de abajo, y entonces, al retroceder se cruzan por lo que al volver a avanzar pueden interactuar entre ellas, luego el momentum evolucionado P_i corresponde al momentum después de la colisión, en la notación de Boltzmann $P_i(t = \infty) = p'_i$. Por tanto, el término colisional es:

$$J[F] = \int (F'_1 F'_2 - F_1 F_2) g b db d\varepsilon d^3 p_2 \quad (3.15.22)$$

por último cambiando de variable de momentum a velocidad, y usando la normalización (3.12.5) se obtiene la ecuación de Boltzmann:

$$\mathcal{D}f_1 = \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) g b db d\varepsilon d^3 c_2 \quad (3.15.23)$$

En resumen, las aproximaciones hechas fueron:

- Límite de muchas partículas.
- La fracción de volumen ocupada es pequeña.

-
- El alcance de las correlaciones es del orden del alcance del potencial, el cual es de corto alcance.
 - No existen estados ligados ni colisiones de ángulo pequeño.
 - La evolución más probable es irreversible con decaimiento de correlaciones que pudieran haber existido en el estado inicial.
 - Los gradientes espaciales de $F^{(1,N)}$ son pequeños en las escalas atómicas.
 - La acción de las fuerzas externas es despreciable en el tiempo de interacción.

Capítulo 4

Gases No Uniformes

4.16. El método de Chapman-Enskog

Para poder buscar en forma sistemática soluciones aproximadas de la ecuación de Boltzmann se recurrirá a un método perturbativo diseñado independientemente por Chapman y Enskog.

Nos ocuparemos de la clase de sistemas que están cerca del límite de Boltzmann-Grad y que tienen caminos medios ℓ mucho más cortos que cualquier escala macroscópica. En particular los gradientes de los campos hidrodinámicos (por ejemplo, densidad o temperatura), X , definen longitudes $L = X/|\nabla X|$. Gradientes muy pequeños hacen muy grandes estas longitudes. Para el régimen que nos interesa estas cantidades adimensionales

$$\begin{aligned} Kn &= \frac{\ell}{L} \\ &= \frac{\ell|\nabla X|}{X} \end{aligned} \quad (4.16.1)$$

son pequeñas. A cualquiera de estas cantidades se las llama *número de Knudsen*.

En estos casos las moléculas que componen el gas tienen oportunidad de chocar muchísimas veces antes de difundir hacia otras zonas del gas. La dinámica está dominada por un equilibrio termodinámico local. Equivalentemente se puede decir que éste régimen está caracterizado por una tasa ν grande de colisiones.

El método de Chapman-Enskog utiliza en forma ingeniosa una cantidad adimensional ε como parámetro pequeño para hacer expansiones perturbativas a partir de la ecuación de Boltzmann escrita

en la forma

$$\varepsilon \mathcal{D}f = J[f, f] \quad (4.16.2)$$

El orden más bajo se debe buscar precisamente resolviendo $J[f, f] = 0$. Se hace así explícito que se busca soluciones donde el término de la derecha es un orden de magnitud más importante que el de la izquierda. Puesto que $J[f, f] = 0$ arroja una distribución maxwelliana, este esquema establece a priori que la dinámica está dominada por un equilibrio termodinámico local. Recuérdese además que el lado izquierdo proviene del flujo libre y sin interacciones de las partículas, como fue comentado en §2.1.1. Este término izquierdo domina una evolución donde casi no hay choques (gases muy enrarecidos), que es lo opuesto al régimen que interesa en el método de Chapman-Enskog.

Para formalizar la motivación anterior conviene utilizar cantidades adimensionales. Se hace los reemplazos $f = n v_{\text{ter}}^{-3} \hat{f}$, $c_i = v_{\text{ter}} \hat{c}_i$ y la sección eficaz diferencial se reemplaza por σ^2 (σ es el tamaño lineal efectivo de las partículas). En lo anterior v_{ter} es la velocidad térmica. El lado izquierdo se escribe entonces en la forma $n v_{\text{ter}}^{-3} \mathcal{D} \hat{f}$ y el lado derecho, a partir de (2.1.21), queda como $(n^2 v_{\text{ter}}^{-6}) \sigma^2 v_{\text{ter}}^4 \hat{f}$. En resumen entonces que

$$\mathcal{D} \hat{f} = n v_{\text{ter}} \sigma^2 \hat{f} \quad (4.16.3)$$

pero $n \sigma^2 \sim \ell^{-1}$ y $\boxed{v_{\text{ter}}/\ell \sim \nu}$ (ver (1.3.6)) con lo que se llega a

$$\mathcal{D} \hat{f} = \nu \hat{f} \quad (4.16.4)$$

En el contexto del límite de Boltzmann-Grad ambos lados de esta ecuación son finitos. Para caminos medios cortos o, equivalentemente, frecuencias de choque grandes, el término \hat{f} de la derecha debe

“tender a cero” para conseguir igualar al lado izquierdo.

El caso opuesto, que será discutido mucho más adelante, es aquel en el que los caminos medios ℓ son enormes. En tales casos se habla de un *gas de Knudsen*.

* * *

Se define

$$\vec{\beta}(\vec{r}, t) = \int \vec{\Psi} f d^3c \quad (4.16.5)$$

donde $\vec{\Psi}$ tiene por componentes a los invariantes colisionales aditivos del caso. Más concretamente se define

$$\vec{\Psi} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{c} \\ \frac{1}{2} C^2 \end{pmatrix} \quad (4.16.6)$$

por lo que $\vec{\beta}$ es

$$\vec{\beta} = \begin{pmatrix} n \\ n\vec{v} \\ nu \end{pmatrix} \quad (4.16.7)$$

Se *postula* que el tiempo no aparece en forma explícita en la distribución f ni en $\partial_t \vec{\beta}$ sino que ingresa en el formalismo a través de $\vec{\beta}$ y los gradientes de $\vec{\beta}$ en forma semejante a lo que se tiene en (1.1.4). Esto es,

$$f(\vec{r}, \vec{c}, t) = f(\vec{r}, \vec{c}; \vec{\beta}, \nabla_r \vec{\beta}, \dots) \quad (4.16.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{\beta}(\vec{r}, t) = \vec{\Phi}(\vec{r}; \vec{\beta}, \nabla_r \vec{\beta}, \dots) \quad (4.16.9)$$

Teniendo claro lo que significa $\vec{\beta}$ y, con la experiencia de secciones anteriores, se puede adivinar que (4.16.9) jugará el papel de englobar las ecuaciones de balance. Esta ecuación implica que las derivadas temporales de los observables macroscópicos están totalmente determinados por los observables mismos, es decir, (4.16.9) va a definir ecuaciones hidrodinámicas cerradas. La meta será la evaluación de $\vec{\Phi}$.

Se expande formalmente en potencias del parámetro ε ,

$$f = f^{[0]} + \varepsilon f^{[1]} + \varepsilon^2 f^{[2]} + \dots \quad (4.16.10)$$

$$\vec{\Phi} = \vec{\Phi}^0 + \varepsilon \vec{\Phi}^1 + \varepsilon^2 \vec{\Phi}^2 + \dots \quad (4.16.11)$$

NOTA: en todo este capítulo $f^{[n]}$ denota correcciones sucesivas para obtener la función distribución

de una partícula y no debe ser confundida con los $f^{(n)}$.

Teniendo en cuenta (4.16.8) se aplica la regla de la cadena para calcular la derivada temporal de f ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial t} \cdot \nabla_{\beta} f + \frac{\partial \vec{\beta}_{,i}}{\partial t} \cdot \nabla_{\beta_{,i}} f \dots \\ &= \vec{\Phi} \cdot \nabla_{\beta} f + \Phi_{i,j} \frac{\partial f}{\partial \beta_{i,j}} \dots \end{aligned} \quad (4.16.12)$$

donde se usa la notación

$$\beta_{i,j} \equiv \frac{\partial \beta_i}{\partial r_j} \quad (4.16.13)$$

$$\Phi_{i,j} \equiv \frac{\partial \beta_{i,j}}{\partial t} \quad (4.16.14)$$

Al sustituir las expansiones (4.16.10) y (4.16.11) en (4.16.9) se obtiene una expansión de la forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \delta_0 f^{[0]} + \varepsilon [\delta_1 f^{[0]} + \delta_0 f^{[1]}] + \varepsilon^2 [\delta_2 f^{[0]} + \delta_1 f^{[1]} + \delta_0 f^{[2]}] + \dots \quad (4.16.15)$$

donde

$$\delta_r = \Phi_i^{(r)} \frac{\partial}{\partial \beta_i} + \Phi_{i,j}^{(r)} \frac{\partial}{\partial \beta_{i,j}} + \dots \quad (4.16.16)$$

con lo cual el lado izquierdo de la ecuación de Boltzmann queda

$$\mathcal{D}f = (\mathcal{D}f)^{(0)} + \varepsilon (\mathcal{D}f)^{(1)} + \dots \quad (4.16.17)$$

con

$$(\mathcal{D}f)^{(r)} = \sum_{k=0}^r \delta_{r-k} f^{[k]} + \vec{c} \cdot \nabla_r f^{[r]} + \vec{F} \cdot \nabla_c f^{[r]} \quad (4.16.18)$$

También el lado derecho tiene una expansión

$$J[f] = J^{0,0} + \varepsilon (J^{0,1} + J^{1,0}) + \dots \quad (4.16.19)$$

donde se usa la notación $J^{\alpha,\beta}$ para abreviar $J[f^{[\alpha]} f^{[\beta]}]$. Lo que sigue se obtiene igualando los términos del mismo orden en ambos lados de la ecuación de Boltzmann.

A nivel más bajo ($r=0$) se obtiene

$$0 = J^{0,0} \quad (4.16.20)$$

que, como sabemos, es resuelta por la distribución de Maxwell con funciones arbitrarias $n(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ y $T(\vec{r}, t)$. En el esquema actual de aproximación se escoge que la solución $f^{[0]}$ esté definida de tal modo que estos campos ($n(\vec{r}, t)$ etc) correspondan a los

primeros momentos de la solución exacta que se está buscando.

Para $r = 1$ se obtiene

$$J^{01} + J^{10} = (\mathcal{D}f)^{(0)} \quad (4.16.21)$$

en general resulta

$$J^{0,r} + J^{r,0} = (\mathcal{D}f)^{(r-1)} - \sum_{k=1}^{r-1} J^{k,r-k} \quad (4.16.22)$$

Nótese que a nivel r ya se debe suponer conocidas todas las funciones que están al lado derecho y la incógnita es $f^{[r]}$ que aparece en forma lineal al lado izquierdo. La forma explícita del lado izquierdo de (4.16.22) puede simplificarse definiendo ζ^r tal que $f^{[r]} = \zeta^r f^{[0]}$,

$$J^{0,r} + J^{r,0} = - \int f_1^{[0]} f_2^{[0]} (\zeta_1^r + \zeta_2^r - \zeta_1^{r'} - \zeta_2^{r'}) \times g b db d\epsilon d^3 c_2 \quad (4.16.23)$$

que escribimos como un operador integral lineal que actúa sobre ζ^r que se denotará, $-n^2 I[\zeta^r]$. La forma explícita del operador integral I es

$$I(F) = \frac{1}{n^2} \int f_1^{[0]} f_2^{[0]} (F_1 + F_2 - F_1' - F_2') g b db d\epsilon d^3 c_2 \quad (4.16.24)$$

de donde vemos que I se anula si F es una combinación lineal arbitraria de invariantes colisionales. Además se puede demostrar que el operador I es invariante bajo rotaciones. La demostración de esta propiedad se puede encontrar en el FK.

La ecuación (4.16.22) es de la forma de una ecuación inhomogénea

$$I[\zeta^r] = -\frac{1}{n^2} \left((\mathcal{D}f)^{(r-1)} - \sum_{k=1}^{r-1} J^{k,r-k} \right) \quad (4.16.25)$$

Una ecuación lineal como esta suele poder ser asimilada a una ecuación matricial $M\vec{x} = \vec{a}$. Para poder resolver una ecuación así debe, antes que nada, determinarse el autoespacio \mathcal{E}_0 de la matriz M con autovalor nulo. Esto es, se debe encontrar todas las soluciones independientes de la ecuación $M\vec{x}_0 = 0$. Por otro lado está el espacio \mathcal{E} de los autovectores de M con cualquier autovalor no nulo. Ambos espacios son ortogonales. Cuando se hace actuar M sobre una solución \vec{x} cualquiera (con componentes

en ambos espacios), la acción de M es nula sobre la parte en \mathcal{E}_0 , por tanto $M\vec{x}$ está en \mathcal{E} , es decir, el lado derecho de (4.16.25) es ortogonal a todos los vectores en \mathcal{E}_0 . Si esto no se cumple (4.16.25) no tiene solución. Esta ortogonalidad *debe exigirse como garantía* (condición de integrabilidad) para que exista solución. A la solución que se obtenga siempre se le puede agregar un \vec{x}_0 arbitrario.

La forma misma de (4.16.23) permite ver que si la cantidad ζ es cualquiera de los invariantes aditivos ψ de los choques se obtiene $I[\psi] = 0$, ver §2.2. Aceptemos que la solución general de

$$I[\zeta] = 0 \quad (4.16.26)$$

es una combinación de ellos (los invariantes aditivos de choque) y por tanto, la solución más general de (4.16.25) es alguna solución de (4.16.26) a la cual se le agrega una combinación arbitraria de los ψ_i ,

$$\zeta^r = \zeta_p^r + \vec{\alpha} \cdot \vec{\Psi} \quad (4.16.27)$$

La condición de integrabilidad es,

$$\int \vec{\Psi} \left[(\mathcal{D}f)^{(r-1)} - \sum_{k=1}^{r-1} J^{k,r-k} \right] d^3 c = 0 \quad (4.16.28)$$

Pero como las componentes de $\vec{\Psi}$ son invariantes aditivos de los choques las integrales con los $J^{a,b}$, como veremos, se anulan idénticamente y la condición se reduce a

$$\int \vec{\Psi} (\mathcal{D}f)^{(r-1)} d^3 c = 0 \quad (4.16.29)$$

En efecto ya que $\int \vec{\Psi} J d^3 c = 0$ (propiedad de simetría de J , §2.2), entonces esto es cierto a todo orden al expandir J , $\int \vec{\Psi} J^{a,b} d^3 c = 0$

Si la solución existe se tiene la libertad de fijar la expansión de f en los $f^{[n]}$ de modo que el término de orden 0 dé todo $\vec{\beta}$ según (4.16.5) tal como se mencionó bajo (4.16.20),

$$\int \vec{\Psi} f^{[0]} d^3 c = \int \vec{\Psi} f d^3 c = \vec{\beta}(\vec{r}, t) \quad (4.16.30)$$

$$\int \vec{\Psi} f^{[r]} d^3 c = 0 \quad r = 1, 2, \dots \quad (4.16.31)$$

lo que significa que las cantidades macroscópicas siempre están determinadas tan solo por $f^{[0]}$. Reiteramos que lo que aquí se ha impuesto es escoger que la solución de (4.16.20) sea aquella para la cual $n(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ y $T(\vec{r}, t)$ sean los momentos de la solución f completa.

Veamos en más detalle la condición (4.16.29). De las definiciones para δ_r y $(\mathcal{D}f)^{(k)}$, (4.16.29) deviene

$$\int \tilde{\Psi} \left\{ \sum_{k=0}^{r-1} \delta_{r-k-1} f^{[k]} + \vec{c} \cdot \nabla_r f^{[r-1]} + \vec{F} \cdot \nabla_c f^{[r-1]} \right\} d^3 c = 0 \quad (4.16.32)$$

El término con la sumatoria que hay dentro de la integral anterior tiene dos partes debido a (4.16.16), (en realidad tiene más de dos partes, porque (4.16.16) es una expansión)

$$\int \tilde{\Psi} \delta_{r-k-1} f^{[k]} = \int \Phi^{(r-k-1)} \cdot \nabla_\beta f^{[k]} \tilde{\Psi} d^3 c + \int \tilde{\Psi} \Phi_{i,j}^{(r-1-k)} \frac{\partial f^{[k]}}{\partial \beta_{i,j}} d^3 c \quad (4.16.33)$$

Al primero lo llamaremos \mathcal{A}_k y al segundo \mathcal{B}_k .

$$\mathcal{A}_k = \int \tilde{\Psi} \Phi^{(r-k-1)} \cdot \nabla_\beta f^{[k]} d^3 c \quad (4.16.34)$$

Pero como los Φ no dependen de \vec{c} se puede aplicar (4.16.31) para ver que estas integrales, con $k \neq 0$ son nulas. Si $k = 0$ se aplica (4.16.30) obteniéndose que

$$\mathcal{A}_0 = \vec{\Phi}^{(r-1)} \cdot \int \nabla_\beta f^{[0]} \tilde{\Psi} d^3 c \quad (4.16.35)$$

y como $\vec{\beta}$ no depende de \vec{c} , ∇_β puede escribirse fuera quedando tan solo $\int \tilde{\Psi} f^{[0]} d^3 c = \vec{\beta}$ y por lo tanto \mathcal{A}_0 termina siendo $\Phi^{(r-1)}$. En resumen: $\mathcal{A}_0 = \Phi^{(r-1)}$, $\mathcal{A}_{k \neq 0} = 0$, ó

$$\int \tilde{\Psi} \Phi^{(r-1)} \cdot \nabla_\beta f^{[0]} d^3 c = \Phi^{(r-1)} \quad (4.16.36)$$

$$\int \tilde{\Psi} \Phi^{(r-1-k)} \cdot \nabla_\beta f^{[k]} d^3 c = 0, \quad r = 1, 2, \dots \quad (4.16.37)$$

Los términos \mathcal{B}_k son

$$\mathcal{B}_k = \int \tilde{\Psi} \Phi_{i,j}^{(r-1-k)} \frac{\partial f^{[k]}}{\partial \beta_{i,j}} d^3 c \quad (4.16.38)$$

que son nulos si $k \neq 0$ y con $k = 0$ se puede escribir como

$$\mathcal{B}_0 = \Phi_{i,j}^{(r-1)} \frac{\partial}{\partial \beta_{i,j}} \int \tilde{\Psi} f^{[0]} d^3 c \quad (4.16.39)$$

La integral vale $\vec{\beta}$ y su derivada respecto a las derivadas espaciales de β es nula ya que se están considerando como independientes (como se explicita,

por ejemplo, en (4.16.8)). En conclusión, $\mathcal{B}_k = 0$ para todo k ,

$$\int \tilde{\Psi} \Phi_{i,j}^{(r-1-k)} \frac{\partial f^{[k]}}{\partial \beta_{i,j}} d^3 c = 0 \quad (4.16.40)$$

para $k = 0, 1, \dots$ y $r = 1, 2, \dots$. Lo mismo se puede demostrar con derivadas superiores. Por tanto la condición de integridad (4.16.29) se puede escribir

$$\vec{\Phi}^{(r-1)} = - \int \tilde{\Psi} (\vec{c} \cdot \nabla_r + \vec{F} \cdot \nabla_c) f^{[r-1]} d^3 c \quad (4.16.41)$$

que especifica $\vec{\Phi}^{(r-1)}$ a partir de los momentos de $f^{[r-1]}$ de la velocidad \vec{c} .

Para calcular f el método de Chapman-Enskog define el siguiente procedimiento

- $f^{[0]}$ se obtiene de resolver $J[f^{[0]} f^{[0]}] = 0$ con la restricción (4.16.30).
- $\vec{\Phi}^{(0)}$ se obtiene de (4.16.41) con $r = 1$.
- $f^{[1]}$ se obtiene de resolver (4.16.22) para $r = 1$ con la restricción (4.16.31).
- $\vec{\Phi}^{(1)}$ se obtiene de (4.16.41) con $r = 2$.
- etc

Habiendo seguido el proceso anterior hasta orden r se calcula $\vec{\beta}$ y sus derivadas con (4.16.9), (4.16.11) y (4.16.41). Calculemos

$$\frac{\partial \vec{\beta}}{\partial t} - \vec{\Phi} = 0 \quad (4.16.42)$$

a orden r , es decir, usando

$$\vec{\Phi} = \sum_{s=0}^r \epsilon^s \vec{\Phi}^s \quad (4.16.43)$$

con Φ^s de (4.16.41)

$$\vec{\Phi}^s = - \int \tilde{\Psi} (\vec{c} \cdot \nabla_r + \vec{F} \cdot \nabla_c) f^{[s]} d^3 c \quad (4.16.44)$$

Analicemos por separado las dos integrales que contribuyen a $\vec{\Phi}^s$. La primera, integrada por partes da

$$\nabla_r \cdot \int \vec{c} f^{[s]} \tilde{\Psi} d^3 c - \int (\vec{c} \cdot \nabla_r \tilde{\Psi}) f^{[s]} d^3 c \quad (4.16.45)$$

Al integrar por partes la segunda contribución a $\vec{\Phi}^s$ el término que es divergencia del integrando se anula obteniéndose

$$-\vec{F} \cdot \int (\nabla_c \tilde{\Psi}) f^{[s]} d^3 c \quad (4.16.46)$$

Juntándolo todo se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial t} + \nabla_r \cdot \sum_{s=0}^r \varepsilon^s \int \vec{c} \vec{\Psi} f^{[s]} d^3 c \\ - \sum_{s=0}^r \varepsilon^s \int (\vec{c} \cdot \nabla_r \vec{\Psi}) f^{[s]} d^3 c \\ - \vec{F} \cdot \sum_{s=0}^r \varepsilon^s \int (\nabla_c \vec{\Psi}) f^{[s]} d^3 c = 0 \end{aligned} \quad (4.16.47)$$

Al separar esta ecuación por componentes se obtiene ecuaciones de balance de masa, momento y energía dentro de este esquema. Como un ejercicio se deja demostrar que se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} &= -\rho \nabla \cdot \vec{v} \\ \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} &= \rho \vec{F} - \nabla \cdot \mathbf{P} \\ \rho \frac{Du}{Dt} &= -\nabla \cdot \vec{q} - \mathbf{P} : \nabla \vec{v} \end{aligned} \quad (4.16.48)$$

En esta aproximación $\mathbf{P} = \sum_r \mathbf{P}^{(r)}$, $\vec{q} = \sum_r \vec{q}^{(r)}$ y

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(r)} &= \varepsilon^r \int m \vec{C} \vec{C} f^{[r]} d^3 c \\ \vec{q}^{(r)} &= \varepsilon^r \int \frac{m}{2} C^2 \vec{C} f^{[r]} d^3 c \end{aligned} \quad (4.16.49)$$

4.17. Aproximación de orden cero.

La solución a la primera ecuación del método de Chapman-Enskog¹

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

es

$$f^{[0]}(\vec{c}) = n^{(0)} \left(\frac{m}{2\pi k_B T^{(0)}} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{c}-\vec{v}^{(0)})^2}{2k_B T^{(0)}}} \quad (4.17.1)$$

La convención que se adoptó respecto a los cinco primeros momentos de f fijan los parámetros $n^{(0)}$, $\vec{v}^{(0)}$ y $T^{(0)}$. Ellos corresponden con esta elección a los campos macroscópicos n , \vec{v} y T respectivamente. Es decir, la aproximación de orden cero corresponde al equilibrio termodinámico local, la función de distribución en cada punto del espacio es una distribución de Maxwell-Boltzmann con los valores locales de los campos n , \vec{v} y T como parámetros.

¹ Todo el resto de este Capítulo diseñada por J. Ibsen

Las correcciones al tensor de presiones \mathbf{P} y al flujo de calor \vec{q} a este orden son

$$\mathbf{P}^{(0)} = p \mathbf{1} \quad (4.17.2)$$

$$\vec{q}^{(0)} = 0 \quad (4.17.3)$$

con $p = nk_B T$ y por tanto es directo establecer que las ecuaciones de movimiento para los momentos son

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} &= -\nabla \cdot \vec{v} \\ \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} &= \rho \vec{F} - \nabla p \\ \rho \frac{Du}{Dt} &= -p \nabla \cdot \vec{v} \end{aligned} \quad (4.17.4)$$

Usando la relación

$$\rho u = \frac{3}{2} nk_B T$$

la última de estas ecuaciones se escribe

$$\frac{D}{Dt} (\rho T^{-3/2}) = 0 \quad (4.17.5)$$

Este conjunto de ecuaciones se denominan ecuaciones de Euler.

4.18. Aproximación de primer orden.

La ecuación integral a resolver al siguiente orden de aproximación es

$$J(f^{[1]} f^{[0]}) + J(f^{[0]} f^{[1]}) = (\mathcal{D}f)^{(0)}$$

Ya se ha definido ζ mediante la relación $f^{[1]} = f^{[0]} \zeta$ y el operador integral I por

$$-n^2 I(F) = J(f^{[0]} F, f^{[0]}) + J(f^{[0]}, f^{[0]} F) \quad (4.18.1)$$

Directamente de la expresión anterior vemos que I es un operador lineal en F . En términos de I , la ecuación a resolver se escribe

$$-n^2 I(\zeta) = (\mathcal{D}f)^{(0)} \quad (4.18.2)$$

El lado derecho de esta ecuación involucra solo términos conocidos, luego nuestro problema consiste en resolver una ecuación integral lineal inhomogénea. El operador I fue definido en (4.16.24).

A partir de I se puede definir la forma bilineal

$$[F, G] = \int GI(F)d\vec{c} \quad (4.18.3)$$

que satisface las siguientes propiedades:

- i) $[F, G] = [G, F]$.
- ii) $[F, F] \geq 0$, y se anula si F es una combinación lineal de invariantes colisionales.
- iii) $[F, G]^2 \leq [F, F][G, G]$

Si se excluyen las combinaciones lineales de invariantes colisionales, la forma bilineal anterior introduce un producto escalar en el espacio de funciones donde estamos solucionando la ecuación de Boltzman.

Desarrollemos en forma explícita el operador $(\mathcal{D}f)^{(0)}$, (4.16.18)

$$(\mathcal{D}f)^{(0)} = \delta_0 f^{[0]} + \vec{c} \cdot \nabla_r f^{[0]} + \vec{F} \cdot \nabla_c f^{[0]} \quad (4.18.4)$$

Como $f^{[0]}$ es una función de \vec{C} más que de \vec{c} , es conveniente usar como variable independiente a la velocidad peculiar. El diferencial de $f^{[0]}$ se escribe:

$$\begin{aligned} df^{[0]} &= \frac{\partial f^{[0]}}{\partial t} dt + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{c}} \cdot d\vec{c} \\ &= \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right) dt + \\ &\quad \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \right) \cdot d\vec{r} + \\ &\quad \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{c}} \cdot d\vec{c} \\ &= \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt + \\ &\quad \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \cdot d\vec{r} + \\ &\quad \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} dt + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{c}} \cdot d\vec{c} \end{aligned}$$

Como

$$\begin{aligned} \vec{C} &= \vec{c} - \vec{v} \\ d\vec{C} &= d\vec{c} - d\vec{v} \end{aligned}$$

el diferencial de $f^{[0]}$ se escribe entonces como

$$df^{[0]} = \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt +$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \cdot d\vec{r} + \\ &\frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot d\vec{v} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{C}} \cdot (d\vec{C} + d\vec{v}) \\ &= \left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt + \\ &\left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \cdot d\vec{r} + \\ &\left(\frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{C}} \right) \cdot d\vec{v} + \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{C}} \cdot d\vec{C} \end{aligned} \quad (4.18.5)$$

Reemplazando estas relaciones en la ecuación (4.18.4) se obtiene

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}f)^{(0)} &= \frac{\partial_0 f^{[0]}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \\ &(\vec{C} + \vec{v}) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} f^{[0]} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \right) + \\ &\vec{F} \cdot \frac{\partial \vec{C}}{\partial \vec{c}} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{c}} \\ &= \frac{\partial_0 f^{[0]}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{r}} + \vec{C} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{r}} \\ &\quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \cdot \frac{\partial_0 f^{[0]}}{\partial \vec{v}} + \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} + \\ &\quad \vec{F} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{C}} + \vec{C} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \\ &= \frac{D_0}{Dt} f^{[0]} + \vec{C} \cdot \nabla_r f^{[0]} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{C}} + \\ &\quad \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{D_0}{Dt} \vec{v} + \vec{C} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f^{[0]}}{\partial \vec{v}} \end{aligned}$$

y por tanto

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}f)^{(0)} &= \frac{D_0}{Dt} f^{[0]} + \vec{C} \cdot \nabla_r f^{[0]} + \\ &\left(\vec{F} - \frac{D_0}{Dt} \vec{v} \right) \cdot \nabla_c f^{[0]} - (\nabla_c f^{[0]}) \vec{C} : \nabla_r \vec{v} \\ &= f^{[0]} \left[\frac{D_0 \ln f^{[0]}}{Dt} + \vec{C} \cdot \nabla_r \ln f^{[0]} + \right. \\ &\quad \left. \left(\vec{F} - \frac{D_0 \vec{v}}{Dt} \right) \cdot \nabla_c \ln f^{[0]} - \right. \\ &\quad \left. (\nabla_c \ln f^{[0]}) \vec{C} : \nabla_r \vec{v} \right] \end{aligned} \quad (4.18.6)$$

donde se ha usado la siguiente notación en la expresión de arriba:

- $(\vec{a}\vec{b})_{ij} = a_i b_j$,
- $\mathbf{A} : \mathbf{B} = A_{ij} B_{ij}$,
- $D_0/Dt = \delta_0 + \vec{v} \cdot \nabla_r$

y δ_0 fue definido en (4.16.16).

El logaritmo de la solución de orden cero es

$$\ln f^{[0]} = \ln n - \frac{3}{2} \ln T - \frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} + \text{ctes.}$$

y las ecuaciones a orden cero son (ver (4.17.4))

$$\begin{aligned} \frac{D_0 n}{Dt} &= -n \nabla \cdot \vec{v} \\ \frac{D_0 \vec{v}}{Dt} &= \vec{F} - \frac{1}{mn} \nabla (nk_B T) \\ \frac{D_0 T}{Dt} &= -\frac{2}{3} T \nabla \cdot \vec{v} \end{aligned} \quad (4.18.7)$$

Juntando estos dos ingredientes se pueden evaluar explícitamente todas las derivadas que aparecen en la expresión para $(\mathcal{D}f)^{(0)}$.

¿Porqué es posible usar las ecuaciones de Euler, encontradas en la sección anterior, para evaluar las derivadas?

La respuesta surge directamente de la definición del operador δ_0 y la ecuación de evolución para los momentos. A orden cero la evolución de los momentos esta determinada por la ecuaciones de Euler:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \Phi^{(0)}$$

Por otro lado el operador δ_0 esta definido como

$$\delta_0 = \Phi^{(0)} \cdot \nabla_\beta + \nabla_r \Phi^{(0)} : \nabla_{\nabla_r \beta} + \dots$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta}{\partial t} &= \Phi^{(0)} \\ &= \Phi^{(0)} \cdot \nabla_\beta \vec{\beta} \\ &= \Phi^{(0)} \cdot \nabla_\beta \vec{\beta} + \nabla_r \Phi^{(0)} : \nabla_{\nabla_r \beta} \vec{\beta} + \dots \\ &= \delta_0 \beta \end{aligned}$$

donde, para llegar a la penúltima línea, se usó que las variables β son independientes de sus gradientes, es decir $\nabla_{\nabla_r \beta} \vec{\beta} = 0$. Este resultado indica que aplicar el operador δ_0 sobre alguna de las componentes de β es equivalente a derivar esa componente parcialmente respecto al tiempo. De aquí es

obvio que se cumple que

$$\frac{D_0 \beta}{Dt} = \frac{D\beta}{Dt}$$

Ahora que sabemos cómo aplicar el operador D_0/Dt , escribamos cada ingrediente de la expresión para $(\mathcal{D}f)^{(0)}$

$$\begin{aligned} \frac{D_0}{Dt} (\ln f^{[0]}) &= \frac{1}{n} \frac{D_0 n}{Dt} + \left(\frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{D_0 T}{Dt} \\ &= -\nabla \cdot \vec{v} + \left(\frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \left(-\frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \right) \\ &= -\frac{m\vec{C}^2}{3k_B T} \nabla \cdot \vec{v} \\ \nabla_r \ln f^{[0]} &= \nabla \ln n + \left(\frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \\ \nabla_C \ln f^{[0]} &= -\frac{m\vec{C}}{k_B T} \end{aligned}$$

Reemplazando en $(\mathcal{D}f)^{(0)}$ y reagrupando términos se obtiene finalmente

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}f)^{(0)} &= f^{[0]} \left[\left(\frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{C} \cdot \nabla \ln T + \right. \\ &\quad \left. \frac{m}{k_B T} \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3} \vec{C}^2 \mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v} \right] \end{aligned}$$

En esta expresión no aparece la fuerza externa, pues se ha usado la ecuación para las velocidades. Por tanto la ecuación integral que tenemos que resolver es

$$\begin{aligned} n^2 I(\zeta) &= -f^{[0]} \left[\left(\frac{m\vec{C}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{C} \cdot \nabla \ln T + \right. \\ &\quad \left. \frac{m}{k_B T} \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3} \vec{C}^2 \mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v} \right] \end{aligned} \quad (4.18.8)$$

La función ζ no está únicamente determinada. A alguna solución particular de la ecuación (4.18.8) se le puede sumar una combinación arbitraria de invariantes colisionales, pues ellos son solución de la ecuación homogénea. La unicidad se establece cuando se exige que los cinco primeros momentos de la corrección de primer orden sean nulos. Con este requisito se obtiene un conjunto de 5 ecuaciones con 5 incógnitas.

Como las componentes de β y sus gradientes son variables independientes, la solución debe tener la forma

$$\zeta = -\frac{1}{n} \vec{A} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \mathbf{B} : \nabla \vec{v} + \vec{\alpha} \cdot \psi \quad (4.18.9)$$

El vector \vec{A} y el tensor \mathbf{B} dependen de \vec{C} , \vec{r} y t ; las “constantes” $\vec{\alpha}$ dependen solo de la posición y del tiempo. Al sustituir esta solución en la ecuación (4.18.8) se obtienen las siguientes dos ecuaciones desacopladas para las cantidades \vec{A} y \mathbf{B} :

$$nI(\vec{A}) = f^{[0]} \left(\frac{m\vec{C}}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{C} \quad (4.18.10)$$

$$nI(\mathbf{B}) = f^{[0]} \frac{m}{k_B T} \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}\vec{C}^2\mathbf{1} \right) \quad (4.18.11)$$

Las relaciones de ortogonalidad se satisfacen idénticamente para estas dos ecuaciones integrales, por lo que está garantizado que ellas tienen solución. Las variables involucradas en este par de ecuaciones integrales son n , T y \vec{C} . Las coordenadas espaciales y las derivadas de los momentos no aparecen explícitamente, por tanto las soluciones dependen implícitamente en las coordenadas a través de n y T .

El operador I es un operador lineal e invariante bajo rotaciones, como consecuencia de esto se tiene que

1. Como el lado derecho de la ecuación (4.18.10) es un vector en la dirección \vec{C} , \vec{A} es un vector en la dirección \vec{C}

$$\vec{A} = A(C)\vec{C} \quad (4.18.12)$$

2. Como el lado derecho de la ecuación (4.18.11) es un tensor simétrico de traza nula, la parte antisimétrica de \mathbf{B} , $(\mathbf{B} - \mathbf{B}^T)/2$, y la traza de \mathbf{B} , $\mathbf{B} : \mathbf{1}$, satisfacen la ecuación homogénea $I(\phi) = 0$ y pueden por tanto ser absorbidos en el término homogéneo. Los únicos tensores simétricos de traza nula que se pueden fabricar con las variables n , T y \vec{C} son múltiplos del tensor

$$\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}\vec{C}^2\mathbf{1}$$

y por tanto el tensor \mathbf{B} tiene la forma

$$\mathbf{B} = B(C) \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}\vec{C}^2\mathbf{1} \right) \quad (4.18.13)$$

La unicidad de la función ζ se obtiene al usar la elección de que los cinco primeros momentos de $f^{[1]}$ son nulos. En términos de las expresiones encontradas para \vec{A} y \mathbf{B} estas condiciones son:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{n} \int \psi f^{[0]} A(C) \vec{C} \cdot \nabla \ln T d^3 \vec{c} \\ & -\frac{1}{n} \int \psi f^{[0]} B(C) \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}\mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v} d^3 \vec{c} \\ & + \int \psi f^{[0]} (\alpha \cdot \psi) d^3 \vec{c} = 0 \end{aligned}$$

Las expresiones explícitas para el primer y último momento de $f^{[1]}$ son

$$\begin{aligned} \int f^{[0]} \left(\alpha^{(1)} + m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{v} + \frac{m}{2} \alpha^{(3)} \vec{C}^2 \right) d^3 \vec{c} &= 0 \\ \int f^{[0]} \vec{C}^2 \left(\alpha^{(1)} + m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{v} + \frac{m}{2} \alpha^{(3)} \vec{C}^2 \right) d^3 \vec{c} &= 0 \end{aligned}$$

donde los términos que no aparecen se hacen cero por paridad. Este sistema corresponde a un sistema de ecuaciones homogéneo para en las variables $\alpha^{(1)} + m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{v}$ y $\alpha^{(3)}$:

$$\begin{aligned} \int f^{[0]} d^3 \vec{c} \left(\alpha^{(1)} + m\alpha^{(2)} \cdot \vec{v} \right) \\ + \int \frac{m}{2} \vec{C}^2 d^3 \vec{c} \alpha^{(3)} &= 0 \\ \int f^{[0]} \frac{m}{2} \vec{C}^2 d^3 \vec{c} \left(\alpha^{(1)} + m\alpha^{(2)} \cdot \vec{v} \right) \\ + \int \left(\frac{m}{2} \vec{C}^2 \right)^2 d^3 \vec{c} \alpha^{(3)} &= 0 \end{aligned}$$

Como el determinante de este sistema de ecuaciones es distinto de cero, la única solución posible es la solución trivial

$$\alpha^{(1)} + m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.18.14)$$

$$\alpha^{(3)} = 0 \quad (4.18.15)$$

Por otro lado la forma explícita para los momentos faltantes es

$$\frac{1}{n} \int f^{[0]} A(C) \vec{C} \vec{C} \cdot \nabla \ln T d^3 \vec{c} = \int f^{[0]} \vec{C} \left(m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{C} \right) d^3 \vec{c} \quad (4.18.16)$$

Como se cumple que

$$\int F(C) \vec{C} \vec{C} d^3 \vec{c} = \frac{1}{3} \int F(C) C^2 d^3 \vec{c}$$

con $F(C)$ una función par que depende sólo del módulo de \vec{C} , en la expresión (4.18.16) es posible despejar $\vec{\alpha}^{(2)}$, resultando:

$$\vec{\alpha}^{(2)} = \frac{\frac{1}{n} \int f^{[0]} A(C) C^2 d^3 \vec{c}}{m \int f^{[0]} C^2 d^3 \vec{c}} \nabla \ln T \quad (4.18.17)$$

Por tanto en ζ el único término que sobrevive después de aplicar las condiciones sobre los momentos de $f^{[1]}$ es $m\vec{\alpha}^{(2)} \cdot \vec{C}$. El vector $\vec{\alpha}^{(2)}$ es proporcional al

gradiente del logaritmo de T y puede ser absorbido en la solución \vec{A} fijando sin perder generalidad $\vec{\alpha}^{(2)} = 0$. En resumen la solución a nuestra ecuación integral es

$$\zeta = -\frac{1}{n} \left(\vec{A} \cdot \nabla \ln T + \mathbf{B} : \nabla \vec{v} \right) \quad (4.18.18)$$

con \vec{A} y \mathbf{B} soluciones de las ecuaciones integrales (4.18.10) y (4.18.11) sujeto a la restricción

$$\int f^{[0]} A(C) C^2 d^3 \vec{c} = 0 \quad (4.18.19)$$

4.19. Correcciones a las ecuaciones de movimiento

Para determinar cómo se modifican las ecuaciones de movimiento para las cantidades macroscópicas al incorporar las correcciones a primer orden en la función de distribución es necesario determinar en primer lugar las correcciones a primer orden para el tensor de presiones y el flujo de calor.

TENSOR DE PRESIÓN.

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= \int m \vec{C} \vec{C} f^{[1]} d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{n} \int f^{[0]} \vec{C} \vec{C} \left(A(C) \vec{C} \cdot \nabla \ln T \right. \\ &\quad \left. + B(C) \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v} \right) d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{n} \int f^{[0]} \vec{C} \vec{C} B(C) \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v} d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{n} \int f^{[0]} \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) B(C) \\ &\quad \left[\left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) \right] : \nabla \vec{v} d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{5n} \int f^{[0]} B(C) \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) : \\ &\quad \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) d^3 \vec{c} \mathbf{S} \end{aligned}$$

con

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \delta_{ij}$$

Para llegar a la última línea en la expresión para $\mathbf{P}^{(1)}$ se ha hecho uso de la identidad integral

$$\int F(C) \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) \left[\left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) : \mathbf{W} \right] d^3 \vec{c} = \frac{1}{5} \int F(C) \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) : \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) \mathbf{S}$$

con

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{W} + \mathbf{W}^T) - \frac{1}{3} (\mathbf{W} : \mathbf{1}) \mathbf{1}$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= -\frac{m}{5n} \int f^{[0]} \mathbf{B} : \left(\vec{C} \vec{C} - \frac{1}{3} C^2 \mathbf{1} \right) d^3 \vec{c} \mathbf{S} \\ &= -\frac{1}{5} k_B T \int \mathbf{B} : I(\mathbf{B}) d^3 \vec{c} \mathbf{S} \\ &= -\frac{1}{5} k_B T [\mathbf{B}, \mathbf{B}] \mathbf{S} \end{aligned}$$

Definiendo

$$\eta = \frac{1}{10} k_B T [\mathbf{B}, \mathbf{B}] \quad (4.19.1)$$

resulta que el tensor de presiones corregido hasta primer orden en los gradientes es

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} \\ &= p \mathbf{1} - 2\eta \mathbf{S} \end{aligned} \quad (4.19.2)$$

FLUJO DE CALOR. La corrección para el flujo de calor se obtiene análogamente

$$\begin{aligned} \vec{q}^{(1)} &= \int \frac{m}{2} C^2 \vec{C} f^{[1]} d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{2n} \int f^{[0]} C^2 \vec{C} A(C) \vec{C} \cdot \nabla \ln T d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{m}{6n} \int f^{[0]} A(C) C^4 d^3 \vec{c} \nabla \ln T \end{aligned}$$

donde se usó la identidad

$$\int F(C) \vec{C} \vec{C} \cdot \vec{a} d^3 \vec{c} = \frac{1}{3} \int F(C) C^2 d^3 \vec{c} \vec{a}$$

para llegar a la última línea. Como se cumple la restricción (4.18.19), es posible reemplazar C^4 por

$$C^4 - \frac{5k_B T}{m} C^2 = \left(\frac{2k_B T}{m} \right) C^2 \left(\frac{mC^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right)$$

e identificar el término que aparece al lado derecho de la ecuación (4.18.10).

Al hacer esto resulta

$$\vec{q}^{(1)} = -\frac{1}{3} k_B T [\vec{A}, \vec{A}] \nabla \ln T$$

con

$$[\vec{A}, \vec{A}] = \int \vec{A} \cdot I(\vec{A}) d^3 \vec{c}$$

Si se define

$$k = \frac{1}{3}k_B[\vec{A}, \vec{A}] \quad (4.19.3)$$

se obtiene finalmente que el flujo de calor a este orden de aproximación es

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (4.19.4)$$

que corresponde a la ley de Fourier.

ECUACIONES DE MOVIMIENTO. Usando las expresiones para \mathbf{P} y \vec{q} se llega a que las ecuaciones de movimiento para los momentos son

$$\frac{1}{\rho} \frac{D}{Dt} \rho = -\nabla \cdot \vec{v} \quad (4.19.5)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \vec{v} = \rho \vec{F} - \nabla p + 2\eta \nabla \cdot \mathbf{S} \quad (4.19.6)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} T = \frac{2m}{3k_B} (-\nabla \cdot (k\nabla T) + p\nabla \cdot \vec{v} - 2\eta \mathbf{S} : \nabla \vec{v}) \quad (4.19.7)$$

En conclusión el desarrollo a primer orden en los gradientes entrega ecuaciones de Navier-Stokes para las cantidades macroscópicas y además una fórmula explícita que permite, al menos en principio, evaluar los coeficientes de transporte si se conoce la dinámica microscópica de las partículas que componen el fluido.

4.20. Principio variacional para los coeficientes de transporte.

El kernel del operador I depende del potencial intermolecular, por lo tanto no podemos resolver la ecuación en el caso general. Existe un solo caso en el que se conoce una solución exacta, el de las moléculas de Maxwell que se definirá al final de §4.24. En general se tiene que usar algún método aproximado para abordar el sistema (4.18.10) (4.18.11).

Para el cálculo de los coeficientes de transporte, más que las soluciones completas al sistema de ecuaciones integrales, estamos interesados en determinados funcionales de esas soluciones. Esto indica que sería de utilidad contar con un principio variacional.

Consideremos la densidad de entropía local del gas determinada por

$$s = -k_B \int f \ln f d^3 \vec{c} \quad (4.20.1)$$

La tasa de cambio de s debido a colisiones es

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{cols}} = \frac{1}{4} k_B \int (f' f'_1 - f f_1) \ln(f' f'_1 / f f_1) g b db d\epsilon d^3 \vec{c} d^3 \vec{c}_1 \quad (4.20.2)$$

Si $f = (1 + \zeta) f^{[0]}$, con $\zeta \ll 1$ y se desprecian términos de orden superior en (4.20.2) se obtiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{cols}} &= n^2 k_B \int \zeta I(\zeta) d^3 \vec{c} \\ &= n^2 [\zeta, \zeta] \end{aligned}$$

y sustituyendo la solución ζ en esta expresión se llega, después de un poco de algebra, a

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{cols}} &= k_B \left(\frac{1}{3} [\vec{A}, \vec{A}] |\nabla \ln T|^2 + \frac{1}{5} [\mathbf{B}, \mathbf{B}] \mathbf{S} : \mathbf{S} \right) \\ &= k |\nabla \ln T|^2 + \frac{2\eta}{T} \mathbf{S} : \mathbf{S} \end{aligned} \quad (4.20.3)$$

es decir, la conductividad térmica y la viscosidad están directamente relacionados con la tasa de cambio debida a colisiones de la ...

Supongamos ahora que un vector $\vec{a} = a(C)\vec{C}$ satisface la condición

$$[\vec{a}, \vec{a}] = [\vec{a}, \vec{A}] \quad (4.20.4)$$

Entonces

$$\begin{aligned} [\vec{a} - \vec{A}, \vec{a} - \vec{A}] &\geq 0 \\ [\vec{a}, \vec{a}] - 2[\vec{a}, \vec{A}] + [\vec{A}, \vec{A}] &\geq 0 \\ [\vec{A}, \vec{A}] &\geq [\vec{a}, \vec{a}] \end{aligned}$$

y la igualdad se cumple si $\vec{a} = \vec{A}$ pues estamos excluyendo las soluciones homogéneas.

Similarmente si un tensor $\mathbf{b} = b(C) \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}\vec{C}^2 \mathbf{1} \right)$ satisface

$$[\mathbf{b}, \mathbf{b}] = [\mathbf{b}, \mathbf{B}] \quad (4.20.5)$$

entonces similarmente a lo anterior se llega a que

$$\begin{aligned} [\mathbf{b} - \mathbf{B}, \mathbf{b} - \mathbf{B}] &\geq 0 \\ [\mathbf{B}, \mathbf{B}] &\geq [\mathbf{b}, \mathbf{b}] \end{aligned}$$

y la igualdad se cumple si $\mathbf{b} = \mathbf{B}$. Por lo tanto se puede formular el siguiente principio de maximización: *En un sistema fuera del equilibrio la distribución de*

velocidades moleculares es tal que para unos gradiente de T y \vec{v} dados, la tasa de cambio de la densidad de entropía debido a colisiones es tan grande como sea posible.

Una vez que se tiene este principio variacional podemos usar el método de Rayleigh-Ritz para determinar la conductividad térmica y la viscosidad. Se eligen funciones \vec{a} y \mathbf{b} que satisfacen las restricciones impuestas. Estas funciones dependen de un conjunto de parámetros y la mejor aproximación se encuentra maximizando

$$[\vec{a}, \vec{a}] \quad \text{s.a.} \quad [\vec{a}, \vec{A}] = [\vec{a}, \vec{A}] \quad (4.20.6)$$

$$[\mathbf{b}, \mathbf{b}] \quad \text{s.a.} \quad [\mathbf{b}, \mathbf{b}] = [\mathbf{b}, \mathbf{B}] \quad (4.20.7)$$

4.21. Evaluación de los coeficientes de transporte

Para construir las funciones de prueba se usará una expansión en serie de potencias. De entre todas las posibles bases que se pueden elegir para expandir \vec{a} y \mathbf{b} Kuxmar (1966) demostró que la base elegida por Burnett (1935) es la que involucra la menor cantidad de operaciones algebraicas.

Burnet introdujo una base de polinomios llamados polinomios de Sonine. Estos polinomios están definidos a través de la siguiente función generatriz

$$\frac{1}{(1-s)^{\nu+1}} e^{-\frac{xs}{1-s}} = \sum_{n=0}^{\infty} S_{\nu}^{(n)}(x) s^n \quad (4.21.1)$$

donde $S_{\nu}^{(n)}$ es el polinomio de Sonine de orden n e índice ν . Ellos satisfacen las siguientes propiedades:

1. Ortogonalidad.

$$\int_0^{\infty} e^{-x} S_{\nu}^{(p)}(x) S_{\nu}^{(q)}(x) x^{\nu} dx = \delta_{pq} \frac{\Gamma(\nu+p+1)}{p!} \quad (4.21.2)$$

2. Primeros polinomios.

$$S_{\nu}^{(0)}(x) = 1 \quad (4.21.3)$$

$$S_{\nu}^{(1)}(x) = \nu + 1 - x \quad (4.21.4)$$

3. Los polinomios forman un conjunto completo de polinomios ortogonales.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA. Consideremos un vector \vec{a} de la forma

$$\vec{a} = -\sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} S_{\nu}^{(p)}(\mathcal{C}^2) \vec{\mathcal{C}} \quad (4.21.5)$$

donde se ha introducido por conveniencia la velocidad adimensional

$$\vec{\mathcal{C}} = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \vec{C}$$

La función de prueba debe satisfacer la restricción (4.18.19), por lo tanto

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n} \int f^{[0]} a(C) C^2 d^3 \vec{C} \\ &= -\frac{1}{n} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} \int f^{[0]} S_{\nu}^{(p)}(\mathcal{C}^2) d^3 \vec{\mathcal{C}} \\ &= -\frac{1}{\pi^{3/2}} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} \int e^{-\mathcal{C}^2} S_{\nu}^{(p)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{C}^2 d^3 \vec{\mathcal{C}} \\ &= -\frac{4}{\pi^{1/2}} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} \int_0^{\infty} e^{-\mathcal{C}^2} S_{\nu}^{(p)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{C}^4 d\mathcal{C} \\ &= -\frac{2}{\pi^{1/2}} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} \int_0^{\infty} e^{-x} S_{\nu} S_{\nu}^{(p)}(x) x^{3/2} dx \\ &= -\frac{2}{\pi^{1/2}} \sum_{p=0}^n a_p^{(n)} \Gamma(5/2) \delta_{p0} \text{ tomando } \nu = 3/2 \\ &= -\frac{3}{2} a_0^{(n)} \end{aligned}$$

Por tanto la restricción (4.18.19) es equivalente a exigir $a_0^{(n)} = 0$. Incorporando esta restricción directamente en la función de prueba se obtiene

$$\vec{a} = -\sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \sum_{p=1}^n a_p^{(n)} S_{\nu}^{(p)}(\mathcal{C}^2) \vec{\mathcal{C}} \quad (4.21.6)$$

Para un número de parámetros dado, la función a maximizar respecto al conjunto de parámetros $\{a_p^{(n)}\}_{p=1}^n$ es

$$\begin{aligned} g &= [\vec{a}, \vec{a}] \\ &= \frac{75k_B}{16} \sum_{q=1}^n \sum_{r=1}^n \Lambda^{qr} a_q^{(n)} a_r^{(n)} \end{aligned} \quad (4.21.7)$$

con

$$\Lambda^{qr} = \frac{8m}{75k_B^2 T} \left[S_{3/2}^{(q)}(\mathcal{C}^2) \vec{\mathcal{C}}, S_{3/2}^{(r)}(\mathcal{C}^2) \vec{\mathcal{C}} \right] \quad (4.21.8)$$

Veamos ahora en qué se traduce la restricción $[\vec{a}, \vec{A}] = [\vec{a}, \vec{A}]$ en términos de $\{a_p^{(n)}\}_{p=1}^n$

Como \vec{A} satisface (4.18.10),

$$\begin{aligned} [\vec{a}, \vec{A}] &= \int \vec{a} \cdot I(\vec{A}) d^3 \vec{c} \\ &= -\frac{1}{n} \sum_{p=1}^n a_p^{(n)} \int f^{[0]} S_{3/2}^{(p)}(\mathcal{C}^2) \left(\mathcal{C}^2 - \frac{5}{2} \right) \mathcal{C}^2 d^3 \vec{c} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{p=1}^n a_p^{(n)} \int f^{[0]} S_{3/2}^{(p)}(\mathcal{C}^2) S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{C}^2 d^3 \vec{c} \\ &= \frac{15}{4} a_1^{(n)} \end{aligned}$$

la restricción se traduce a

$$w = \frac{75k_B}{16} \sum_{q=1}^n \sum_{r=1}^n \Lambda^{qr} a_q^{(n)} a_r^{(n)} - \frac{15}{4} a_1^{(n)} \quad (4.21.9)$$

Usando el método de los multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial a_p^{(n)}} \{g + \lambda w\} = 0 \quad (4.21.10)$$

con $p = 1, \dots, n$ se obtiene

$$2(1 + \lambda) \frac{75k_B}{16} \sum_{q=1}^n \Lambda^{pq} a_q^{(n)} = \frac{15}{4} \lambda \delta_{p1} \quad (4.21.11)$$

Multiplicando la expresión anterior por $a_p^{(n)}$ y sumando sobre p se llega a que

$$\frac{75k_B}{16} \sum_{q=1}^n \sum_{r=1}^n \Lambda^{qr} a_q^{(n)} a_r^{(n)} = \frac{\lambda}{2(1 + \lambda)} \frac{15}{4} a_1^{(n)} \quad (4.21.12)$$

Comparando con (4.21.9) se desprende que

$$\frac{\lambda}{2(1 + \lambda)} = 1$$

y por tanto $\lambda = -2$. Sustituyendo este resultado en (4.21.11) se concluye finalmente que los parámetros $\{a_p^{(n)}\}_{p=1}^n$ están determinados por la ecuación lineal

$$\sum_{q=1}^n \Lambda^{pq} a_q^{(n)} = \frac{4}{5k_B} \delta_{p1} \quad (4.21.13)$$

con $p = 1, \dots, n$.

VISCOSIDAD. Tomando para \mathbf{b} la función de prueba

$$\mathbf{b} = \sum_{p=0}^n b_p^{(n)} S_V^{(p)}(\mathcal{C}^2) \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) \quad (4.21.14)$$

se encuentra que

$$\begin{aligned} g &= [\mathbf{b}, \mathbf{b}] \\ &= \frac{5}{2} k_B T \sum_{q=0}^{n-1} \sum_{r=0}^{n-1} r = 0^{n-1} H^{qr} b_q^{(n)} b_r^{(n)} \quad (4.21.15) \end{aligned}$$

con

$$H^{qr} = \frac{2}{2k_B T} \left[S_V^{(q)} \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right), S_V^{(r)} \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) \right] \quad (4.21.16)$$

y que

$$\begin{aligned} [\mathbf{b}, \mathbf{B}] &= \int \mathbf{b} : I(\mathbf{B}) d^3 \vec{c} \\ &= \frac{1}{n} \sum_{p=0}^{n-1} b_p^{(n)} \int f^{[0]} S_V^{(p)} \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) : \\ &\quad \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) d^3 \vec{c} \\ &= \frac{2}{3n} \sum_{p=0}^n b_p^{(n)} \int f^{[0]} S_V^{(p)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{C}^4 d^3 \vec{c} \\ &= \frac{2}{3\pi^{3/2}} \sum_{p=0}^n b_p^{(n)} \int S_V^{(p)}(\mathcal{C}^2) \mathcal{C}^4 d^3 \vec{c} \\ &= \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{4\pi}{\pi^{3/2}} \sum_{p=0}^n b_p^{(n)} \int_0^\infty S_V^{(p)}(x) x^{5/2} dx \\ &= \frac{8}{3\pi^{1/2}} \sum_{p=0}^n b_p^{(n)} \delta_{p0} \Gamma(7/2) \text{ tomando } \nu = 5/2 \\ &= 5b_0^{(n)} \end{aligned}$$

Entonces la restricción sobre \mathbf{b} es

$$w = \frac{5}{2} k_B T \sum_{q=0}^{n-1} \sum_{p=0}^{n-1} H^{qr} b_q^{(n)} b_r^{(n)} - 5b_0^{(n)} \quad (4.21.17)$$

Utilizando nuevamente el método de los multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial b_p^{(n)}} (g + \lambda w) = 0$$

se llega a que la ecuación que satisface el conjunto de parámetros $\{b_p^{(n)}\}_{p=0}^{n-1}$ es

$$\sum_{q=0}^{n-1} H^{pq} b_q^{(n)} = \frac{2}{k_B T} \delta_{p0} \quad (4.21.18)$$

con $p = 0, \dots, n-1$.

LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE. La expresión para los coeficientes de transporte en términos de

los parámetros es muy simple. Para la conductividad térmica

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{3}k_B [\vec{A}, \vec{A}] \\ &\sim \frac{1}{3}k_B [\vec{a}, \vec{a}] \quad (\text{a orden } n) \\ &= \frac{5}{4}k_B a_1^{(n)} \end{aligned}$$

y para la viscosidad

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{10}k_B T [\mathbf{B}, \mathbf{B}] \\ &\sim \frac{1}{10}k_B T [\mathbf{b}, \mathbf{b}] \quad (\text{a orden } n) \\ &= \frac{1}{2}k_B T b_0^{(n)} \end{aligned}$$

Con esto vemos que los coeficientes de transporte se pueden evaluar a orden n (donde n es el número de parámetros) resolviendo los sistemas de ecuaciones (4.21.13) y (4.21.18). Tomando distintos valores para n se genera una sucesión de coeficientes aproximados que convergen a los valores exactos, dentro del marco de la ecuación de Boltzmann, pues el conjunto de polinomios de Sonine forman un conjunto completo de funciones.

Para llegar a evaluar explícitamente los coeficientes de transporte es necesario entonces evaluar los elementos de matriz Λ_{pq} y H^{pq} introducidos más arriba.

4.22. Evaluación de los elementos de matriz

El trabajo ahora consiste en reducir las integrales definidas en (4.21.8) y (4.21.16). Antes de considerar el caso general determinemos el siguiente par de integrales:

$$I_1 = [S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}}, S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}}] \quad (4.22.1)$$

$$I_2 = \left[\vec{\mathcal{C}}\vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3}\mathcal{C}^2\mathbf{1}, \vec{\mathcal{C}}\vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3}\mathcal{C}^2\mathbf{1} \right] \quad (4.22.2)$$

que están presentes en las aproximaciones de más bajo orden.

INTEGRAL I_1 .

$$\begin{aligned} I_1 &= \int S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}} \cdot I(S_{3/2}^{(1)}\vec{\mathcal{C}})d^3\vec{c} \\ &= \frac{1}{4n^2} \int f^{[0]}f_1^{[0]} \left[S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}} + S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_1^2)\vec{\mathcal{C}}_1 \right. \\ &\quad \left. - S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}} - S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_1^2)\vec{\mathcal{C}}_1 \right]^2 g b d b d \epsilon d^3\vec{c} d^3\vec{c}_1 \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-\mathcal{C}^2 - \mathcal{C}_1^2} \left[S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}} + S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_1^2)\vec{\mathcal{C}}_1 \right. \\ &\quad \left. - S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}^2)\vec{\mathcal{C}} - S_{3/2}^{(1)}(\mathcal{C}_1^2)\vec{\mathcal{C}}_1 \right]^2 g b d b d \epsilon d^3\vec{c} d^3\vec{c}_1 \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-\mathcal{C}^2 - \mathcal{C}_1^2} \left[\mathcal{C}^2\vec{\mathcal{C}} + \mathcal{C}_1^2\vec{\mathcal{C}}_1 \right. \\ &\quad \left. - \mathcal{C}^2\vec{\mathcal{C}} - \mathcal{C}_1^2\vec{\mathcal{C}}_1 \right]^2 g b d b d \epsilon d^3\vec{c} d^3\vec{c}_1 \end{aligned}$$

Haciendo ahora el cambio de variables a coordenadas velocidad del centro de masas y velocidad relativa (convenientemente adimensionalizadas)

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_0 &\equiv \frac{1}{2}(\vec{\mathcal{C}} + \vec{\mathcal{C}}_1) \\ \hat{g} &\equiv \vec{\mathcal{C}} - \vec{\mathcal{C}}_1 \end{aligned}$$

se obtiene

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} e^{-\hat{g}^2/2} \left[\hat{g}^2(\hat{g} \cdot \vec{\mathcal{G}}_0)^2 \right. \\ &\quad \left. + \hat{g}'^2(\hat{g}' \cdot \vec{\mathcal{G}}_0)^2 - 2(\hat{g} \cdot \hat{g}')(\hat{g} \cdot \vec{\mathcal{G}}_0)(\hat{g}' \cdot \vec{\mathcal{G}}_0) \right] \\ &\quad g b d b d \epsilon d^3\vec{\mathcal{G}}_0 d^3\hat{g} \end{aligned}$$

Integremos el tercero de estos términos con respecto a $\vec{\mathcal{G}}_0$

$$\begin{aligned} &\int e^{-2\mathcal{G}_0^2} (\hat{g} \cdot \vec{\mathcal{G}}_0)(\hat{g}' \cdot \vec{\mathcal{G}}_0) d^3\vec{\mathcal{G}}_0 \\ &= \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} \hat{g}\hat{g}' : \vec{\mathcal{G}}_0\vec{\mathcal{G}}_0 d^3\vec{\mathcal{G}}_0 \\ &= \hat{g}\hat{g}' : \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} \vec{\mathcal{G}}_0\vec{\mathcal{G}}_0 d^3\vec{\mathcal{G}}_0 \\ &= \hat{g}\hat{g}' : \mathbf{1} \frac{1}{3} \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} \mathcal{G}_0^2 d^3\vec{\mathcal{G}}_0 \\ &= (\hat{g} \cdot \hat{g}') \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty e^{-2\mathcal{G}_0^2} \mathcal{G}_0^4 d\mathcal{G}_0 \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{8\sqrt{2}} (\hat{g} \cdot \hat{g}') \end{aligned}$$

Reemplazando este resultado en I_1 se obtiene

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\sqrt{2}}{64\pi^{3/2}} \int e^{-\hat{g}^2/2} (\hat{g}^4 + \hat{g}'^4 - 2(\hat{g} \cdot \hat{g}'^2)) \\ &\quad \times g b d b d \epsilon d^3\hat{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\sqrt{2}}{32\pi^{3/2}} \int e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^4 (1 - \cos^2 \chi) \\
&\quad \times g b' d b d \epsilon d^3 \hat{g} \\
&= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k_B T}{m \pi}} \int_0^\infty e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^7 \\
&\quad \left[2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^2 \chi) b d b \right] d \hat{g}
\end{aligned}$$

INTEGRAL I_2 . Esta integral es completamente análoga a la anterior y es posible usar el mismo cambio de variables

$$\begin{aligned}
I_2 &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-\mathcal{C}^2 - \mathcal{C}_1^2} (\vec{\mathcal{C}}_1 \vec{\mathcal{C}}_1' + \vec{\mathcal{C}}_1' \vec{\mathcal{C}}_1 - \vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} \\
&\quad - \vec{\mathcal{C}}_1 \vec{\mathcal{C}}_1')^2 g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{C}} d^3 \vec{\mathcal{C}}_1 \\
&= \frac{1}{16\pi^3} \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} e^{-\hat{g}^2/2} (\hat{g}' \hat{g}' - \hat{g} \hat{g})^2 \\
&\quad g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{G}}_0 d^3 \hat{g} \\
&= \frac{\sqrt{2}}{64\pi^{3/2}} \int e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^4 2(1 - \cos^2 \chi) \\
&\quad g b d b d \epsilon d^3 \hat{g} \\
&= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \int_0^\infty e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^7 \\
&\quad \left[2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^2 \chi) b d b \right] d \hat{g}
\end{aligned}$$

El cálculo para polinomios de orden superior es un poco más complicado pero es esencialmente el mismo desarrollo.

ELEMENTOS Λ^{pq} . La función generatriz de los polinomios de Sonine es

$$\frac{1}{(1-s)^{v+1}} e^{-\frac{xs}{1-s}} = \sum_0^\infty s^q S_v^{(q)}(x) \quad (4.22.3)$$

por tanto la función

$$\begin{aligned}
I_\Lambda &= \left[\frac{1}{(1-s)^{5/2}} e^{-\frac{\mathcal{C}^2 s}{1-s}} \vec{\mathcal{C}}, \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \right. \\
&\quad \left. \times e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}_1 \right]
\end{aligned}$$

es la función generatriz de los paréntesis

$$\left[S_{3/2}^{(q)}(\mathcal{C}^2) \vec{\mathcal{C}}, S_{3/2}^{(r)}(\mathcal{C}_1^2) \vec{\mathcal{C}}_1 \right] \quad (4.22.4)$$

En forma más explícita, la integral I_Λ se expande en

$$\begin{aligned}
I_\Lambda &= \frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{1}{4\pi^2} \int f^{[0]} f_1^{[0]} \\
&\quad g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{C}} d^3 \vec{\mathcal{C}}_1 \times \\
&\quad \left[e^{-\frac{\mathcal{C}^2 s}{1-s}} \vec{\mathcal{C}} + e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}_1 - e^{-\frac{\mathcal{C}^2 s}{1-s}} \vec{\mathcal{C}}' - e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}_1' \right] \times \\
&\quad \left[e^{-\frac{\mathcal{C}^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}} + e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}_1 - e^{-\frac{\mathcal{C}^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}' - e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}}_1' \right]
\end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}
\vec{\mathcal{C}} &= \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \vec{C} \\
f^{[0]} &= n \sqrt{\frac{m}{2k_B T \pi}} e^{-\frac{m \vec{C}^2}{2k_B T}}
\end{aligned}$$

Cambiando coordenadas $\vec{c} \rightarrow \vec{C} \rightarrow \vec{\mathcal{C}}$, la integral se reduce a

$$\begin{aligned}
I_\Lambda &= \frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-\mathcal{C}^2 - \mathcal{C}_1^2} \\
&\quad g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{C}} d^3 \vec{\mathcal{C}}_1 [\dots] [\dots]
\end{aligned}$$

y usando coordenadas velocidad del centro de masas y velocidad relativa adimensionalizadas se llega a

$$\begin{aligned}
I_\Lambda &= \frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-2\mathcal{G}_0^2 - \hat{g}^2/2} \\
&\quad g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{G}}_0 d^3 \hat{g} [\dots] [\dots]
\end{aligned}$$

La integral anterior corresponde a la suma de 16 términos de la forma genérica

$$\frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{1}{4\pi^3} \int e^{-\hat{g}^2/2} I(\hat{g}, \hat{g}') g b d b d \epsilon d^3 \vec{\mathcal{G}}_0 \quad (4.22.5)$$

donde

$$\begin{aligned}
I(\hat{g}, \hat{g}') &= \int e^{-2\vec{\mathcal{G}}_0^2} e^{-\frac{\hat{g}^2 s}{1-s}} \\
&\quad \times e^{-\frac{\mathcal{C}_1^2 t}{1-t}} \vec{\mathcal{C}} \cdot \vec{\mathcal{C}}_1' d^3 \vec{\mathcal{G}}_0
\end{aligned}$$

Determinemos entonces esta última integral. Los productos internos entre las distintas velocidades en términos de las nuevas coordenadas son

$$\begin{aligned}
\vec{\mathcal{C}} \cdot \vec{\mathcal{C}}_1' &= \left(\vec{\mathcal{G}}_0 + \frac{1}{2} \hat{g} \right) \cdot \left(\vec{\mathcal{G}}_0 + \frac{1}{2} \hat{g}' \right) \\
&= \mathcal{G}_0^2 + \frac{1}{2} \vec{\mathcal{G}}_0 \cdot (\hat{g} + \hat{g}') + \frac{1}{4} \hat{g} \cdot \hat{g}' \\
\mathcal{C}^2 &= \mathcal{G}_0^2 + \vec{\mathcal{G}}_0 \cdot \hat{g} + \frac{1}{4} \hat{g}^2 \\
\mathcal{C}_1'^2 &= \mathcal{G}_0^2 + \vec{\mathcal{G}}_0 \cdot \hat{g}' + \frac{1}{4} \hat{g}'^2
\end{aligned}$$

Reemplazado en las últimas dos relaciones en el con argumento de las exponenciales se obtiene

$$\begin{aligned} \text{exponente} &= 2\mathcal{G}_0^2 + \frac{s}{1-s} \left(\mathcal{G}_0^2 + \vec{\mathcal{G}}_0 \cdot \hat{g} + \frac{1}{4} \hat{g}^2 \right) \\ &+ \frac{t}{1-t} \left(\mathcal{G}_0^2 + \vec{\mathcal{G}}_0 \cdot \hat{g}' + \frac{1}{4} \hat{g}'^2 \right) \\ &= \left(2 + \frac{1}{1-s} + \frac{1}{1-t} \right) \mathcal{G}_0^2 \\ &+ \left(\frac{s}{1-s} \hat{g} + \frac{t}{1-t} \hat{g}' \right) \cdot \vec{\mathcal{G}}_0 \\ &+ \frac{1}{4} \left(\frac{s}{1-s} \hat{g}^2 + \frac{t}{1-t} \hat{g}'^2 \right) \end{aligned}$$

Sean

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(2 + \frac{1}{1-s} + \frac{1}{1-t} \right) \\ \vec{\beta} &= \left(\frac{s}{1-s} \hat{g} + \frac{t}{1-t} \hat{g}' \right) \\ \gamma &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{1-s} \hat{g}^2 + \frac{1}{1-t} \hat{g}'^2 \right) \end{aligned}$$

e introduzcamos la variable

$$\vec{\Upsilon} = \left(\vec{\mathcal{G}}_0 + \frac{\vec{\beta}}{\alpha} \right) \quad (4.22.6)$$

en la integral $I(\hat{g}, \hat{g}')$. Entonces

$$\begin{aligned} I(\hat{g}, \hat{g}') &= \int e^{-\alpha \Upsilon^2 - \gamma + \frac{\beta^2}{4\alpha}} \left(\Upsilon^2 + \left(\frac{\vec{\beta}}{\alpha} - \frac{\hat{g}}{2} \right) \cdot \left(\frac{\vec{\beta}}{\alpha} - \frac{\hat{g}}{2} \right) \right) d^3 \vec{\Upsilon} \\ &= e^{-\gamma + \frac{\beta^2}{4\alpha}} \int e^{-\alpha \Upsilon^2} (\Upsilon^2 + \delta) d^3 \vec{\Upsilon} \end{aligned}$$

donde en esta última expresión el término lineal en $\vec{\Upsilon}$ desaparece al integrar por paridad y donde se ha definido

$$\delta = \left(\frac{\vec{\beta}}{\alpha} - \frac{\hat{g}}{2} \right) \cdot \left(\frac{\vec{\beta}}{\alpha} - \frac{\hat{g}}{2} \right) \quad (4.22.7)$$

Realizando la integración se obtiene finalmente que

$$I(\hat{g}, \hat{g}') = 4\pi e^{-\gamma + \frac{\beta^2}{4\alpha}} (I_1(\alpha) + \delta I_2(\alpha)) \quad (4.22.8)$$

$$I_1 = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2}$$

$$I_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2}$$

debido a que $\hat{g}^2 = \hat{g}'^2$, la integral I es función de s , t , \hat{g}^2 y $\cos \chi$. Reemplazando en cada uno de los 16 términos de la integral original se obtiene

$$\begin{aligned} I_\Lambda &= \frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{4}{\pi^2} \int e^{-\hat{g}^2/2} \\ &[I(s, t, \hat{g}^2, 1) + I(s, t, \hat{g}^2, -1) \\ &- I(s, t, \hat{g}^2, \cos \chi) - I(s, t, \hat{g}^2, -\cos \chi)] \\ &g b d b d \epsilon d^3 \hat{g} \\ &= \frac{1}{(1-s)^{5/2}} \frac{1}{(1-t)^{5/2}} \frac{16}{\pi} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \\ &\int_0^\infty e^{-\hat{g}^2/2} [I(s, t, \hat{g}^2, 1) + I(s, t, \hat{g}^2, -1) \\ &- I(s, t, \hat{g}^2, \cos \chi) - I(s, t, \hat{g}^2, -\cos \chi)] \hat{g}^3 d \hat{g} b d b d \epsilon \end{aligned} \quad (4.22.9)$$

y por tanto los elementos de matriz Λ^{qr} están determinados por la expresión

$$\Lambda^{qr} = \frac{8m}{75k_B^2 T} \frac{1}{q! r!} \frac{\partial}{\partial s^q} \frac{\partial}{\partial t^r} [I_\Lambda(s, t)]_{s=0, t=0} \quad (4.22.10)$$

ELEMENTOS H^{pq} . Estos elementos de matriz son completamente análogos. La función

$$\begin{aligned} I_H &= \left[\frac{1}{(1-s)^{7/2}} e^{-\frac{\mathcal{C}^2 s}{1-s}} \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right), \right. \\ &\left. \frac{1}{(1-t)^{7/2}} e^{-\frac{\mathcal{C}^2 t}{1-t}} \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) \right] \end{aligned}$$

es la generatriz de las integrales

$$\left[S_{5/2}^{(q)}(\mathcal{C}^2) \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right), S_{5/2}^{(r)}(\mathcal{C}^2) \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) \right] \quad (4.22.11)$$

En este caso la integral respecto de $\vec{\mathcal{G}}_0$ es

$$\begin{aligned} I(\hat{g}, \hat{g}') &= \int e^{-2\mathcal{G}_0^2} e^{-\frac{\mathcal{C}^2 s}{1-s}} e^{-\frac{\mathcal{C}^2 t}{1-t}} \\ &\times \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) : \left(\vec{\mathcal{C}} \vec{\mathcal{C}} - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \mathbf{1} \right) \end{aligned}$$

Usando el mismo cambio de coordenadas de la sección anterior y después de un poco de álgebra es directo llegar a que

$$\begin{aligned} I(s, t, \hat{g}^2, \cos \chi) &= e^{-\gamma + \frac{\beta^2}{4\alpha}} \\ &\int e^{-\alpha \Upsilon^2} [\Upsilon^4 + \delta_1 \Upsilon^2 + \delta_2] d^3 \vec{\Upsilon} \\ &= 4\pi e^{-\gamma + \frac{\beta^2}{4\alpha}} [I_0(\alpha) \\ &\quad + \delta_1 I_1(\alpha) + \delta_2 I_2(\alpha)] \end{aligned}$$

donde se ha dejado como ejercicio al lector encontrar las expresiones para δ_1 y δ_2 . Por tanto la función I_H es

$$\begin{aligned} I_H &= \frac{1}{(1-s)^{7/2}} \frac{1}{(1-t)^{7/2}} \frac{16}{\pi} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \\ &\int_0^\infty e^{-\hat{g}^2/2} [I(s, t, \hat{g}^2, 1) \hat{g}^3 + I(s, t, \hat{g}^2, -1) \\ &\quad - I(s, t, \hat{g}^2, \cos \chi) - I(s, t, \hat{g}^2, -\cos \chi)] d\hat{g} \end{aligned} \quad (4.22.12)$$

y los elementos de matriz H^{qr} están determinados por

$$H^{qr} = \frac{2}{5k_B T} \frac{1}{q!r!} \frac{\partial}{\partial s^q} \frac{\partial}{\partial t^r} [I_H]_{s=0, t=0} \quad (4.22.13)$$

FUNCIONES $\Omega^{(l,r)}$. Al desarrollar las expresiones (4.22.10) y (4.22.13) usando (4.22.9) Y (4.22.12), se obtiene que los elementos de matriz Λ^{qr} y H^{qr} son combinaciones lineales de las funciones $\Omega^{(l,r)}$ definidas por

$$\Omega^{(l,r)}(T) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \int_0^\infty e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^{2r+3} Q^{(l)}(\hat{g}) d\hat{g} \quad (4.22.14)$$

con

$$Q^{(l)}(\hat{g}) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b db \quad (4.22.15)$$

Las funciones $\Omega^{(l,r)}$ se determinan entonces a partir de la dinámica de las colisiones binarias (son funciones del ángulo de scattering) y representan *secciones eficaces efectivas* para los procesos de scattering en un gas.

En particular los elementos de matriz usados para determinar los coeficientes de transporte al orden

más bajo son

$$\Lambda^{1,1} = \frac{32m}{75} \frac{\Omega^{(2,2)}}{k_B^2 T} \quad (4.22.16)$$

$$H^{0,0} = \frac{8}{5} \frac{\Omega^{(2,2)}}{k_B T} \quad (4.22.17)$$

y por tanto los coeficientes de transporte a ese orden de aproximación son

$$k = \frac{25}{16} \frac{k_B T}{\Omega^{(2,2)}} \left[\frac{3}{2} \frac{k_B}{m} \right] \quad (4.22.18)$$

$$\eta = \frac{5}{8} \frac{k_B T}{\Omega^{(2,2)}} \quad (4.22.19)$$

4.23. Potenciales moleculares sencillos

Para poder calcular coeficientes de transporte es necesario modelar las fuerzas entre las moléculas. Tan solo con las fuerzas explícitas se puede emprender la tarea de calcular las integrales Ω . En todo este curso se ha supuesto que las interacciones son de corto alcance y que los choques son binarios en el sentido que los choques se producen entre partículas *libres* que después del choque siguen libres. El choque mismo tarda un tiempo τ que es del orden del cociente entre el alcance del potencial y la velocidad térmica. Puesto que las partículas que componen un gas tienen grados de libertad internos, entonces se puede tener en principio choques inelásticos cuando hay traspaso de energía hacia o desde estos grados de libertad internos. Incluso, si las partículas son moléculas, podría haber intercambio de átomos (una reacción química). Pero en lo que sigue se despreciará todos estos efectos y, además, nos restringiremos a partículas esféricamente simétricas,

Pero los átomos o moléculas sí pueden sufrir distorsión durante el choque. Es fácil estimar que las velocidades típicas de las moléculas de un gas son órdenes de magnitud más chicas que la de los electrones en sus orbitales, por lo que la distorsión de la nube electrónica puede calcularse en cada instante suponiendo que las moléculas están detenidas. Esto permite utilizar argumentos semiclassical.

Nos restringiremos al caso de gases monoatómicos y estos, a temperatura ambiente, son tan solo los gases nobles. Estos átomos tienen sus capas electrónicas completas y en muchos sentidos

se comportan como esferas perfectas. Pero cuando se aplica un campo eléctrico externo a uno de estos átomos, el átomo se polariza, es decir, el centro de sus cargas negativas (el centro de gravedad de los electrones) ya no coincide con la posición del núcleo. Como resultado de esto aparece un dipolo efectivo $\vec{\mu}$, el cual es proporcional al campo eléctrico externo aplicado

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}} \quad (4.23.1)$$

α es la polarizabilidad del átomo. A su vez el dipolo genera un campo eléctrico propio, proveniente del potencial eléctrico V que genera el dipolo,

$$V \sim \frac{\vec{\mu} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|^3} \quad (4.23.2)$$

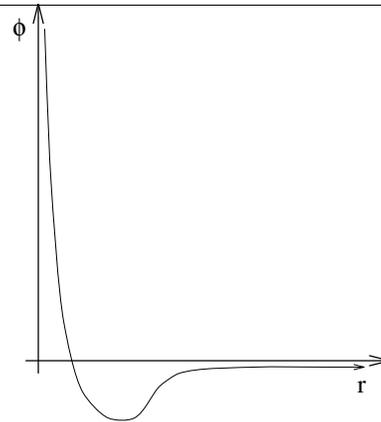
La energía potencial del dipolo $\vec{\mu}$ en un campo eléctrico externo es

$$\phi = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (4.23.3)$$

Cuando dos de estos átomos están a cierta distancia se produce una inducción mutua de polarizaciones (la naturaleza misma del fenómeno que gatilla esta inducción se puede entender en el contexto de electrodinámica cuántica). El efecto es atractivo y aceptando que el fenómeno de inducción de dipolos ocurre y que la distancia entre los átomos es relativamente grande, entonces puede hacerse las siguientes consideraciones. El potencial V decae con la distancia como r^{-2} , por tanto el campo que produce el dipolo se comporta como $E \sim r^{-3}$ y por tanto $\mu \sim r^{-3}$ y de aquí que $\phi \sim r^{-6}$. En resumen,

$$\phi(r) \sim -c r^{-6} \quad (r \rightarrow \infty) \quad (4.23.4)$$

donde la constante c es proporcional al producto de las polarizabilidades α de los átomos. Existen distintas deducciones del potencial en el contexto de mecánica cuántica y ellas dan un comportamiento de $\phi(r)$ a distancias grandes dado por (4.23.4). A distancias suficientemente cortas este resultado no solo no es válido, sino que además las fuerzas son repulsivas.



Sobre la forma que debería darse a la parte repulsiva no hay un esquema tan claro y diversos autores han definido potenciales diferentes con distintos grados de éxito. Estos potenciales tienen algunos parámetros que permiten hacer ajustes para dar cuenta de las propiedades macroscópicas observadas. Lo ideal es tener un potencial con muy pocos parámetros que permita ajustar razonablemente bien no solo las propiedades de transporte sino también los coeficientes viriales, la compresibilidad y otros. A continuación se menciona algunos de ellos.

POTENCIAL DE ESFERAS DURAS. Este es un potencial extremadamente sencillo,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

Aunque no es muy realista tiene la ventaja de permitir hacer cálculos analíticos exactos. Como es tan sencillo, la dependencia en la temperatura que tienen los coeficientes de transporte es mala.

CENTRO PUNTUAL DE REPULSIÓN. Tampoco el potencial

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^v \quad (4.23.5)$$

es bueno pero tiene una pendiente menos exagerada con la distancia. Además como tiene dos parámetros permite ajustes algo mejores. La dureza de las moléculas es gobernada por v y resulta útil usar $v = 9$ y $v = 15$ para moléculas llamadas blandas y duras respectivamente. Nuevamente este potencial no tiene parte atractiva.

Un caso muy interesante es $v = 4$ (moléculas de Maxwell) porque en este caso hay varios cálculos que pueden hacerse en forma explícita. Esto es

así porque los polinomios de Sonine resultan ser en este caso autofunciones exactas del operador de colisiones. Si se toma $v \rightarrow \infty$ se recupera esferas duras.

MODELO DE SUTHERLAND. Este combina al de esfera dura y al que recién hemos visto,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^v & r > \sigma \end{cases}$$

Ahora se tiene tres parámetros: v , ε y σ . Normalmente se lo usa con $v = 6$. Se puede ajustar para que dé razonablemente bien la dependencia en T de los coeficientes de transporte y no es difícil de manejar computacionalmente. Pero a temperaturas muy altas falla porque el centro se comporta como esfera estrictamente dura lo que no es realista.

POTENCIAL DE LENNARD-JONES. Lennard-Jones resolvió las dificultades de los potenciales anteriores en 1924 proponiendo

$$\phi(r) = \frac{d}{r^\delta} - \frac{c}{r^\gamma} \quad (4.23.6)$$

donde es necesario que $\delta > \gamma$ para que la parte atractiva domine lejos y la parte repulsiva domine a distancias cortas. La elección más común de parámetros es

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4.23.7)$$

donde ahora σ es el punto en que el potencial cambia de signo, $-\varepsilon$ es la energía potencial mínima, la que ocurre a distancia $r = 2^{1/6}\sigma$.

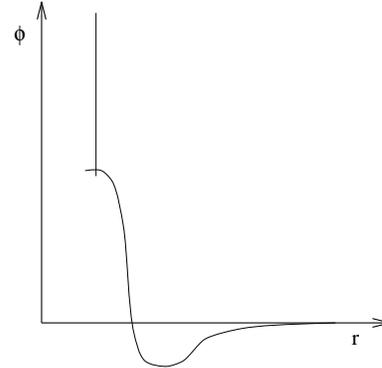
Este es el potencial que ha encontrado la más amplia gama de aplicaciones en la literatura. En parte esto se debe a la enorme cantidad de datos experimentales que se puede acomodar con tan solo los dos parámetros del potencial. La parte repulsiva, sin embargo, no es todo lo repulsiva que se necesita para ser realista. Algunos autores han escogido $\delta = 18$ para tener el mejor ajuste al segundo coeficiente virial de los gases nobles.

Pero a muy corto alcance se espera que el potencial crezca realmente en forma exponencial y ninguno de los potenciales vistos hasta ahora dan tal comportamiento.

POTENCIAL DE BUCKINGHAM (6-EXP) MODIFICADO.

Este potencial tiene la forma

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_1(r) = \frac{\varepsilon}{1-6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1-r/\sigma)} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r > r_{\max} \\ \infty & r < r_{\max} \end{cases}$$



La función ϕ_1 en el rango completo $0 \leq r < \infty$ tiene tanto un máximo como un mínimo si α es suficientemente grande y ϕ_1 se va a $-\infty$ para $r \rightarrow 0$. El potencial absolutamente duro que se agrega salva la situación. Se toma r_{\max} en el r para el cual ϕ_1 tiene su máximo. De esta manera el potencial tiene también tres parámetros, ε , α y σ . Los resultados que se obtiene con él son bastante buenos con α en el rango 12 a 16.

POTENCIAL DE KIHARA. Otra forma de superar el comportamiento repulsivo incorrecto del potencial de Lennard-Jones lo dió Kihara desplazando el punto singular,

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-a}\right)^6 \right] \quad (4.23.8)$$

donde a es la distancia mínima a la cual el potencial intermolecular se hace infinito. Nuevamente se tiene un potencial de tres parámetros. Da resultados mejor que Lennard-Jones tanto para los coeficientes de transporte como para los coeficientes viriales.

* * *

Hasta aquí se ha presentado estos potenciales para gases sin mezcla. Si hay mezclas y las partículas siguen siendo esféricamente simétricas, sin embargo, se puede usar los mismos potenciales pero los parámetros que se usa son los propios de cada especie y de ellos se debe decidir los parámetros en el caso en que interactúan partículas de especies distintas. Para lograr esto existen *reglas de*

combinación o mezcla que, si bien no son exactas, resultan bastante prácticas.

Para esferas rígidas es obvio que la distancia σ_{AB} entre los centros, en el momento del contacto, se relaciona a los diámetros de las partículas por

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (4.23.9)$$

Los potenciales de Lennard-Jones y de Buckingham (6-exp) modificado se comportan como $c_A r^{-6}$ para distancia grandes. Esta relación debe valer también entre partículas de distinta especie. Y como las constantes c son proporcionales al producto de las polarizabilidades es natural esperar que

$$c_{AB}^2 = c_A c_B \quad (4.23.10)$$

Pero en esos potenciales la constante c aparece como $4\epsilon\sigma^6$ por lo cual la exigencia es que

$$\epsilon_{AB}\sigma_{AB}^6 = \sqrt{\epsilon_A\sigma_A^6 \epsilon_B\sigma_B^6} \quad (4.23.11)$$

y se ha comprobado que esta relación es la que mejor conduce a concordancia con las observaciones. A menudo esto se combina con aceptar, para estos potenciales, que (4.23.9)...(?) Pero como a menudo $\sigma_A \approx \sigma_B$ es más sencillo utilizar

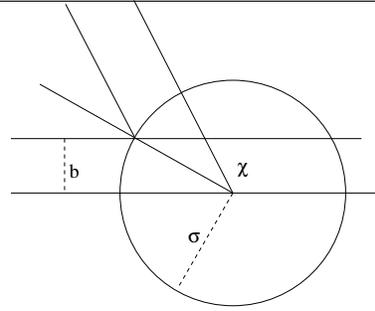
$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (4.23.12)$$

4.24. Coeficientes de transporte para modelos específicos

En esta sección revisaremos algunos modelos sencillos en los que se pueden determinar en forma más o menos explícita los coeficientes de transporte.

4.24.1. Esferas duras

Para este modelo es posible obtener el ángulo de scattering χ directamente de la geometría, como lo muestra la figura 4.24.1, por tanto



Scattering por una esfera dura.

$$\cos \chi/2 = \frac{b}{\sigma} \quad (4.24.1)$$

y de aquí

$$\begin{aligned} Q^{(l)} &= 2\pi \int_0^\sigma (1 - \cos^l \chi) b db \\ &= 2\pi \int_0^\sigma (1 - [2\cos^2 \chi/2 - 1]^l) b db \\ &= 2\pi \int_0^\sigma \left(1 - \left[\frac{b^2}{\sigma^2} - 1\right]^l\right) b db \\ &= 2\pi\sigma^2 \int_0^1 (1 - [2x^2 - 1]^l) x dx \\ &= \pi\sigma^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^l}{l+1}\right) \end{aligned}$$

reemplazando en la expresión (4.22.14) se obtiene

$$\Omega^{(l,r)} = \frac{2^{r+1}}{16} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} (r+1)! Q^{(l)} \quad (4.24.2)$$

Como todas las funciones Ω son proporcionales a \sqrt{T} es claro que tanto la viscosidad como la conductividad térmica para este modelo son proporcionales a $T^{1-1/2} = \sqrt{T}$.

Así se tiene que

$$Q^{(2)} = \frac{2\pi\sigma^2}{3} \quad (4.24.3)$$

$$\Omega(2,2) = \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \quad (4.24.4)$$

Por ejemplo, (4.22.19) se reduce a

$$\eta = \frac{5}{16\sigma^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}} \quad (4.24.5)$$

que es el valor de η al más bajo orden que arroja el método de Chapman-Enskog.

4.24.2. Centros puntuales de repulsión

Los centros puntuales de repulsión corresponden a sistemas descritos por el potencial

$$V(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^v \quad (4.24.6)$$

La relación entre el ángulo de scattering y el potencial de interacción entre las partículas está dado por (ver por ejemplo Fetter y Walecka),

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - (b/r)^2 - 2V(r)/\mu g^2}} \quad (4.24.7)$$

con g la velocidad relativa de las partículas, μ la masa reducida y r_0 la distancia de acercamiento máximo al centro de fuerzas. Reemplazando (4.24.6) en (4.24.7) y haciendo el cambio de variables $y = b/r$ la expresión para el ángulo de scattering queda

$$\chi = \pi - 2 \int_0^{y_0} \frac{dy}{\sqrt{1 - y^2 - y^v/z^v}} \quad (4.24.8)$$

con y_0 solución de $1 - y^2 - y^v/z^v = 0$ y z definido por

$$z = \frac{b}{\sigma} \left(\frac{\mu g^2}{2}\right)^{1/v} \quad (4.24.9)$$

Las variables g y b aparecen en las expresiones sólo a través de z , por tanto

$$Q^{(l)} = 2\pi\sigma^2 \left(\frac{2}{\mu g^2}\right)^{1/v} \int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi(z)) z dz \quad (4.24.10)$$

y

$$\begin{aligned} \Omega^{(l,r)} &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} 2\pi\sigma^2 \left[\int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi(z)) z dz \right] \\ &\times \left(\frac{2}{\mu}\right)^{2/v} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{-2/v} \\ &\times \int_0^{\infty} e^{-\hat{g}^2/2} \hat{g}^{2r+3-2/v} d\hat{g} \end{aligned}$$

Por tanto $\Omega^{(l,r)} \sim T^{(v-4)/v}$. Los casos límites son $v = 4$, moléculas de Maxwell. Este caso es de importancia pues para este sistema las ecuaciones (4.18.10) y (4.18.11) pueden ser resueltas en forma exacta y los coeficientes de transportes son proporcionales a T , y $v \rightarrow \infty$, donde se recupera el caso de esferas duras.

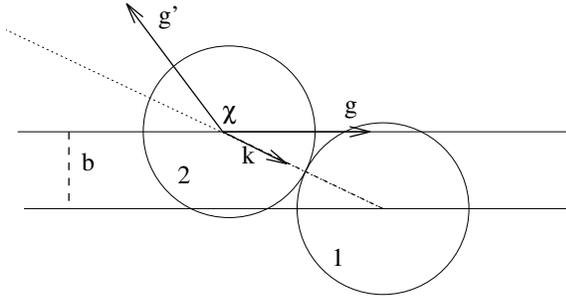
Capítulo 5

La Ecuación de Enskog

5.25. Sistemas más densos

Consideremos un gas de esferas duras de diámetro σ . En (2.1.10) se dijo que el número esperado de choques por unidad de tiempo es

$$f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) f(\vec{r}, \vec{c}_2, t) g b d b d \varepsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r \quad (5.25.1)$$



Introduciremos el vector \hat{k} que apunta en la dirección de la línea que va del centro de la esfera 2 a la esfera 1. Se puede ver que el ángulo que forman \hat{k} y la velocidad relativa inicial \vec{g} es

$$\psi = \frac{1}{2}(\pi - \chi) \quad (5.25.2)$$

donde χ es el ángulo que caracteriza al choque y que forma \vec{g} y \vec{g}' . Sabemos que la relación entre σ y el parámetro de impacto b es $b = \sigma \sin \psi$ de donde $b db = \sigma^2 \sin \psi \cos \psi d\psi$, pero $\vec{g} \cdot \hat{k} = g \cos \psi$ entonces $g b db d\varepsilon = \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} \sin \psi d\psi d\varepsilon$. Fijando \vec{g} como el 'eje Γ ', ψ y ε juegan el papel de los ángulos de coordenadas esféricas y \hat{k} es la dirección del ' \hat{r} ' correspondiente, es decir,

$$\begin{aligned} d^2 k &= \sin \psi d\psi d\varepsilon \\ g b db d\varepsilon &= \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k \end{aligned}$$

Pero las dos esferas no están en el mismo punto, como sugiere (5.25.1). Si "1" está en \vec{r} , "2" está en $\vec{r} - \sigma \hat{k}$. Para gases en los cuales ρ_V no es despreciable la probabilidad de choque aumenta (ver §1.3). En tales casos Enskog propuso modificar (5.25.1) tanto tomando en cuenta que las dos distribuciones deben ser evaluadas en posiciones distintas como usando un factor $\chi(\vec{r}, t)$ (aun sin especificar) que modifica el producto para considerar que existe una correlación entre las posiciones de las partículas que chocan. La tasa de choques para el cálculo de T^- ahora es

$$\chi(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) f(\vec{r} - \sigma \hat{k}, \vec{c}_2, t) \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r \quad (5.25.3)$$

Nótese que χ es evaluado en el punto de contacto entre 1 y 2.

Pero por cada choque existe uno inverso (para el cálculo de T^+), para el cual \vec{c}_1 y \vec{c}_2 son las velocidades finales, las posiciones de 1 y 2 son intercambiadas y por tanto $\hat{k} \rightarrow -\hat{k}$ y $\vec{g} \rightarrow -\vec{g}$. Designando \vec{r} la posición de 2 la tasa se escribe

$$\chi(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}'_1, t) f(\vec{r} + \sigma \hat{k}, \vec{c}'_2, t) \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r \quad (5.25.4)$$

Se llega entonces a una generalización de la ecuación de Boltzmann debida a Enskog

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f &= \int \left\{ \chi(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}'_1, t) f(\vec{r} + \sigma \hat{k}, \vec{c}'_2, t) \right. \\ &\quad \left. - \chi(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) f(\vec{r} - \sigma \hat{k}, \vec{c}_2, t) \right\} \times \\ &\quad \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.25.5)$$

que difiere de la de Boltzmann en el operador colisional de la derecha y que llamaremos J_E para distinguirlo del operador J de Boltzmann.

A continuación se expande la función χ y las funciones f del lado derecho en torno a \vec{r} (es decir,

estas funciones y sus gradientes ahora son evaluados en \vec{r}) obteniéndose

$$J_E = J_0 + J_1 + J_2 \quad (5.25.6)$$

J_0 es el operador J de Boltzmann multiplicado por χ , $J_0 = \chi J$ los otros son

$$J_1 = \sigma^2 \int \left\{ \chi \hat{k} \cdot (f'_1 \nabla_r f'_2 + f_1 \nabla_r f_2) + \frac{1}{2} (\hat{k} \cdot \nabla_r \chi) (f'_1 f'_2 + f_1 f_2) \right\} \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \quad (5.25.7)$$

$$J_2 = \frac{\sigma^3}{2} \int \left\{ \chi \hat{k} \hat{k} : (f'_1 \nabla_r \nabla_r f'_2 - f_1 \nabla_r \nabla_r f_2) + (\hat{k} \cdot \nabla_r \chi) \hat{k} \cdot (f'_1 \nabla_r f'_2 - f_1 \nabla_r f_2) + \frac{1}{4} (\hat{k} \hat{k} : \nabla_r \nabla_r \chi) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \right\} \times \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \quad (5.25.8)$$

y la ecuación de Enskog entonces es

$$\mathcal{D}f = J_0[ff] + J_1[ff] + J_2[ff] \quad (5.25.9)$$

Si el sistema es uniforme, la distribución f no depende de la posición y los términos J_1 y J_2 se anulan, lo que conduce a una ecuación casi igual a la de Boltzmann, con la única diferencia que J_0 tiene ahora un factor χ . En este caso puede volver a deducirse el teorema H concluyéndose nuevamente que en estado de régimen uniforme la distribución es Maxwelliana.

5.26. Flujos en sistemas más densos

Se estudiaron flujos a través de un elemento de superficie $d^2 \mathcal{S}$ en §1.2. En esa ocasión se supuso que las partículas eran puntuales y debido a ello los flujos eran de naturaleza puramente cinemática. Ahora, con partículas de diámetro σ , se debe agregar flujo debido a los choques que pueden ocurrir

a través de $d^2 \mathcal{S}$, es decir, choque entre partículas cuyos centros están a distinto lado de $d^2 \mathcal{S}$.

Sea \hat{n} la normal a $d^2 \mathcal{S}$. La condición de que las partículas choquen (se están acercando) es $\vec{g} \cdot \hat{k} > 0$. Convencionalmente la partícula 1 será la que está en el lado positivo de $d^2 \mathcal{S}$, es decir, $\hat{k} \cdot \hat{n} > 0$. Si \vec{r} es el punto de contacto, los centros de las dos esferas están en $\vec{r} \pm \frac{\sigma}{2} \hat{k}$.

El número promedio de choques por unidad de tiempo en torno a \vec{c}_1 , \vec{c}_2 y \hat{k} es

$$\chi(\vec{r}) f_1(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}) f_2(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}) \sigma^3 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \hat{n} d^2 \mathcal{S} \quad (5.26.1)$$

donde los subíndices en los f indican si el argumento es \vec{c}_1 ó \vec{c}_2 . Cada uno de estos choques provoca una transferencia $(\varphi'_1 - \varphi_1)$ de la cantidad φ a través de $d^2 \mathcal{S}$, por lo que la transferencia total de esta cantidad (debida a choques) por unidad de tiempo y de área es

$$\sigma^3 \chi(\vec{r}) \int (\varphi'_1 - \varphi_1) f_1(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}) f_2(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}) \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} \cdot \hat{n} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.26.2)$$

La integración es en el dominio $\vec{g} \cdot \hat{k} > 0$ y $\hat{k} \cdot \hat{n} > 0$. El vector

$$\vec{\Phi} = \sigma^3 \chi(\vec{r}) \int (\varphi'_1 - \varphi_1) f_1(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}) f_2(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}) \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.26.3)$$

es el *vector de flujo* asociado a la transferencia de φ debida a los choques.

Un caso particularmente interesante es aquel en que la cantidad trasferida es alguno de los invariantes aditivos ψ de los choques: $\psi_1 + \psi_2 = \psi'_1 + \psi'_2$. En tal caso al vector de flujo colisional se le denominará $\vec{\Psi}_\psi$ y el flujo se puede escribir en forma algo distinta. Intercámbiese la posición y velocidad de las dos partículas, entonces $\hat{k} \rightarrow -\hat{k}$, $\vec{g} \rightarrow -\vec{g}$ y $\psi'_1 - \psi_1 \rightarrow \psi'_2 - \psi_2$, que es igual a $-(\psi'_1 - \psi_1)$ por lo que el integrando en (5.26.3) permanece el mismo, pero la región de integración esta vez es $\hat{k} \cdot \hat{n} < 0$. Entonces $\vec{\Psi}_\psi$ se puede expresar como la semisuma de ambas formas,

$$\vec{\Psi}_\psi = \frac{\sigma^3 \chi(\vec{r})}{2} \int_{\vec{g} \cdot \hat{k} > 0} (\psi'_1 - \psi_1) f_1(\vec{r} + \frac{\sigma}{2} \hat{k}) f_2(\vec{r} - \frac{\sigma}{2} \hat{k}) \times \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.26.4)$$

El flujo completo es

$$\vec{\Psi} = \vec{\Psi}_K + \vec{\Psi}_\psi \quad (5.26.5)$$

donde

$$\vec{\Psi}_K = \int \psi f \vec{C} d^3 c \quad (5.26.6)$$

Suponiendo que el sistema es tal que las f varían suavemente con respecto a la posición, se puede expandir en torno a \vec{r} y $\bar{\Psi}_\phi$ toma la forma aproximada

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}_\phi = & \frac{\sigma^2 \chi}{2} \int (\psi'_1 - \psi_1) f_1 f_2 \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \\ & + \frac{\sigma^4 \chi}{4} \int (\psi'_1 - \psi_1) \left(f_1 f_2 \hat{k} \cdot \nabla_r \ln \frac{f_1}{f_2} \right) \\ & \times \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.26.7)$$

Si la cantidad ψ depende de la posición se ha supuesto que es evaluada en la misma posición \vec{r} en toda partes.

5.27. Leyes de conservación macroscópicas

Al multiplicar la ecuación de Enskog (5.25.9) por $\bar{\psi}$ e integrar con $d^3 c_1$ se obtiene

$$\begin{aligned} \partial_t \int \psi_1 f_1 d^3 c_1 + \nabla \cdot \int \vec{c}_1 f_1 \bar{\psi}_1 d^3 c_1 - \\ \vec{F} \cdot (\nabla_{c_1} \bar{\psi}_1) f_1 d^3 c_1 = I_0 + I_1 + I_2 \end{aligned} \quad (5.27.1)$$

donde

$$I_\alpha = \int \bar{\psi} J_\alpha d^3 c_1 \quad (5.27.2)$$

Es inmediato que $I_0 = 0$ porque, como ya se explicó al obtener las leyes de balance para sistemas diluidos, el término colisional no participa a nivel de la ecuación de Boltzmann.

En el cálculo de I_1 la expresión integral tiene $\bar{\psi}_1$, pero como un choque y el inverso son equivalentes, se obtiene una integral donde primas y no primas se intercambian, lo que da una integral igual a la anterior pero con signo cambiado y que contiene $\bar{\psi}'_1$. Ahora se tiene una integral con un factor $\frac{1}{2}(\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1)$,

$$\begin{aligned} I_1 = \frac{\sigma^3}{2} \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \left[\chi \hat{k} \cdot (f'_1 \nabla f'_2 + f_1 \nabla f_2) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\hat{k} \cdot \nabla \chi) (f'_1 f'_2 + f_1 f_2) \right] \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.27.3)$$

Cada una de las dos integrales que contienen a los f'_i es, por la equivalencia entre un choque y su inverso, igual a la correspondiente integral con los f_i sin

prima, lo que permite reducir la expresión anterior a

$$\begin{aligned} I_1 = \sigma^3 \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \left[\chi \hat{k} \cdot f_1 \nabla f_2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\hat{k} \cdot \nabla \chi) f_1 f_2 \right] \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.27.4)$$

Si se intercambia los rótulos 1 y 2, \hat{k} cambia de signo, $f_1 \leftrightarrow f_2$ y $(\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \rightarrow (\bar{\psi}_2 - \bar{\psi}'_2) = -(\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1)$ obteniéndose

$$\begin{aligned} I_1 = \sigma^3 \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \left[\chi \hat{k} \cdot f_2 \nabla f_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\hat{k} \cdot \nabla \chi) f_1 f_2 \right] \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.27.5)$$

Combinando las dos últimas expresiones se llega a

$$\begin{aligned} I_1 = \frac{\sigma^3}{2} \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \left[\chi \hat{k} \cdot \nabla (f_1 f_2) \right. \\ \left. + (\hat{k} \cdot \nabla \chi) f_1 f_2 \right] \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \end{aligned} \quad (5.27.6)$$

Dentro del paréntesis cuadrado hay una derivada total, la que se puede escribir fuera de la integral,

$$I_1 = \frac{\sigma^3}{2} \nabla \cdot \left(\chi \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) f_1 f_2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \right) \quad (5.27.7)$$

El cálculo de I_2 es enteramente análogo aunque algo más largo. Se obtiene

$$\begin{aligned} I_2 = \frac{\sigma^4}{4} \nabla \cdot \left(\chi \int (\bar{\psi}_1 - \bar{\psi}'_1) \hat{k} \cdot f_1 f_2 \right. \\ \left. \nabla \ln \left(\frac{f_1}{f_2} \right) \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \right) \end{aligned} \quad (5.27.8)$$

En resumen, el lado derecho de (5.27.1) es de la forma $-\nabla \cdot \Psi_\phi$ y se tiene

$$\begin{aligned} \partial_t \int \psi_1 f_1 d^3 c_1 + \nabla \cdot \int \vec{c}_1 f_1 \bar{\psi}_1 d^3 c_1 \\ - \vec{F} \cdot \int (\nabla_{c_1} \bar{\psi}_1) f_1 d^3 c_1 = -\nabla \cdot \Psi_\phi \end{aligned} \quad (5.27.9)$$

5.28. El método de Chapman-Enskog sobre la ecuación de Enskog

La ecuación de Enskog puede abordarse utilizando nuevamente el método de Chapman-Enskog usando, en particular, una expansión formal de la distribución donde los parámetros pequeños son los gradientes, esto es, la desviación del sistema uniforme

$$f = f^{[0]} + \varepsilon f^{[1]} + \varepsilon^2 f^{[2]} + \dots \quad (5.28.1)$$

La ecuación de Enskog escrita en forma expandida es

$$\varepsilon \left((\mathcal{D}f)^{(0)} + \varepsilon (\mathcal{D}f)^{(1)} + \dots \right) = \left(J_0^{0,0} + J_0^{1,0} + J_0^{0,1} \right) + J_1^{0,0} + \dots \quad (5.28.2)$$

A orden cero se tiene sencillamente

$$0 = J_0^{0,0} = \chi J[f^{[0]} f^{[0]}] \quad (5.28.3)$$

que corresponde a un sistema homogéneo y a primer orden poniendo $f^{[1]} = \zeta f^{[0]}$ se tiene

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}f)^{(0)} &= \left(J_0^{1,0} + J_0^{0,1} \right) + J_1^{0,0} \\ &= -\chi n^2 I[\zeta] + J_1[f^{[0]} f^{[0]}] \end{aligned} \quad (5.28.4)$$

5.28.1. Aproximación de orden 0

Como se argumentó al final de §5.25, si el sistema es uniforme ni χ ni f dependen de la posición y el lado derecho de la ecuación de Enskog tiene el factor colisional de Boltzmann multiplicado por χ y $f^{[0]}$ es una maxwelliana.

Se calcula \mathbf{P} y \vec{q} en esta aproximación. Las partes cinéticas son las que se obtuvo con la ecuación de Boltzmann,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_K^{(0)} &= nk_B T \mathbf{1} \\ \vec{q}_K^{(0)} &= 0 \end{aligned} \quad (5.28.5)$$

Para calcular $\mathbf{P}_\phi^{(0)}$ se usa (5.26.7) con la distribución maxwelliana $f^{[0]}$,

$$\mathbf{P}_\phi^{(0)} = \frac{m\sigma^3 \chi}{2} \int (\vec{c}_1' - \vec{c}_1) f_1^{[0]} f_2^{[0]} \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.28.6)$$

pero como $\vec{c}_1' = \vec{c}_1 + \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k}$ entonces

$$\mathbf{P}_\phi^{(0)} = \frac{m\sigma^3 \chi}{2} \int f_1^{[0]} f_2^{[0]} (\vec{g} \cdot \hat{k})^2 \hat{k} \hat{k} d^2 k d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.28.7)$$

Para poder continuar primero se debe saber que

$$\begin{aligned} \int (\vec{g} \cdot \hat{k})^n d^2 k &= \frac{2\pi}{n+1} g^n \\ \int (\vec{g} \cdot \hat{k})^{n-1} \hat{k} d^2 k &= \frac{2\pi g^{n-2}}{n+1} \vec{g} \\ \int (\vec{g} \cdot \hat{k})^{n-2} \hat{k} \hat{k} d^2 k &= \frac{2\pi g^{n-4}}{n^2-1} [(n-2)\vec{g}\vec{g} + g^2 \mathbf{1}] \end{aligned} \quad (5.28.8)$$

porque ahora (5.28.7) se integra fácilmente sobre $d^2 k$ quedando

$$\mathbf{P}_\phi^{(0)} = \frac{m\sigma^3 \chi}{2} \int \frac{2\pi}{15} f_1^{[0]} f_2^{[0]} (2\vec{g}\vec{g} + g^2 \mathbf{1}) d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (5.28.9)$$

A continuación se hace el cambio de variables $\vec{c}_1 = \vec{G} + \frac{1}{2}\vec{g}$ y $\vec{c}_2 = \vec{G} - \frac{1}{2}\vec{g}$ y se escribe explícitamente las funciones $f^{[0]}$ quedando

$$\mathbf{P}_\phi^{(0)} = \frac{m\pi\sigma^3 \chi}{15} n^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 I_G I_g \quad (5.28.10)$$

donde

$$\begin{aligned} I_G &= \int e^{-mG^2/k_B T} d^3 G = \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} \\ I_g &= \int (2\vec{g}\vec{g} + g^2 \mathbf{1}) e^{-mg^2/4k_B T} d^3 g \\ &= 80\pi^{3/2} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{5/2} \mathbf{1} \end{aligned} \quad (5.28.11)$$

con lo cual se obtiene

$$\mathbf{P}_\phi^{(0)} = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \chi n^2 k_B T \mathbf{1} \quad (5.28.12)$$

y finalmente

$$\mathbf{P}^{(0)} = \left(1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \chi n \right) nk_B T \mathbf{1} \quad (5.28.13)$$

Se deja como ejercicio demostrar que

$$\vec{q}_\phi^{(0)} = 0 \quad (5.28.14)$$

A orden cero la ecuación de estado es

$$p = \frac{1}{3} \text{tr} \mathbf{P} = \left(1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi \right) nk_B T \quad (5.28.15)$$

Esta expresión sirve para determinar el valor de χ en equilibrio midiendo la presión, temperatura y densidad.

5.28.2. Aproximación de orden 1

En una primera aproximación en la cual el sistema ya no es uniforme la función distribución se toma como $f = f^{[0]} + f^{[1]}$ y además se usará $f^{[1]} = f^{[0]} \zeta$ donde ζ es lineal en las derivadas de primer orden de las variables macroscópicas. La ecuación para ζ se obtiene de (5.28.4). Por tanto ζ satisface (comparar con (4.18.2))

$$-n^2 \chi I[\zeta] = (\mathcal{D}f)^{(0)} - J_1[f^{[0]} f^{[0]}] \quad (5.28.16)$$

donde $(\mathcal{D}f)^{(0)}$ está definido en (4.16.18) y el operador I fue definido por medio de (4.16.24).

De (4.18.6) y reemplazando la forma explícita de $f^{[0]}$

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}f)^{(0)} &= \left\{ \frac{1}{n} \frac{D_0 n}{Dt} + \left(\frac{mC^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{D_0 T}{Dt} \right. \\ &\quad + \vec{C} \cdot \nabla \ln n + \left(\frac{mC^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \vec{C} \cdot \nabla \ln T \quad (5.28.17) \\ &\quad \left. - \frac{m}{k_B T} \left(\vec{F} - \frac{D_0 \vec{v}}{Dt} \right) \cdot \vec{C} + \frac{m}{k_B T} \vec{C} \vec{C} : \nabla \vec{v} \right\} f^{[0]} \end{aligned}$$

donde las derivadas D_0/Dt se obtienen de la aproximación 0, (comparar con (4.18.7))

$$\begin{aligned} \frac{D_0 n}{Dt} &= -n \nabla \cdot \vec{v} \\ \rho \frac{D_0 \vec{v}}{Dt} &= \rho \vec{F} - \nabla \cdot \mathbf{P}^{(0)} \quad (5.28.18) \end{aligned}$$

$$\rho \frac{D_0 u}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q}(0) - \mathbf{P}^{(0)} : \nabla \vec{v} \quad (5.28.19)$$

pero $\vec{q}(0) = 0$, $u = \frac{3}{2m} k_B T$ y $\mathbf{P}^{(0)}$ está dado por (5.28.13) lo que permite reducir las ecuaciones anteriores a

$$\begin{aligned} \frac{D_0 n}{Dt} &= -n \nabla \cdot \vec{v} \\ \frac{D_0 \vec{v}}{Dt} &= \vec{F} - \frac{1}{m} \left(1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi \right) n k_B T \\ \frac{D_0 T}{Dt} &= -\frac{2}{3} \left(1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi \right) T \nabla \cdot \vec{v} \quad (5.28.20) \end{aligned}$$

La integral $J_1[f^{[0]} f^{[0]}]$ debe ser calculada a partir (5.25.7),

$$\begin{aligned} J_1[f^{[0]} f^{[0]}] &\quad (5.28.21) \\ &= \sigma^3 \int \left\{ \chi \hat{k} \cdot \left(f_1^{[0]'} \nabla f_2^{[0]'} + f_1^{[0]} \nabla f_2^{[0]} \right) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} (\hat{k} \cdot \nabla \chi) \left(f_1^{[0]'} f_2^{[0]'} + f_1^{[0]} f_2^{[0]} \right) \right\} \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \end{aligned}$$

Pero, debido a que $f_1^{[0]'} f_2^{[0]'} = f_1^{[0]} f_2^{[0]}$ es fácil demostrar que se cumple la identidad

$$f_1^{[0]} f_2^{[0]} \nabla \ln \left(f_2^{[0]} f_2^{[0]} \right) \equiv f_1^{[0]'} \nabla f_2^{[0]'} + f_1^{[0]} \nabla f_2^{[0]} \quad (5.28.22)$$

De esto J_1 se escribe

$$J_1 = \sigma^3 f_1^{[0]} \int f_2^{[0]} \left\{ \chi \nabla \ln \left(f_2^{[0]} f_2^{[0]} \right) + \nabla \chi \right\} \cdot \hat{k} \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \quad (5.28.23)$$

Utilizando nuevamente la forma explícita de $f^{[0]}$ el paréntesis de llave en la integral anterior es

$$\begin{aligned} &\left\{ \right. \\ &= \chi \left(\underbrace{2 \nabla \ln n - 3 \nabla \ln T}_{[1]} + \underbrace{\frac{m}{2k_B T} (C_2^2 + C_2'^2) \nabla \ln T +}_{[2]} \right. \\ &\quad \left. \left. \underbrace{\frac{m}{k_B T} (\vec{C}_2 + \vec{C}_2') \cdot \nabla \vec{v}}_{[3]} + \underbrace{\nabla \chi}_{[1]} \right) \quad (5.28.24) \end{aligned}$$

La contribución a J_1 que proviene de los términos [1] es

$$\begin{aligned} [1] &= \sigma^3 f_1^{[0]} \int f_2^{[0]} \left\{ \chi (2 \nabla \ln n - 3 \nabla \ln T) + \nabla \chi \right\} \cdot \hat{k} \\ &\quad \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k d^3 c_2 \\ &= \frac{2\pi\sigma^3}{3} f_1^{[0]} \int \left\{ \right\} \cdot (\vec{C}_2 - \vec{C}_1) d^3 c_2 \\ &= -\frac{2\pi n \sigma^3}{3} f_1^{[0]} \left\{ \chi (2 \nabla \ln n - 3 \nabla \ln T) + \nabla \chi \right\} \cdot \vec{C}_1 \end{aligned}$$

La contribución de los términos [2] es bastante más larga de calcular. Se debe comenzar por hacer el reemplazo $\vec{C}_2' = \vec{C}_2 - \vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k}$. De esta manera se logra tener la dependencia explícita en \hat{k} y se puede, entonces, calcular la integral $d^2 k$, la que queda expresada en términos de \vec{g} . A continuación en cada uno de los sumandos de ese resultado se debe reemplazar $\vec{g} = \vec{C}_2 - \vec{C}_1$ y proceder con la integral $d^3 c_2$.

Algo similar se hace con las contribuciones [3]. Procediendo de esta manera se obtiene

$$J_1[f^{[0]}f^{[0]}] = -\frac{2}{3}\pi n\sigma^3 \left\{ \chi \left[2\vec{C} \cdot \nabla \ln n + \left(\frac{3mC^2}{10k_B T} - \frac{1}{2} \right) \vec{C} \cdot \nabla \ln T + \frac{2m}{5k_B T} \vec{C}\vec{C} : \nabla \vec{v} + \left(\frac{mC^2}{5k_B T} - 1 \right) \nabla \cdot \vec{v} \right] + \vec{C} \cdot \nabla \chi \right\} f^{[0]} \quad (5.28.25)$$

Habiendo ya evaluado todo el lado derecho de la (5.28.16) esta ecuación puede ser reescrita en la forma de (4.18.8)

$$n^2 I[\phi] = -\frac{f^{[0]}}{\chi} \left\{ \left(1 + \frac{2}{5}\pi n\sigma^3 \chi \right) \left(\frac{mC^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \vec{C} \cdot \nabla \ln T + \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right) \frac{m \left(\vec{C}\vec{C} - \frac{1}{3}C^2 \mathbf{1} \right) : \nabla \vec{v}}{k_B T} \right\}$$

que difiere de la que se obtuvo en el caso diluido tan solo en

$$\begin{aligned} \nabla \ln T &\rightarrow \left(1 + \frac{2}{5}\pi n\sigma^3 \chi \right) \nabla \ln T \\ \nabla \vec{v} &\rightarrow \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right) \frac{\nabla \vec{v}}{\chi} \end{aligned} \quad (5.28.26)$$

por tanto su solución puede ser escrita en términos de la función vectorial \vec{A} y de la función tensorial \mathbf{B} de la §4.18, (4.18.8)

$$\zeta = -\frac{1}{n\chi} \left\{ \left(1 + \frac{2}{5}\pi n\sigma^3 \chi \right) \vec{A} \cdot \nabla \ln T + \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right) \mathbf{B} : \nabla \vec{v} \right\} \quad (5.28.27)$$

Ahora se debe calcular los coeficientes de transporte hasta este orden de aproximación. Se comienza por calcular los flujos completos a partir de (5.26.6) y (5.26.7). Como función distribución se debe usar $f = (1 + \zeta)f^{[0]}$ usando la expresión para ζ recién obtenida.

Las expresiones que resultan para las componentes cinéticas de los flujos son las del caso diluido (§4.18 y siguientes) multiplicadas por los factores correctivos que corresponde y que aparecen en (5.28.27), esto es,

$$\begin{aligned} P_K^{(1)} &= -\frac{2}{\chi} \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right) \eta^{(0)} S \\ \vec{q}_K^{(1)} &= -\frac{1}{\chi} \left(1 + \frac{2}{5}\pi n\sigma^3 \chi \right) \lambda^{(0)} \nabla T \end{aligned} \quad (5.28.28)$$

donde $\eta^{(0)}$ y $k^{(0)}$ son los coeficientes de viscosidad y conductividad térmica del gas que surgen de la ecuación de Boltzmann, $\eta^{(0)} = \frac{1}{10}k_B T [\mathbf{B}, \mathbf{B}]$ y $k^{(0)} = \frac{1}{3}k_B [A, A]$.

Es largo obtener las contribuciones colisionales a partir de (5.26.7). A continuación se resume los resultados finales. Definiendo

$$\kappa = \frac{4}{9}n^2 \sigma^4 \chi \sqrt{\pi m k_B T} \quad (5.28.29)$$

los flujos *totales* que se obtiene son

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= (p - \kappa \nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} - 2 \left[\frac{1}{\chi} \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right)^2 \eta^{(0)} + \frac{3}{5}\kappa \right] \mathbf{S} \\ \vec{q} &= - \left[\frac{1}{\chi} \left(1 + \frac{4}{5}\pi n\sigma^3 \chi \right)^2 k^{(0)} + c_v \kappa \right] \nabla T \end{aligned}$$

De aquí se puede identificar la viscosidad de corte y la conductividad térmica,

$$\eta = \frac{1}{\chi} \left(1 + \frac{4}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right)^2 \eta^{(0)} + \frac{3}{5}\kappa \quad (5.28.30)$$

$$k = \frac{1}{\chi} \left(1 + \frac{2}{15}\pi n\sigma^3 \chi \right)^2 k^{(0)} + c_v \kappa$$

Puesto que se está considerando tan solo un gas de esferas duras, se tiene valores explícitos

$$\eta^{(0)} = 1,0160 \frac{5}{16\sigma^2} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.28.31)$$

$$k^{(0)} = 2,522 c_v \eta^{(0)} \quad (5.28.32)$$

donde

$$\kappa = 1,002 \left(\frac{2}{3}\pi n\sigma^3 \right)^2 \chi \eta^{(0)} \quad (5.28.33)$$

$$c_v \kappa = \frac{1,002}{2,522} \left(\frac{2}{3}\pi n\sigma^3 \right)^2 \chi k^{(0)} \quad (5.28.34)$$

Compare (5.28.31) con (4.24.5).

La teoría de Enskog entonces predice que los coeficientes de viscosidad y conductividad son los que se obtiene a densidades bajas corregidos por ciertos factores multiplicativos,

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{\chi} \left[1 + \frac{4(b\rho\chi)}{5} + 0,7614(b\rho\chi)^2 \right] \eta^{(0)} \\ k &= \frac{1}{\chi} \left[1 + \frac{6(b\rho\chi)}{5} + 0,7574(b\rho\chi)^2 \right] k^{(0)} \\ b\rho &\equiv \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \quad (5.28.35)\end{aligned}$$

La cantidad $b\rho$ se la conoce como *covolumen* de las moléculas.

Estos resultados se aplican a gases reales ajustando los valores de χ y b . La expresión (5.28.15) para la presión hidrostática nos da un método para

evaluar χ . De termodinámica en equilibrio se sabe que para un gas de esferas duras los coeficientes viriales no dependen de T y la ecuación de estado es

$$p/nk_B T = 1 + b\rho + 0,6250(b\rho)^2 + 0,2869(b\rho)^3 + 0,115(b\rho)^4 + \dots \quad (5.28.36)$$

por otro lado, de teoría cinética, (5.28.15) dice que

$$p/nk_B T = 1 + b\rho\chi \quad (5.28.37)$$

de donde se obtiene una expresión virial para χ ,

$$\chi = 1 + 0,6250b\rho + 0,2869(b\rho)^2 + 0,115(b\rho)^3 + \dots \quad (5.28.38)$$

Las predicciones para gases nobles que de aquí resultan son razonablemente buenas hasta $b\rho \approx 0,6$. Para gases como H_2 o N_2 los resultados no son tan buenos.

Capítulo 6

Gases Enrarecidos

Diseñada por R. Soto

colisión inversa Ψ'' está dado por:

$$\Psi'' = TP\Psi' \quad (6.29.1)$$

6.29. Divagaciones sobre la ley de Liouville y colisiones inversas

En §2.1 se discutió la *Ley de Liouville* en el caso de la ecuación de Boltzmann. En esa deducción se usó extensivamente el hecho que los choques fuesen binarios y que conservara energía cinética. En este caso estudiaremos cuáles son las condiciones suficientes para que se cumpla la ley de Liouville, y cómo se define sin ambigüedad el choque inverso.

Primero recordemos qué se entiende por choque inverso. Si en la colisión directa chocan dos partículas con velocidades iniciales \vec{c}_1 y \vec{c}_2 en una geometría dada, la colisión inversa es aquella que, dadas algunas condiciones iniciales, el estado final tiene las velocidades \vec{c}_1 y \vec{c}_2 . No es necesariamente cierto que exista una única solución al problema anterior, pero acá se presentará la solución que es comunmente entendida como colisión inversa. La condición extra que se exige es que el estado configuracional final de la colisión inversa sea “parecido” al estado configuracional inicial (por ej. mismo parámetro de impacto). Lo anterior se consigue tomando como condición inicial de la colisión inversa a la configuración correspondiente a aplicar los operadores de inversión de paridad y temporal al estado final de la colisión directa.

En efecto, sea Ψ el estado inicial de la colisión directa, y sea Ψ' el estado final luego de evolucionar un tiempo t . Afirmamos que el estado inicial de la

colisión inversa Ψ'' está dado por: donde T es el operador de inversión temporal, y P el operador de inversión espacial. Esta operación conjunta de T y P equivale a cambiar el signo de las posiciones, y conservar las velocidades.

En términos del operador de evolución temporal $e^{\mathcal{L}t}$, definido en §3.11, se tiene que Ψ'' se puede escribir como:

$$\Psi'' = TP e^{\mathcal{L}t} \Psi \quad (6.29.2)$$

Afirmamos que al hacer evolucionar el estado Ψ'' un tiempo t se obtiene el estado $TP\Psi$, que es efectivamente un estado que tiene las mismas velocidades que el estado inicial, y una configuración espacial parecida (cambia el signo de las posiciones). Es decir, afirmamos que para cualquier Ψ se cumple:

$$e^{\mathcal{L}t} TP e^{\mathcal{L}t} \Psi = TP\Psi \quad (6.29.3)$$

La propiedad (6.29.3) se demuestra fácilmente recordando las siguiente propiedades de T y P :

$$\begin{aligned} PP &= 1 \\ TT &= 1 \\ TP &= PT \end{aligned} \quad (6.29.4)$$

Consideremos la siguiente expresión:

$$TP e^{\mathcal{L}t} TP e^{\mathcal{L}t} \Psi \quad (6.29.5)$$

Si el hamiltoniano del sistema es autónomo (no depende del tiempo) y simétrico en coordenadas, entonces

$$TP e^{\mathcal{L}t} = e^{-\mathcal{L}t} TP \quad (6.29.6)$$

Reemplazando (6.29.6) en (6.29.5) y usando las propiedades (6.29.4) se cumple que:

$$TPe^{\mathcal{L}t}TPe^{\mathcal{L}t}\Psi = e^{-\mathcal{L}t}e^{\mathcal{L}t}\Psi \quad (6.29.7)$$

$$= \Psi \quad (6.29.8)$$

Si la expresión anterior se multiplica por TP y se usan las propiedades (6.29.4) se llega directamente a demostrar (6.29.3).

Esto prueba que para todo sistema que tenga un Liouvilliano independiente del tiempo y simétrico en posiciones (basta con que exista Hamiltoniano autónomo con potenciales simétricos), existe la colisión inversa cuya condición inicial está dada por (6.29.1).

Ahora estamos en condiciones de demostrar directamente la ley de Liouville. En efecto, si los estados microscópicos se escriben en coordenadas canónicas conjugadas, se satisface inmediatamente que:

$$d\Psi'' = d\Psi \quad \text{Ley de Liouville} \quad (6.29.9)$$

esto es así porque los jacobianos de los operadores T y P son unitarios, y se sabe, por el Teorema de Liouville, que el operador de evolución temporal preserva el volumen del espacio de fases.

De aquí que cualquier sistema que tenga un Liouvilliano independiente del tiempo y simétrico en posiciones cumple una ley de Liouville, siempre que los estados se escriban en coordenadas canónicas conjugadas. Hay que notar que nunca se limitó el número de partículas involucradas en esta demostración.

Por ejemplo, en un choque binario, si se considera las variables conjugadas \vec{r}_1 , \vec{c}_1 , \vec{r}_2 y \vec{c}_2 , se debe cumplir que:

$$d\vec{r}_1' d\vec{c}_1' d\vec{r}_2' d\vec{c}_2' = d\vec{r}_1 d\vec{c}_1 d\vec{r}_2 d\vec{c}_2 \quad (6.29.10)$$

El operador de paridad que aplicamos en este caso es con respecto a la partícula 1, entonces $d\vec{r}_1' = d\vec{r}_1$.

Para que ocurra la colisión en un tiempo dt , el volumen que puede ocupar la partícula 2 está dado por $d\vec{r} = g dt b db d\epsilon$, y de forma similar para la colisión inversa. Entonces,

$$g' dt b' db' d\epsilon' d\vec{c}_1' d\vec{c}_2' = g dt b db d\epsilon d\vec{c}_1 d\vec{c}_2 \quad (6.29.11)$$

Si la colisión es elástica $g' = g$, además por conservación del momentum angular $b' = b$ y $\epsilon' = \epsilon + \pi$ (esto porque el estado de colisión inversa es la aplicación de paridad sobre el estado final de la colisión),

luego

$$d\vec{c}_1' d\vec{c}_2' = d\vec{c}_1 d\vec{c}_2 \quad (6.29.12)$$

que llamaremos Ley de Liouville de colisiones binarias.

6.30. Introducción a gases enrarecidos

En §1.3 se vio que la ecuación de Boltzmann es válida a bajas densidades donde las correlaciones entre partículas se hacen despreciables. Sin embargo, cuando se busca soluciones a esta ecuación se recurrió al método de Chapman-Enskog, el cual como se verá inmediatamente, no es válido para densidades muy bajas. En efecto, en §4.16 se adimensionalizó la ecuación de Boltzmann, apareciendo naturalmente un parámetro adimensional (el número de Knudsen Kn):

$$Kn \hat{\mathcal{D}} \hat{f} = \hat{J} \quad (6.30.1)$$

con

$$Kn = \frac{\ell}{d} \quad (6.30.2)$$

donde ℓ es el camino libre medio y d es alguna distancia macroscópica donde varíe la función distribución.

El método de Chapman-Enskog se basa en que $Kn \ll 1$, si el sistema es infinito d sólo puede estar dado por la distancia característica en que varían las magnitudes macroscópicas ($d \sim \beta/\nabla\beta$), luego basta que el sistema tenga gradientes pequeños para garantizar que $Kn \ll 1$.

Sin embargo, como el camino libre medio es inversamente proporcional a la densidad, para cualquier gradiente (sin importar qué tan pequeño sea) existe una densidad bajo la cual el número de Knudsen ya no es pequeño. Luego, el método de Chapman-Enskog para la ecuación de Boltzmann tiene un rango de validez limitado, la densidad no puede ser muy alta para que la ecuación de Boltzmann sea válida y no puede ser muy baja para que el número de Knudsen sea pequeño.

Luego, bajo el título de gases enrarecidos, se entiende que se trata de gases para los cuales la ecuación de Boltzmann es válida, pero el método de Chapman-Enskog no. Además vamos a eliminar de esta clasificación a los llamados *flujos moleculares* en los cuales el camino libre medio es del orden del tamaño del sistema, donde la evolución del gas

está dada por las colisiones con las paredes y no por las colisiones entre las partículas.

Un sistema puede tener un número de Knuden grande de dos formas:

- Si los gradientes son grandes. En este caso la distancia macroscópica está dada por los gradientes, y $Kn = \ell \nabla \beta / \beta$.
- Si el sistema es finito y lo estudiamos cerca de las paredes. En este caso la distancia macroscópica importante es la distancia del punto de observación a la pared y, entonces, el número de Knudsen es apreciable en la franja que está a distancias del orden del camino libre medio de la pared.

El primer caso es muy complicado de analizar porque es muy importante la estructura no lineal del operador colisional J , y no se puede hacer una expansión perturbativa.

El segundo caso es más abordable si se consideran casos en los que en el volumen del sistema existen gradientes no muy grandes, de tal forma que el método de Chapman-Enskog sea aplicable en el interior y por tanto las ecuaciones de Navier-Stokes son aplicables también, pero en los bordes no valga el método. En estas condiciones es posible linealizar la ecuación de Boltzmann ya que el sistema está cerca del equilibrio termodinámico.

Entonces, el objetivo del estudio de gases enrarecidos será obtener las condiciones de borde hidrodinámicas para un sistema en el que se sabe que vale la ecuaciones de Navier-Stokes en el interior. Con este objetivo primero se necesita conocer cuáles son la condiciones de borde de la ecuación de Boltzmann.

6.31. Condiciones de borde en la ecuación de Boltzmann

Las condiciones de borde de la ecuación de Boltzmann se pueden entender en base a la interacción de las partículas con la pared. Pero dado que es muy complicado tener una descripción completa de la dinámica de la pared, se optará por dar una descripción probabilística de la interacción de las partículas con ésta, que estará parametrizada por

algunas propiedades macroscópicas (por ejemplo la temperatura).

Para modelar la forma de las condiciones de borde, definamos el siguiente objeto: sea

$$R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) d^3 c' d^3 c d\tau$$

la densidad de probabilidad que una partícula con velocidad entre \vec{c}' y $\vec{c}' + d^3 c'$ que choca con la pared en el punto \vec{r} en el instante t , emerja de la pared con una velocidad entre \vec{c} y $\vec{c} + d^3 c$ después de un tiempo de captura (adsorción) entre τ y $\tau + d\tau$. Supondremos que no existen partículas que se queden adsorvidas indefinidamente en la pared, esto es, la probabilidad de tener un tiempo de adsorción infinito es nula.

Consideremos un elemento $d\mathcal{S}$ de área en la pared ubicada en el punto \vec{r} , y con normal \hat{n} apuntando hacia el interior del sistema. El número de partículas que emerge de la pared con velocidad entre \vec{c} y $\vec{c} + d^3 c$ del elemento de área entre t y $t + dt$ es:

$$dN_{out} = f(\vec{r}, \vec{c}, t) |\vec{c} \cdot \hat{n}| dt d\mathcal{S} d^3 c \quad (6.31.1)$$

y el número de partículas que incide sobre la pared con velocidad entre \vec{c}' y $\vec{c}' + d^3 c'$ entre $t - \tau$ y $t - \tau + dt$ es:

$$dN_{in} = f(\vec{r}, \vec{c}', t - \tau) |\vec{c}' \cdot \hat{n}| dt d\mathcal{S} d^3 c' \quad (6.31.2)$$

De la definición del *factor de reflexión* $R()$ se tiene directamente que si se multiplica dN_{in} por $R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) d^3 c$ y se integra sobre $d^3 c'$ y $d\tau$ se obtiene dN_{out} . Simplificando los diferenciales comunes se obtiene:

$$f(\vec{r}, \vec{c}, t) |\vec{c} \cdot \hat{n}| = \int_{\vec{c}' \cdot \hat{n} < 0} R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) f(\vec{r}, \vec{c}', t - \tau) \times |\vec{c}' \cdot \hat{n}| d\tau d^3 c' \quad \vec{c} \cdot \hat{n} > 0 \quad (6.31.3)$$

Esta es la expresión de la condición de borde en la ecuación de Boltzmann: hay que indicar la forma que tiene la distribución saliente en función de la incidente. Si la densidad es baja, o el tiempo de adsorción medio es bajo, entonces las distribuciones de probabilidad con que cada partícula es reemitida de la pared es independiente de las otras partículas, lo que equivale a decir que $R()$ no depende de la función distribución de velocidades.

Dado que es muy difícil encontrar una expresión exacta para el kernel $R()$, se propondrán diversos modelos para éste. Para eso primero estudiaremos las propiedades mínimas que debe cumplir:

6.32. Propiedades del factor de reflexión

- $R() \geq 0$. Por ser una distribución de probabilidad tiene que ser definida positiva.
- $\int R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) d\tau d^3c = 1$. La normalización de R es tal que para cualquier estado inicial la probabilidad que tome algún estado final es 1.
- Balance detallado. Si el sistema está en equilibrio y existe simetría de paridad, el número de transiciones $\vec{c}' \rightarrow \vec{c}$ debe ser igual al número de transiciones $-\vec{c} \rightarrow -\vec{c}'$. Esto es,

$$\begin{aligned} R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) f_M(\vec{r}, \vec{c}') |\vec{c}' \cdot \hat{n}| \\ = R(-\vec{c}, -\vec{c}'; \vec{r}, t; \tau) f_M(\vec{r}, \vec{c}) |\vec{c} \cdot \hat{n}| \end{aligned} \quad (6.32.1)$$

- donde f_M es la distribución de Maxwell y se ha usado que ésta no depende del tiempo y que es simétrica en velocidades.
- Preservación de una distribución de equilibrio. Al integrar la ecuación anterior con respecto a \vec{c}' y τ , y usando la normalización de R , se obtiene:

$$R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) f_M(\vec{r}, \vec{c}') |\vec{c}' \cdot \hat{n}| = |\vec{c} \cdot \hat{n}| f_M(\vec{r}, \vec{c}) \quad (6.32.2)$$

Esto es, si la distribución incidente es maxwelliana, la distribución que sale también lo es. Esto no implica que la pared tienda a producir distribuciones de Maxwell, sólo las mantiene.

6.33. Modelos sencillos del factor de reflexión

En esta sección presentaremos los dos modelos más sencillos que se pueden dar para el kernel que cumplan con las propiedades anteriores:

PARED TOTALMENTE TERMALIZANTE. La pared termalizante es aquella que, sin importar cuál sea la distribución incidente, la distribución emergente es una maxwelliana a la temperatura de la pared. Además se supone que el tiempo de adsorción es nulo. Usando la ecuación (6.31.3) se tiene:

$$\begin{aligned} f_M(\vec{r}, \vec{c}, t) |\vec{c} \cdot \hat{n}| = \int R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) f(\vec{r}, \vec{c}', t - \tau) \\ \times |\vec{c}' \cdot \hat{n}| d\tau d^3c' \end{aligned} \quad (6.33.1)$$

Para que el tiempo de adsorción sea nulo basta con tomar $R(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) = \hat{R}(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t) \delta(\tau)$. Además, como la velocidad de salida de la partícula es independiente de la velocidad incidente, $R()$ no depende de \vec{c}' y, entonces, puede salir de la integral:

$$f_M(\vec{r}, \vec{c}, t) |\vec{c} \cdot \hat{n}| = \hat{R}(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t) J_{in} \quad (6.33.2)$$

donde J_{in} es el flujo de número incidente. De la ecuación anterior se puede despejar $R()$. Si el gas cerca de la pared está en equilibrio con ésta, se puede calcular J_{in} y, entonces, se puede obtener una expresión simplificada para $R()$:

$$R_{\text{terma}}(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) = \begin{cases} \bullet v_{in}^{-1} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2T} \\ \times |\vec{c} \cdot \hat{n}| \delta(\tau) \\ \text{(en general)} \\ \bullet \frac{m^2}{2\pi T^2} e^{-mc^2/2T} |\vec{c} \cdot \hat{n}| \delta(\tau) \\ \text{(si el gas está termalizado)} \end{cases} \quad (6.33.3)$$

donde T es la temperatura de la pared y v_{in} es la velocidad normal promedio de las partículas que chocan con la pared.

PARED ELÁSTICA. La pared elástica es aquella en que la partícula que choca con la pared es reemitida instantáneamente conservando energía cinética y momentum tangencial. En ese caso la velocidad final está determinada absolutamente por la velocidad inicial $\vec{c} = \vec{c}' - 2|\vec{c}' \cdot \hat{n}|\hat{n}$. Luego, el kernel es:

$$R_{\text{el'astico}}(\vec{c}', \vec{c}; \vec{r}, t; \tau) = \delta(\vec{c} - \vec{c}' + 2|\vec{c}' \cdot \hat{n}|\hat{n}) \delta(\tau) \quad (6.33.4)$$

6.34. Ecuación de Boltzmann linealizada y modelo BGK

Como dijimos anteriormente, nuestro objetivo será encontrar las condiciones de borde hidrodinámicas en un sistema en que en el interior valen las ecuaciones de Navier-Stokes. Debido a esto es válido linealizar la ecuación de Boltzmann.

La linealización que vamos a llevar a cabo es distinta a que se hizo en el método de Chapman-Enskog en el sentido que en este caso la función distribución de equilibrio será una maxwelliana global (en vez de local), con una temperatura igual a la de la pared. Es decir,

$$f(\vec{r}, \vec{c}) = f_M(\vec{c}; n_0, T_0, \vec{v}_0 = 0)(1 + \zeta(\vec{r}, \vec{c})) \quad (6.34.1)$$

Al reemplazar esta solución en la ecuación de Boltzmann, y guardando términos lineales en ζ queda:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \vec{c} \cdot \nabla \zeta &= (J[f_M, f_M \zeta] + J[f_M \zeta, f_M]) / f_M \\ &= -n^2 I[\zeta] / f_M\end{aligned}\quad (6.34.2)$$

Como vimos en el capítulo del método de Chapman-Enskog, la solución de la ecuación integral necesita conocer la sección eficaz diferencial del potencial entre partículas. Ya que sólo nos interesa encontrar la forma general que tienen las condiciones de borde para gases enrarecidos, y además porque estos fenómenos no dependen tanto de la forma del potencial, vamos a tomar un modelo simplificado de operador colisional. El modelo escogido es el modelo BGK (Bhatnagar, Gross y Krook). El término colisional de BGK es:

$$J_{BGK}[f] = \nu n (f_M[f] - f) \quad (6.34.3)$$

donde n es la densidad del gas y ν es la frecuencia de colisiones que se supone independiente de la temperatura.

Este modelo presenta la característica más importante del término colisional, que es la tendencia del sistema a llegar a una distribución maxwelliana, y que la rapidez con que se acerca a ésta esta dada por la tasa de colisiones en el sistema. Este modelo, que ingenuamente parece muy simple, es altamente no lineal porque la expresión $f_M[f]$ significa una distribución maxwelliana donde los parámetros de densidad, velocidad hidrodinámica y temperatura se calculan a partir de f .

Si linealizamos este término colisional en torno a una maxwelliana global con velocidad hidrodinámica nula, y hacemos un cambio de variables a velocidades adimensionales $\vec{c} = \sqrt{m/2T} \vec{c}$ llegamos al modelo BGK lineal:

$$\begin{aligned}(J_{BGK}[f_M, f_M \zeta] + J_{BGK}[f_M \zeta, f_M]) / f_M \\ = -\hat{\nu} \zeta + \int K(\vec{c}, \vec{c}') \zeta(\vec{c}') d^3 \mathcal{C}\end{aligned}\quad (6.34.4)$$

con

$$\begin{aligned}K(\vec{c}, \vec{c}') \\ = \pi^{-3/2} \hat{\nu} e^{-\vec{c}'^2} \left[1 + 2\vec{c} \cdot \vec{c}' + 2/3(\vec{c}'^2 - 3/2)(\vec{c}'^2 - 3/2) \right] \\ \hat{\nu} = \sqrt{m/2T} \nu = 1/\ell\end{aligned}\quad (6.34.5)$$

con ℓ igual al camino libre medio del gas.

Este modelo también se puede obtener si se estudia el caso de las moléculas maxwellianas (ver §4.24.2). En ese caso se pueden obtener en forma exacta las autofunciones del operador de Boltzmann linealizado, entonces si se expande este operador en esa base y se trunca la serie se obtiene el modelo lineal de BGK. El truncamiento de la serie se hace con tal de guardar el mínimo de términos pero que, a la vez, se garantice que se anule al actuar sobre los invariantes colisionales.

Luego, la ecuación de Boltzmann linealizada con el modelo BGK es:

$$\frac{\partial \zeta(\vec{c})}{\partial t} + \vec{c} \cdot \nabla \zeta(\vec{c}) = -\hat{\nu} \zeta(\vec{c}) + \int K(\vec{c}, \vec{c}') \zeta(\vec{c}') d^3 \mathcal{C}' \quad (6.34.6)$$

6.35. Ejemplo: deslizamiento por flujo

En esta sección veremos un ejemplo típico del cálculo de condiciones de borde hidrodinámicas a partir de la ecuación de Boltzmann.

Consideremos un gas viscoso en un canal en el que uno de los bordes se mueve paralelo al otro con una velocidad relativa v_0 . En este *flujo de Couette* se crea un gradiente de velocidad en la dirección perpendicular al flujo. Si se usa la hidrodinámica de Navier-Stokes este gradiente es lineal y las condiciones de borde usuales para este problema consiste en imponer que la velocidad hidrodinámica en las paredes es igual a la velocidad de las paredes.

En este caso deduciremos cuál es la condición de borde real para este flujo y veremos que, para el caso de gases enrarecidos, el gas desliza con respecto a la pared con lo que el gradiente real del sistema es menor.

Para resolver la condición de borde vamos a considerar que el gradiente de velocidad no es muy grande por lo que vale la hidrodinámica de Navier-Stokes en el interior. Además es válido linealizar la ecuación de Boltzmann. La linealización se hace, a diferencia que en el método de Chapman-Enskog, en torno a una maxwelliana global y por tanto se permite que la corrección ζ aporte a los momentos. El modelo de kernel de linealización será el BGK y se considerará que las paredes son totalmente térmicas.

Dada la simetría del problema, podemos estudiar

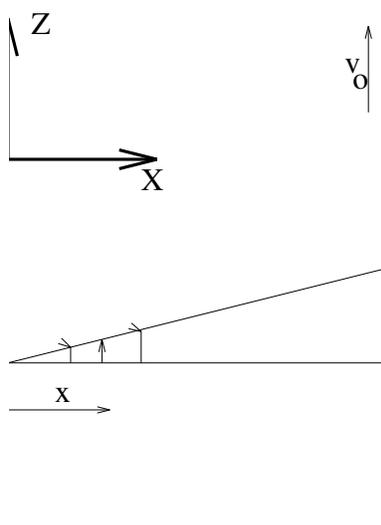
la condición de borde en cualquiera de las dos paredes. Por simplicidad estudiemos al gas cerca de la pared quieta. Luego, la distribución de orden cero se tomará como una maxwelliana a la temperatura de la pared y con velocidad hidrodinámica nula y la velocidad hidrodinámica del gas vendrá sólo de ζ .

La ecuación que describe al gas es la ecuación linealizada de Boltzmann con kernel BGK:

$$\frac{\partial \zeta(\vec{\mathcal{C}})}{\partial t} + \vec{\mathcal{C}} \cdot \nabla \zeta(\vec{\mathcal{C}}) = -\hat{v} \zeta(\vec{\mathcal{C}}) + \int \pi^{-3/2} \hat{v} e^{-\vec{\mathcal{C}}'^2} \times [1 + 2\vec{\mathcal{C}} \cdot \vec{\mathcal{C}}' + 2/3(\vec{\mathcal{C}}^2 - 3/2)(\vec{\mathcal{C}}'^2 - 3/2)] \zeta(\vec{\mathcal{C}}') d^3\mathcal{C}' \quad (6.35.1)$$

Esta ecuación se puede simplificar si notamos que el primer y tercer término de la integral corresponden a las correcciones de densidad y temperatura debido a ζ ; la geometría del sistema hace que la densidad y temperatura sean homogéneas y luego esos términos son nulos, también el segundo término de la integral corresponde a la corrección a la velocidad hidrodinámica, la cual es sólo según la dirección del flujo. Si escogemos la geometría de tal forma que el eje x vaya en la dirección creciente del gradiente y z en la dirección del flujo se tiene:

$$\mathcal{C}_x \frac{\partial \zeta(x, \vec{\mathcal{C}})}{\partial x} = -\hat{v} \zeta(x, \vec{\mathcal{C}}) + 2\pi^{-3/2} \hat{v} \times \int e^{-\vec{\mathcal{C}}'^2} \mathcal{C}_z \mathcal{C}_z' \zeta(x, \vec{\mathcal{C}}') d^3\mathcal{C}' \quad (6.35.2)$$



La línea diagonal representa el perfil de velocidad visto a gran escala

Las condiciones de borde para ζ son: la distribución de velocidad saliente de la pared debe ser

maxwelliana y lejos de la pared la solución debe ser hidrodinámica. La primera condición se impone fácilmente dada la forma de la función distribución (6.34.1), basta con exigir que ζ sea nula si las velocidades son salientes. La segunda condición exige que la velocidad hidrodinámica lejos de la pared crezca linealmente con la distancia. Conociendo la forma que deben tener los momentos, se puede construir una función distribución con el método de Grad (la solución polinómica más sencillo que reproduzca los momentos). En resumen las condiciones de borde para $\zeta(x, \vec{\mathcal{C}})$ son:

$$\zeta(0, \vec{\mathcal{C}}) = 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{C}_x > 0 \quad (6.35.3)$$

$$\zeta(x \sim \infty, \vec{\mathcal{C}}) \sim \nabla v \sqrt{\frac{2m}{T}} x \mathcal{C}_z \quad (6.35.4)$$

La expresión $x \sim \infty$ quiere decir $x \gg \ell$ de tal forma que valga Chapman-Enskog, pero $x \nabla v / v_{th} \ll 1$ para que todavía sea válida la aproximación lineal de la ecuación de Boltzmann. Combinando estas expresiones, la condición de borde anterior sólo tiene sentido si $\ell \nabla v / v_{th} \ll 1$.

Esta ecuación integral se puede resolver definiendo la siguiente función:

$$g(x, \mathcal{C}_x) = \int d\mathcal{C}_y d\mathcal{C}_z e^{-\mathcal{C}_y^2 + \mathcal{C}_z^2} \mathcal{C}_z \zeta(x, \vec{\mathcal{C}}) \quad (6.35.5)$$

si la ecuación (6.35.2) se multiplica por $\mathcal{C}_z e^{-\mathcal{C}_y^2 + \mathcal{C}_z^2}$ y se integra respecto a \mathcal{C}_y y \mathcal{C}_z , entonces se obtiene una ecuación cerrada para $g(x, \mathcal{C}_x)$. Lo mismo sucede con las condiciones de borde. Si, además, se hace el cambio de variable $x \rightarrow \bar{x} = \hat{v}x$ se tiene:

$$\mathcal{C}_x \frac{\partial g(\bar{x}, \mathcal{C}_x)}{\partial \bar{x}} = -g(\bar{x}, \mathcal{C}_x) + \pi^{-1/2} \int e^{-\mathcal{C}_x'^2} g(\bar{x}, \mathcal{C}_x') d\mathcal{C}_x' \quad (6.35.6)$$

con

$$g(0, \mathcal{C}_x) = 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{C}_x > 0 \quad (6.35.7)$$

$$g(\bar{x} \sim \infty, \mathcal{C}_x) \sim \beta \bar{x} \quad (6.35.8)$$

$$\beta = \frac{\pi \nabla v}{2\hat{v}} \sqrt{\frac{2m}{T}} \quad (6.35.9)$$

La ecuación (6.35.6) es lineal en g y por la dependencia que tiene en \bar{x} se propone una solución en separación de variables del tipo:

$$g(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = e^{-\bar{x}/\lambda} g_\lambda(\mathcal{C}_x) \quad (6.35.10)$$

Sustituyendo en (6.35.6) se obtiene la siguiente

ecuación para g_λ .

$$(\lambda - \mathcal{C}_x)g_\lambda(\mathcal{C}_x) = \lambda \pi^{-1/2} \int e^{-\mathcal{C}_x'^2} g_\lambda(\mathcal{C}_x') d\mathcal{C}_x' \quad (6.35.11)$$

Como esta es una ecuación de valores propios homogénea se puede escoger cualquier normalización para g_λ . Se escoge por simplicidad

$$\int e^{-\mathcal{C}_x'^2} g_\lambda(\mathcal{C}_x') d\mathcal{C}_x' = \sqrt{\pi} \quad (6.35.12)$$

y, luego, la solución para g_λ es:

$$g_\lambda(\mathcal{C}_x) = \frac{\lambda}{\lambda - \mathcal{C}_x} + p(\lambda)\delta(\mathcal{C}_x - \lambda) \quad (6.35.13)$$

Para que la anterior sea solución a la ecuación, se debe imponer la normalización (6.35.12). Si λ es real, la normalización se lee

$$\int \frac{\lambda}{\lambda - \mathcal{C}_x} e^{-\mathcal{C}_x^2} d\mathcal{C}_x + p(\lambda)e^{-\lambda^2} = \sqrt{\pi} \quad (6.35.14)$$

de donde se puede despejar $p(\lambda)$ para cualquier valor de λ . Si λ es complejo, en la integral de la normalización no aporta la *delta de Dirac* y se tiene

$$\int \frac{\lambda}{\lambda - \mathcal{C}_x} e^{-\mathcal{C}_x^2} d\mathcal{C}_x = \sqrt{\pi} \quad (6.35.15)$$

que tiene como única solución λ infinito complejo. Se puede demostrar, o simplemente se puede verificar, que las dos soluciones reales linealmente independientes asociadas al autovalor infinito son:

$$g_+(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = 1 \quad (6.35.16)$$

$$g_-(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = \bar{x} - \mathcal{C}_x \quad (6.35.17)$$

Luego, la solución más general para $g(\bar{x}, \mathcal{C}_x)$ es una superposición de las autofunciones de valores propios reales y las dos autofunciones de valores propios infinito. Esto es,

$$g(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = a_+ + a_-(\bar{x} - \mathcal{C}_x) + \int_{-\infty}^{\infty} A(\lambda)g_\lambda(\mathcal{C}_x)e^{-\bar{x}/\lambda} d\lambda \quad (6.35.18)$$

Los valores de los coeficientes a_+, a_- y $A(\lambda)$ se determinan de las condiciones de borde. Primero imponemos la condición en $\bar{x} \sim \infty$:

$$g(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = a_+ + a_-(\bar{x} - \mathcal{C}_x) \quad (6.35.19)$$

$$\begin{aligned} &+ \int_{-\infty}^{\infty} A(\lambda)g_\lambda(\mathcal{C}_x)e^{-\bar{x}/\lambda} d\lambda \\ &\underset{\sim}{\bar{x}} \underset{\sim}{\beta} \bar{x} \end{aligned} \quad (6.35.20)$$

Esto implica que:

$$a_- = \beta \quad (6.35.21)$$

$$A(\lambda) = 0 \quad \text{si} \quad \lambda < 0 \quad (6.35.22)$$

La condición de borde en la pared es

$$a_+ - \beta \mathcal{C}_x + \int_0^{\infty} A(\lambda)g_\lambda(\mathcal{C}_x) d\lambda = 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{C}_x > 0 \quad (6.35.23)$$

donde se han usado los resultados de la otra condición de borde. Esta ecuación permite determinar a_+ y $A(\lambda)$. Para resolverla notamos que es una ecuación lineal en las incógnitas e inhomogénea. La ecuación homogénea tiene solución nula porque las autofunciones g_λ son base, luego las incógnitas tienen que ser proporcionales a β . Es decir,

$$a_+ = \hat{a}_+ \beta \quad (6.35.24)$$

$$A(\lambda) = \hat{A}(\lambda) \beta \quad (6.35.25)$$

donde \hat{a}_+ y $\hat{A}(\lambda)$ son soluciones de la ecuación puramente numérica

$$\hat{a}_+ - \mathcal{C}_x + \int_0^{\infty} \hat{A}(\lambda)g_\lambda(\mathcal{C}_x) d\lambda = 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{C}_x > 0 \quad (6.35.26)$$

Esta ecuación se puede resolver numéricamente entregando

$$\hat{a}_+ = 1,0161 \quad (6.35.27)$$

$$\hat{A}(\lambda) \ll \hat{a}_+ \quad (6.35.28)$$

Entonces, la función $g(\bar{x}, \mathcal{C}_x)$ es:

$$g(\bar{x}, \mathcal{C}_x) = (1,0161 + \bar{x} - \mathcal{C}_x)\beta \quad (6.35.29)$$

Ahora estamos en condiciones de calcular la velocidad hidrodinámica cerca de la pared. La velocidad $v_z(x)$ está dada por:

$$v_z(x) = \frac{1}{n} \int f_M(\vec{c}) \zeta(x, \vec{c}) c_z d\vec{c} \quad (6.35.30)$$

Cambiando de variables a velocidades adimensionales y usando la definición de $g(x, \mathcal{C})$, se tiene:

$$v_z(x) = \sqrt{\frac{2T}{m\pi^3}} \int e^{-\mathcal{C}_x^2} g(x, \mathcal{C}_x) d\mathcal{C}_x \quad (6.35.31)$$

Reemplazando la solución (6.35.29) y en valor de β y \hat{v} en (6.35.9) y (6.34.5) se obtiene:

$$v_z(x) = \nabla v(1,0161 \ell + x) \quad (6.35.32)$$

Luego, la condición de borde hidrodinámica es:

$$v_z(0) = 1,0161 \ell \frac{\partial v_z}{\partial x} \quad (6.35.33)$$

Es decir, el gas desliza en la pared con una velocidad proporcional al gradiente de velocidad y al camino libre medio. Este gradiente es el que se genera

en el sistema lejos de la pared, en forma autoconsistente con las condiciones de borde y no es el gradiente impuesto. El gradiente resultante será siempre menor al gradiente impuesto.

La condición de borde general para cualquier velocidad de la pared v_0 es:

$$v_z(0) = v_0 + 1,0161 \ell \nabla v_z \cdot \hat{n}|_{x \gg \ell} \quad (6.35.34)$$

Capítulo 7

La Distribución de Grad

Con la colaboración de D. Risso

Está H_0 , más 3 polinomios H_1 , más 6 polinomios H_2 y más 3 polinomios H_3 , total 13.

Los coeficientes R_k se definen de modo que

$$\int f_G d^3C = n \quad (7.45.5)$$

7.45. La distribución en 3D de 13 momentos

A continuación se presenta el método de momentos de Grad para aproximar la función distribución. La idea es definir una distorsión de la distribución Maxwelliana $f_M(\vec{C})$ usando polinomios $H_k(\vec{C})$ ortogonales en el sentido que las integrales

$$\int H_k(\vec{C}) H_{k'}(\vec{C}) f_M(\vec{C}) d^3C \quad (7.45.1)$$

se anulan salvo que $k = k'$. Con estos polinomios se define una función

$$\Phi = \sum H_k(\vec{C}) R_k \quad (7.45.2)$$

de modo que la distribución deformada es

$$f_G(\vec{C}) = \Phi(\vec{C}) f_M(\vec{C}) \quad (7.45.3)$$

El método sería exacto si la suma se extendiera sobre infinitos momentos, pero el método se describe tomando en cuenta tan solo los primeros 13 momentos.

Los polinomios que se usan (el conjunto no es único) son

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_{1i} &= C_i \\ H_{2ij} &= C_i C_j + \left(\frac{T}{m} - \frac{2}{3} C^2 \right) \delta_{ij} \\ H_{3i} &= \left(C^2 - \frac{5T}{m} \right) C_i \end{aligned} \quad (7.45.4)$$

y los promedios

$$\langle A \rangle_G \equiv \frac{1}{n} \int A f_G d^3C \quad (7.45.6)$$

sean los correctos:

G	$\langle G \rangle$
1	1
\vec{C}	0
mC^2	$3T$
$mnC_i C_j$	$nT \delta_{ij} + p_{ij}$
$mnC^2 \vec{C}$	$2\vec{q}$

que son 13 condiciones.

De esta manera se obtiene que

$$\Phi = 1 + \frac{m}{2nT^2} C_i C_j p_{ij} + \frac{m}{nT^2} \left(\frac{m}{5T} C^2 - 1 \right) \vec{C} \cdot \vec{q} \quad (7.45.7)$$

7.46. Ecuaciones de balance

Puesto que f_G es una solución de la ecuación de Boltzmann, las ecuaciones de balance asociadas a invariantes aditivos son las mismas vistas en §2.4.

Pero ahora que se ha incorporado a la función distribución los momentos superiores p_{ij} y q_i interesa también estudiar ecuaciones de balance asociadas a estas cantidades. Para poder estudiar tal balance se debe comenzar por una ecuación de balance genérica semejante a (2.4.4) solo que con un lado derecho no nulo ya que no se trabajará con invariantes aditivos. En lo que sigue se trabajará solo el caso de esferas duras aun cuando Grad desarrolló lo que sigue para potenciales centrales cualquiera

$$\begin{aligned} \partial_t(n\bar{\varphi}) - n\bar{\partial}_t\bar{\varphi} + \nabla_r \cdot (n\bar{\varphi}\bar{c}) - n\bar{c} \cdot \nabla\bar{\varphi} - n\bar{F} \cdot \nabla_c\bar{\varphi} \\ \int \phi(\bar{c}_1) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \sigma^2 \bar{g} \cdot \hat{k} d^2k d^3c_1 d^3c_2 \end{aligned} \quad (7.46.1)$$

7.47. Adimensionalización

En lo que sigue se trabajará adimensionalizando las velocidades en la forma

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \mathcal{C} \quad (7.47.1)$$

Además se define las cantidades adimensionales \hat{p}_{ij} y \hat{q}_i por medio de

$$\begin{aligned} p_{ij} &= nk_B T \hat{p}_{ij} \\ q_i &= mn \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2} \hat{q}_i \end{aligned} \quad (7.47.2)$$

el factor Φ que aparece en la distribución de Grad (7.45.3) es

$$\Phi = 1 + \left(\frac{\mathcal{C}^2}{5} - 1\right) \mathcal{C}_k \hat{q}_k + \frac{1}{2} \hat{p}_{ij} \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \quad (7.47.3)$$

Si además se define la distribución maxwelliana adimensionalizada $\hat{f}^{[0]}$ por medio de

$$\hat{f}^{[0]} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\mathcal{C}^2/2} \quad (7.47.4)$$

ella satisface

$$\begin{aligned} \int \hat{f}^{[0]} d^3\mathcal{C} &= 1 \\ \int \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \hat{f}^{[0]} d^3\mathcal{C} &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (7.47.5)$$

$$\int \mathcal{C}^2 \hat{f}^{[0]} d^3\mathcal{C} = 3 \quad (7.47.6)$$

y la relación con la distribución usual es

$$f^{[0]} = n \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \hat{f}^{[0]} \quad (7.47.7)$$

Además se define la distribución

$$\hat{f}_G = \Phi \hat{f}^{[0]} \quad (7.47.8)$$

Con esta distribución se puede calcular los siguientes momentos

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle_{\hat{G}} &= 1 \\ \langle \mathcal{C}_i \rangle_{\hat{G}} &= 0 \\ \langle \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \rangle_{\hat{G}} &= \delta_{ij} + \hat{p}_{ij} \\ \langle \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \mathcal{C}_k \rangle_{\hat{G}} &= \frac{2}{5} (\delta_{ij} \hat{q}_k + \delta_{ik} \hat{q}_j + \delta_{jk} \hat{q}_i) \end{aligned} \quad (7.47.9)$$

La relación entre los promedios calculados con f_G y aquellos con \hat{f}_G es

$$\langle \rangle_G = n \langle \rangle_{\hat{G}} \quad (7.47.10)$$

Por ejemplo

$$\begin{aligned} \langle C_i C_j \rangle_G &= \frac{k_B T}{m} \langle \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \rangle_G \\ &= \frac{nk_B T}{m} \langle \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \rangle_{\hat{G}} \\ &= \frac{nk_B T}{m} (\delta_{ij} + \hat{p}_{ij}) \\ &= \frac{nk_B T}{m} \left(\delta_{ij} + \frac{p_{ij}}{nk_B T} \right) \\ &= \frac{1}{m} (nk_B T \delta_{ij} + p_{ij}) \end{aligned} \quad (7.47.11)$$

7.48. Los balances superiores

7.48.1. Balance para p_{ij} : el lado izquierdo

Para obtener el balance asociado a p_{ij} conviene tomar

$$\varphi = \left(\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j - \frac{1}{3} \mathcal{C}^2 \delta_{ij} \right) \quad (7.48.1)$$

y examinamos el valor que toma cada término de (7.46.1). De lo visto antes es claro que

$$n \langle \varphi \rangle = p_{ij} \quad (7.48.2)$$

entonces el primer término es

$$\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} \quad (7.48.3)$$

El segundo término es nulo porque se debe calcular promedios de cantidades lineales en \vec{C} .

Para calcular el tercer término primero vemos que

$$\begin{aligned} n \langle c_k \varphi \rangle &= nm \left\langle \left(C_i C_j (C_k + v_k) - \frac{1}{3} C^2 (C_k + v_k) \right) \right\rangle \\ &= \frac{2}{5} (\delta_{ij} q_k + \delta_{ik} q_j + \delta_{jk} q_i) \\ &\quad + (nT \delta_{ij} + p_{ij}) v_k - \frac{2}{3} q_k \delta_{ij} - nT v_k \delta_{ij} \end{aligned}$$

que fácilmente se simplifica a

$$\begin{aligned} &\left\langle m \left(C_i C_j - \frac{1}{3} C^2 \delta_{ij} \right) c_k \right\rangle \\ &= \frac{2}{5} (\delta_{ik} q_j + \delta_{jk} q_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} q_k) + p_{ij} v_k \end{aligned}$$

Entonces el tercer término es

$$\frac{2}{5} (q_{i,j} + q_{j,i}) - \frac{4}{15} \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{q} + \nabla \cdot (\vec{v} p_{ij}) \quad (7.48.4)$$

El cuarto término es

$$\begin{aligned} &-nm \left\langle (C_k + v_k) \partial_k \left(C_i C_j - \frac{1}{3} C^2 \delta_{ij} \right) \right\rangle \\ &= -mn \left\langle (C_k + v_k) \left(-v_{i,k} C_j - C_i v_{j,k} + \frac{2}{3} C_\ell v_{\ell,k} \delta_{ij} \right) \right\rangle \\ &= mn \left[v_{i,k} \langle C_k C_j \rangle + v_{j,k} \langle C_k C_i \rangle - \frac{2}{3} \langle C_k C_\ell \rangle v_{\ell,k} \delta_{ij} \right] \\ &= p \left(v_{i,j} + v_{j,i} - \frac{2}{3} v_{k,k} \delta_{ij} \right) + v_{i,k} p_{kj} + v_{j,k} p_{ki} \\ &\quad - \frac{2}{3} p_{k\ell} v_{k,\ell} \delta_{ij} \end{aligned}$$

El quinto término, que se acopla a F_k , es lineal en \vec{C} y por tanto se anula.

En resumen, hasta el momento lo que se ha obtenido es

$$\begin{aligned} &\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (v_k p_{ij}) \quad (7.48.5) \\ &+ \frac{2}{5} \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \right) + \\ &+ p_{rj} \frac{\partial v_i}{\partial x_r} + p_{ri} \frac{\partial v_j}{\partial x_r} - \frac{2}{3} \delta_{ij} p_{rs} \frac{\partial v_s}{\partial x_r} + \\ &+ p \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right) = \text{term. colis.} \end{aligned}$$

7.48.2. Balance para p_{ij} : el término colisional

Al comenzar a calcular el término colisional de (7.48.5) con φ dado por (7.48.1) se puede borrar $C^2 \delta_{ij}$ porque este es un término asociado a un invariante aditivo y ya se sabe que su contribución es nula lo que nos deja con un φ efectivo $m C_i C_j$.

Definamos los polinomios de Hermite

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(0)} &= 1 \\ \mathcal{H}_i^{(1)} &= \mathcal{C}_i \\ \mathcal{H}_{ij}^{(2)} &= \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j - \delta_{ij} \\ \mathcal{H}_{ijk}^{(3)} &= \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \mathcal{C}_k - (\mathcal{C}_i \delta_{jk} + \mathcal{C}_j \delta_{ki} + \mathcal{C}_k \delta_{ij}) \\ \mathcal{H}_{ijkl}^{(4)} &= \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \mathcal{C}_k \mathcal{C}_l + \\ &\quad - (\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j \delta_{kl} + \mathcal{C}_i \mathcal{C}_k \delta_{jl} + \mathcal{C}_i \mathcal{C}_l \delta_{jk} + \\ &\quad + \mathcal{C}_j \mathcal{C}_k \delta_{il} + \mathcal{C}_j \mathcal{C}_l \delta_{ik} + \mathcal{C}_k \mathcal{C}_l \delta_{ij}) + \\ &\quad + (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \end{aligned} \quad (7.48.6)$$

Ellos tiene la propiedad

$$\int \mathcal{H}_{\{r\}}^{(r)} \mathcal{H}_{\{r'\}}^{(r')} \hat{f}^{[0]} d^3 \mathcal{C} = \delta_{r,r'} \delta_{\{r\},\{r'\}} \quad (7.48.7)$$

y se observa que

$$\sum_i \mathcal{H}_{iik}^{(3)} = (\mathcal{C}^2 - 5) \mathcal{C}_k \quad (7.48.8)$$

La distribución \hat{f}_G se puede escribir expresando Φ como

$$\Phi = \sum_n a_{\{n\}}^{(n)} \mathcal{H}_{\{n\}}^{(n)} \quad (7.48.9)$$

donde los únicos coeficientes $a_{\{n\}}^{(n)}$ no nulos son

$$\begin{aligned} a^{(0)} &= 1 \\ a_{rs}^{(2)} &= \frac{\hat{p}_{rs}}{2} \\ a_{lrr}^{(3)} &= \frac{\hat{q}_l}{5} \end{aligned} \quad (7.48.10)$$

En §5.25 se vió que el elemento de integración que va junto a las integraciones de velocidad es

$$\begin{aligned} dA &= g b db d\varepsilon \\ &= g \sigma^2 \sin \psi \cos \psi d\psi d\varepsilon \\ &= \sigma^2 \vec{g} \cdot \hat{k} d^2 k \end{aligned} \quad (7.48.11)$$

donde se ha identificado $d^2 k = \sin \psi d\psi d\varepsilon$ y $\psi = 0.. \pi/2$.

Puesto que se ha escrito $f = \Phi f^{[0]}$ el término colisional en (7.46.1) se puede reescribir en la forma

$$\int \varphi(c_1) (\Phi'_1 \Phi'_2 - \Phi_1 \Phi_2) f_1^{[0]} f_2^{[0]} dA d^3 c_1 d^3 c_2 \quad (7.48.12)$$

En esta expresión se puede integrar sobre las variables peculiares en lugar de \vec{c}_1, \vec{c}_2 , y además se puede integrar sobre las velocidades peculiares adimensionales agregando el factor que indica (7.47.1). También las maxwellianas son reemplazadas por las maxwellianas adimensionales usando (7.47.7) y así la última expresión queda

$$n^2 \int \varphi(c_1) (\Phi'_1 \Phi'_2 - \Phi_1 \Phi_2) \hat{f}_1^{[0]} \hat{f}_2^{[0]} dA d^3 \mathcal{C}_1 d^3 \mathcal{C}_2 \quad (7.48.13)$$

Para estudiar la ecuación de balance para el tensor de presiones se va a escoger $\varphi = \mathcal{H}_{ij}^{(2)}$ y para estudiar el balance asociado al flujo de calor se usará $\varphi = \sum_k \mathcal{H}_{ikk}^{(3)}$. Ya se vió que cada factor Φ es combinación de polinomios de Hermite.

Pero antes notemos que

$$\hat{f}_1^{[0]} \hat{f}_2^{[0]} = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{G^2 + g^2/4} \quad (7.48.14)$$

donde

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{C}}_1 &= \vec{G} - \frac{1}{2} \vec{g} & \vec{\mathcal{C}}_2 &= \vec{G} + \frac{1}{2} \vec{g} \\ \vec{\mathcal{C}}_1' &= \vec{G} - \frac{1}{2} \vec{g}' & \vec{\mathcal{C}}_2' &= \vec{G} + \frac{1}{2} \vec{g}' \end{aligned} \quad (7.48.15)$$

$$d^3 c_1 d^3 c_2 = d^3 G d^3 g$$

Y las variables de integración ahora son éstas y las que están en dA .

En el integrando se tendrá entonces un factor

$$a_{\{r\}}^{(r)} a_{\{s\}}^{(s)} \mathcal{H}_{\{n\}}^{(n)} \left[\mathcal{H}_{\{r\}}^{(r)}(\vec{\mathcal{C}}_1') \mathcal{H}_{\{s\}}^{(s)}(\vec{\mathcal{C}}_2') - \mathcal{H}_{\{r\}}^{(r)}(\vec{\mathcal{C}}_1) \mathcal{H}_{\{s\}}^{(s)}(\vec{\mathcal{C}}_2) \right] \quad (7.48.16)$$

y n es fijo pero hay suma sobre r y s que toman los valores 0, 2 y 3 como ya dijo en (7.48.10). Grad dice que la contribución más importante proviene de $r + s = n$. Entonces, debido a que $a_i^{(1)} = 0$, si $n = 2$ solo se puede tener ($r = 2, s = 0$) y ($r = 0, s = 2$) y si $n = 3$ solo se puede tener ($r = 3, s = 0$) y ($r = 0, s = 3$), es decir, se tiene

$$\mathcal{H}_{ij}^{(2)}(\mathcal{C}_1) \left[\mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\vec{\mathcal{C}}_1') + \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\vec{\mathcal{C}}_2') - \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\vec{\mathcal{C}}_1) - \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\vec{\mathcal{C}}_2) \right]$$

$$\mathcal{H}_{iik}^{(3)}(\mathcal{C}_1) \left[\mathcal{H}_{iik}^{(3)}(\vec{\mathcal{C}}_1') + \mathcal{H}_{iik}^{(3)}(\vec{\mathcal{C}}_2') - \mathcal{H}_{iik}^{(3)}(\vec{\mathcal{C}}_1) - \mathcal{H}_{iik}^{(3)}(\vec{\mathcal{C}}_2) \right] \quad (7.48.17)$$

Se puede transformar el corchete que se debe a la combinación de dos productos de funciones distribución de las expresiones anteriores usando las velocidades \vec{G} y \vec{g} se tiene

$$\mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_{1/2}) = G_k G_l \mp \frac{1}{2} (G_k g_l + G_l g_k) + \frac{1}{4} g_i g_j - \delta_{kl} \quad (7.48.18)$$

y entonces al sumar $\mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_1) + \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_2)$ se cancelan los términos bilineales. Al hacer ahora la operación completa

$$\mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_1') + \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_2') - \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_1) - \mathcal{H}_{kl}^{(2)}(\mathcal{C}_2) \quad (7.48.19)$$

se cancelan los términos cuadráticos en G y el término con δ_{kl} quedando tan solo

$$\frac{1}{2} (g'_k g'_l - g_k g_l) \quad (7.48.20)$$

pero $\vec{g}' = \vec{g} - 2\vec{g} \cdot \hat{k} \hat{k}$ lo que permite reescribir el factor anterior como

$$\left[2(\vec{g} \cdot \hat{k})^2 k_k k_l - \vec{g} \cdot \hat{k} (g_k k_l + g_l k_k) \right] \quad (7.48.21)$$

Para hacer la integración sobre $d^2 k$ hay un factor $\vec{g} \cdot \hat{k}$ extra que proviene del elemento diferencial mismo, mientras que el factor $\mathcal{H}_{\{n\}}^{(n)}$ que proviene de ϕ no depende de \hat{k} . Integremos separadamente cada sumando utilizando (5.28.8)

$$\int 2(\vec{g} \cdot \hat{k})^3 \hat{k} \hat{k} d^2 k = \frac{\pi g}{6} (3\vec{g}\vec{g} + g^2 \mathbf{1}) \quad (7.48.22)$$

$$\vec{g} \int (\vec{g} \cdot \hat{k})^2 \hat{k} d^2 k = \frac{\pi g}{2} \vec{g}\vec{g} \quad (7.48.23)$$

y por tanto

$$\int [\quad] d^2 k = -\frac{\pi g}{2} \left(\vec{g}\vec{g} - \frac{g^2}{3} \mathbf{1} \right) \quad (7.48.24)$$

Puede verse que

$$\begin{aligned} \int \left(\vec{g}\vec{g} - \frac{g^2}{3} \mathbf{1} \right) d\Omega_g &= 0 \\ \int \vec{g} \left(\vec{g}\vec{g} - \frac{g^2}{3} \mathbf{1} \right) d\Omega_g &= 0 \end{aligned} \quad (7.48.25)$$

$$\int g_i g_j \hat{p} : \left(\vec{g}\vec{g} - \frac{g^2}{3} \mathbf{1} \right) d\Omega_g = \frac{8\pi g^4}{15} p_{ij}$$

y entonces al integrar sobre Ω_g el único término de $\mathcal{H}_{ij}^{(2)}$ que contribuye es $g_i g_j / 4$ y la integral completa

que quiere hacerse es

$$t.c. = \frac{n^2}{(2\pi)^3} \int \frac{g_i g_j}{4} \frac{\pi g}{2} \frac{8\pi g^4}{15} p_{ij} e^{-G^2 - g^2/4} g^2 dg d^3G \quad (7.48.26)$$

Las integrales que quedan son triviales y resulta

$$t.c. = -\frac{16}{5} n \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} p_{ij} \quad (7.48.27)$$

7.48.3. Balance para q_i

La ley de balance del flujo de calor se obtiene en forma enteramente semejante a la anterior y arroja

$$\begin{aligned} & \frac{\partial q_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_r} (v_r q_k) \\ & + \frac{D+4}{D+2} \frac{\partial v_k}{\partial x_r} q_r + \frac{2}{D+2} \frac{\partial v_r}{\partial x_k} q_r + \frac{2}{D+2} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} q_k + \\ & + (k_B T/m) \frac{\partial p_{kr}}{\partial x_r} + \frac{D+4}{2} p_{kr} \frac{\partial (k_B T/m)}{\partial x_r} \\ & - \frac{p_{kr}}{\rho} \frac{\partial P_{rs}}{\partial x_s} + \\ & + \frac{D+2}{2} p \frac{\partial (k_B T/m)}{\partial x_k} \\ & = -\frac{32}{15} n \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} q_k \end{aligned} \quad (7.48.28)$$