UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

TERMODINAMICA IRREVERSIBLE DE UNA MEZCLA BINARIA DE ESFERAS DURAS

Tesis que presenta

Patricia Goldstein Menache

para la obtención del grado de Doctor en Ciencias

Enero de 1997

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
Departamento de Física

AGRADECIMIENTOS

Quisiera manifestar mi más profundo agradecimiento al Dr. Leopoldo García-Colín Scherer por su paciencia, dedicación confianza, orientación y apoyo que siempre me ha brindado a lo largo de todos estos años en que he tenido la gran oportunidad de colaborar con él.

Deseo agradecer al Dr. Eduardo Piña las interesantes discusiones que enriquecieron gran parte de este trabajo.

Asimismo, agradezco a los Doctores Rosa María Velasco, Luis Felipe del Castillo y Gerardo Carmona su valiosa orientación para realizar la versión final del presente trabajo.

INDICE

INTRODUCCION

Dentro del contexto de una teoría del tipo Standard de Enskog, se presenta la compatibilidad de una formulación cinética para la descripción de una mezcla binaria de esferas duras con los postulados de la termodinámica irreversible lineal. Esta consistencia se logra a partir de la propuesta para la forma cinética de la entropía de la mezcla, misma que satisface una ecuación de balance. A partir de esta ecuación, se reconoce al término fuente como la producción de entropía, que queda expresada en términos de las fuerzas termodinámicas y los flujos cinéticos del sistema, y se muestra que la matriz de los coeficientes de Onsager correspondientes a las ecuaciones de transporte es simétrica. Por último, en un caso particular, y de manera consistente con las aproximaciones consideradas, se prueba que la producción de entropía es semipositiva definida, completando con ello el esquema de los lineamientos de la termodinámica irreversible lineal.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

La descripción cinética en la región de densidades moderadas para un gas simple constituido por esferas duras, fue presentada en 1921 por D. Enskog[(1)-(3)]. A partir de sus ideas, se han propuesto varias formas para estudiar la teoría cinética tanto de gases simples como de mezclas de esferas duras.

La generalización de las ideas de Enskog al caso de una mezcla multicomponente de gases densos lleva consigo el establecer una teoría cinética adecuada, a partir de la cual pueda encontrarse una correspondencia entre la teoría de transporte subyacente y la termodinámica irreversible lineal (TIL) tal como se ha establecido en el caso de la misma mezcla tratada con la ecuación de Boltzmann[(4)-(7)].

Cabe recordar que la ecuación básica de la TIL es la ecuación de balance para la densidad de entropía ρs[(4)],

$$\rho \frac{Ds}{Dt} + \nabla \circ J_s = \sigma \tag{1.1}$$

Esta ecuación tiene dos contribuciones al cambio temporal de la densidad de entropía. Una es debida al flujo de entropía hacia el elemento de volumen dado por el término $\nabla \circ J_s$ donde J_s representa el flujo de entropía, y la segunda contribución es un término fuente, es decir la producción de entropía σ. De aquí surgen tres resultados:

i) Con la finalidad de que la TIL sea consistente con la forma de Clausius para la segunda ley de la termodinámica, se impone la condición de que,

$$\sigma \geq 0 \tag{1.2}$$

La ec. (1.2) se obtiene a partir de una integración directa de la ec. (1.1) en el caso de un sistema cerrado y se toma como postulado en el caso de sistemas abiertos.[4]

ii) A partir de la ecuación de balance (1.1) y las ecuaciones de conservación, se obtiene que la producción de entropía toma la forma,

$$\sigma = \sum_{l} \mathbf{J}_l \odot \mathbf{X}_l \tag{1.3}$$

donde $\mathbf{J}_l$ y $\mathbf{X}_l$ son respectivamente los flujos y fuerzas termodinámicas y el producto $\odot$ acopla fuerzas y flujos del mismo caracter tensorial en el caso de sistemas isotrópicos, resultado que se conoce como el principio de Curie. Es necesario hacer notar que la producción de entropía σ puede escribirse en formas alternativas utilizando conjuntos de flujos y fuerzas diferentes, ello siempre y cuando estas expresiones presenten la misma estructura para la ec. (1.3) para los nuevos flujos y fuerzas $\mathbf{J}'_l$ y $\mathbf{X}'_l$, es decir,

$$\sigma = \sum_{l} \mathbf{J}_l \odot \mathbf{X}_l = \sum_{l} \mathbf{J}'_l \odot \mathbf{X}'_l$$

iii) Deben satisfacerse las relaciones de reciprocidad de Onsager. Esto implica que para sistemas multicomponentes o fenómenos donde existan efectos cruzados, la matriz formada por los coeficientes fenomenológicos que relacionan a los flujos con las fuerzas debe ser simétrica. Es importante señalar que no necesariamente en cualquier representación de flujos y fuerzas puede mostrarse la simetría de la matriz de Onsager.[8]

El desarrollo de teorías cinéticas diferentes para mezclas de gases densos ha llevado consigo de una forma u otra a intentos para lograr una compatibilidad entre los resultados cinéticos y la TIL. Una de las principales diferencias entre los diversos tratamientos son las expresiones que se obtienen para la fuerza de difusión en la mezcla, lo cual como se indicó anteriormente, conlleva a representaciones diversas para la producción de entropía. Es hasta los últimos años en que a nuestro juicio se han logrado presentar esquemas claros al respecto.[9]-[11]

A continuación, y con la finalidad de situar el presente trabajo, es conveniente presentar un resumen cronológico breve donde se señala cómo han surgido diferentes enfoques para atacar el problema de las mezclas y cómo éstos han intentado presentar la compatibilidad con la termodinámica irreversible lineal.

El trabajo de Enskog para un gas denso de una sola componente, en el cual se sigue suponiendo válida la hipótesis de caos molecular y que sólo es necesario considerar colisiones binarias, consiste en modificar la ecuación de Boltzmann considerando dos factores[1]-[3]:

i) Debido al diámetro finito σ de las esferas, las colisiones entre las partículas no ocurren en un punto dado del espacio. Esta modificación implica que el factor

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\ f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

en el término colisional de la ecuación de Boltzmann debe ser sustituido por,

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\ f(\mathbf{r}\pm\sigma\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)$$

donde $\mathbf{k}$ es un vector unitario a la largo de la línea que une los centros de las partículas involucradas en la colisión.

ii) La probabilidad de que ocurra una colisión en el caso de un gas denso se incrementa con la densidad. Por esta razón, se incluye un factor adicional, χ^E ,el valor de equilibrio local de la función de distribución radial evaluada en el punto de contacto entre las esferas, que depende de la densidad, la posición y el tiempo, evaluada en la densidad de equilibrio local. Esta función se reduce a la unidad en el caso de un gas diluído.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, la ecuación cinética de Enskog es de la forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) + \mathbf{v}\circ\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) + \frac{\mathbf{F}}{m}\circ\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) = J^E(f,f) \tag{1.4}$$

donde, $\mathbf{F}$ es la fuerza externa, y,

$$J^E(f,f) = \int\int\Big\{\chi^E(\mathbf{r}+1/2\sigma\mathbf{k})f(\mathbf{r},\mathbf{v}',t)f(\mathbf{r}+\sigma\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t) - \chi^E(\mathbf{r}-1/2\sigma\mathbf{k})f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)f(\mathbf{r}-\sigma\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)\Big\}\,\sigma^2(\mathbf{g}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 \tag{1.5}$$

La evaluación del factor χ^{E} en el caso de un gas simple poco denso y uniforme hasta segundo orden en la densidad se remonta a Boltzmann y Clausius.[2] En el caso de un gas no uniforme, este factor debe incluir una dependencia en las derivadas espaciales de la densidad. Cabe subrayar que la teoría de Enskog para un gas denso de esferas duras de una componente y sus consecuencias han sido ampliamente discutidas en los últimos años.

Las teorías que han surgido para estudiar las mezclas de gases densos han sido clasificadas en dos grupos[12]: la teoría de Enskog standard (SET) y la teoría de Enskog revisada (RET).

La SET fue concebida por Thorne[1] y Tham y Gubbins[13] y fue posteriormente modificada por Barajas, García-Colín, y Piña[14][15].

El primer intento por extender la teoría de Enskog a una mezcla binaria de esferas duras disimilares fue llevado a cabo por H. H. Thorne[1]. En sus ecuaciones cinéticas para la mezcla sustituye el factor χ^{E} de la ec. (1.1) por tres factores χ_1, χ_2 y χ_{12} relacionados respectivamante con las colisiones entre pares de moléculas de la especie 1, pares de moléculas de la especie 2 y pares de moléculas disimilares. Estos factores quedan expresados explícitamente en términos de un desarrollo en potencias de los valores de equilibrio de la densidad. Thorne encuentra que a primera aproximación, las soluciones de las ecuaciones son las Maxwellianas f_1^0 y f_2^0 , y en una segunda aproximación las soluciones son f_1^1 y f_2^1 que se expresan en términos del desarrollo de Chapman-Enskog como,

$$f_1^1 = f_1^0(1 + \phi_1^1)$$
$$f_2^1 = f_2^0(1 + \phi_2^1)$$

donde, utilizando la misma metodología que aquella usada para encontrar la solución a la mezcla de Boltzmann, ϕ_1^1 y ϕ_2^1 son de la forma,

$$\phi_i^1 = -\mathbf{A}_i^T \circ \nabla \ln T - \mathbb{B}_i^T : \nabla \mathbf{u} - n\mathrm{D}_i^T \circ \mathbf{d}_i^T \qquad (1.6)$$

donde la fuerza de difusion $\mathbf{d}_i^T$ depende de los gradientes de las densidades de ambas especies y del gradiente de la temperatura. Thorne menciona que las soluciones dadas por la ec. (1.6) no pueden expresarse en términos de las soluciones de Boltzmann,

$$\phi_i^{1B} = -\mathbf{A}_i^B \circ \nabla \ln T - \mathbb{B}_i^B : \nabla \mathbf{u} - n\mathrm{D}_i^B \circ \mathbf{d}_i$$

Por último, encuentra expresiones para el flujo de calor en el caso en el que se desprecie el fenómeno de difusión, y para el tensor de esfuerzos.

La teoría de Thorne fue extendida a mezclas multicomponentes por Tham y Gubbins en 1971[11], sustituyendo a la función de correlación χ_{ij} por su valor en equilibrio local evaluada en el punto de contacto de las moléculas.

En 1973, Barajas, García-Colín, y Piña[14][15] mostraron que en el caso de una mezcla binaria, los trabajos de Thorne y Tham y Gubbins presentaban algunas inconsistencias debido básicamente a la forma en que se toma el punto de evaluación de las funciones χ_{ij}. Ellos proponen que las χ_{ij} son funciones desconocidas de la densidad que pueden ser evaluadas en cualquier punto arbitrario $y_{ij}\mathbf{k}$ localizado entre los centros de las moleculas que chocan. Debido al diámetro finito de las esferas i y j la colisión ocurre entre puntos separados a una distancia σ_{ij}. Con esto modifican la ecuación de Enskog para la mezcla en ausencia de fuerzas externas a la forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) + \mathbf{v}_i \circ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \equiv J^E(f_i,f_j) \qquad (1.7)$$

donde,

$$J^E(f_i,f_j) = \sum_{j=1}^{2} \int\int \Big\{ \chi_{ij}(\mathbf{r}_i+y_{ij}\mathbf{k}) f_j(\mathbf{r}_i+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t) f_i(\mathbf{r}_i,\mathbf{v}_i',t) -$$

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}_i-y_{ij}\mathbf{k}) f_j(\mathbf{r}_i-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t) f_i(\mathbf{r}_i,\mathbf{v}_i,t) \Big\} \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j \qquad (1.8)$$

donde

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i+\sigma_j}{2} \qquad \mathbf{g}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i \qquad y_{ij}+y_{ji} = \sigma_{ij}$$

Al desarrollar esta última ecuacion hasta primer orden en los gradientes para f_i, f_j y χ_{ij} y tomando el desarrollo a primer orden de Chapman y Cowling, obtienen una ecuación cinética para las funciones ϕ_i y la transformación que les permite relacionar estas últimas con las soluciones de la mezcla de Boltzmann. Asimismo, encuentran que el flujo de calor y el tensor de esfuerzos no se ven afectados por la elección del punto y_{ij}. Sin embargo, la fuerza de difusión muestra una dependencia explícita en y_{ij}. Es en este trabajo donde surge por primera vez la idea de comparar los resultados obtenidos a partir de la teoría cinética para la mezcla con aquellos correspondientes a la TIL. En este caso se plantea una comparación directa entre la fuerza de difusión fenomenologica de la TIL[7] y la que se obtiene cineticamente. Debido a que ambas expresiones difieren a segundo orden en los gradientes de la densidad, los autores interpretan esta discrepancia como una indicación de que los resultados obtenidos de esta teoría no son compatibles con TIL.

En ese mismo año, van Beijeren y Ernst[16][17] retoman la aseveración de Barajas, García-Colín y Piña con respecto a la incompatibilidad de su teoría cinética con la TIL y plantean una nueva modificación al tratamiento de mezclas de gases densos de esferas duras, conocida en la literatura como la teoría de Enskog revisada (RET), que consideran logra una compatibilidad con TIL. van Beijeren y Ernst plantean por primera vez que dicha compatibilidad debe establecerse vía la comprobación de la simetría de las relaciones de reciprocidad de Onsager. Proponen que la función χ_{ij} debe ser una funcional de la densidad que tome en cuenta las inhomogeneidades espaciales del estado de equilibrio local y que queda expresada en términos de gráficas de Mayer. A partir de sus resultados, manejan como fuerza de difusión al gradiente del potencial químico. Para poder llevar a cabo el estudio de compatibilidad entre sus resultados y la TIL suponen que para su sistema debe contarse con una producción de entropía de la forma de la ec. (1.3) en términos del flujo de calor y el gradiente de temperatura, y del flujo de masa y el gradiente del potencial químico, a partir de lo cual muestran que la matriz de los coeficientes de transporte es simétrica.

Asimismo, exhiben que en su representación la fuerza obtenida por Barajas, García-Colín y Piña no es compatible con la TIL.

A partir de las ideas de van Beijeren y Ernst[16][17], surgen una serie de trabajos que desarrollan, por una parte, el esquema de la teoría cinética de mezclas de gases densos, y por otra, se comienza a construir formas para la entropía que permitan hallar una producción de entropía adecuada y que lleven a la posibilidad de mostrar un teorema H.

En cuanto al desarrollo de la RET para mezclas de esferas duras sobresalen hasta la fecha[18], entre otros, los trabajos de Kincaid[12] que calcula el coeficiente de difusión mutua en una mezcla binaria; de Karkheck y Stell[19] que calculan coeficientes de transporte en una mezcla binaria dentro del modelo de Widom-Rowlinson que solamente permite interacciones entre moléculas disimilares; y, aquellos de López de Haro, Cohen y Kincaid[19]-[23] que presentan diferentes estudios en mezclas multicomponentes y los cálculos respectivos de los coeficientes de transporte.

Las diferentes propuestas con respecto a la forma de la entropía cinética y la existencia de un teorema H, dentro del esquema de la teoría cinética para gases densos, se han realizado, en su gran mayoría, para un gas de esferas duras de una sola componente. Es importante notar que ninguna de estas propuestas intenta verificar si las formas cinéticas para la entropía pueden reducirse en el caso de equilibrio a la entropía del sistema. Uno de los primeros trabajos al respecto es el de Resibois[24][25] quien propone una forma para la funcion H en un gas de esferas duras de una componente en términos de la función de distribución del conjunto gran canónico para N partículas mostrando que dicha descripción corresponde a la RET. Resibois muestra que su función H(t), con H(t) = -S(t) donde S(t) es la entropía, satisface la desigualdad,

$$\partial_t H(t) \leq 0$$

lo cuál lo lleva a enunciar la validez de un teorema H global para su sistema. El siguiente intento se refiere a encontrar la validez de un teorema H para una mezcla multicomponente de esferas duras ahora dentro del contexto de la SET llevado a cabo por Grmela y García-Colín(26) generalizando las ideas de Resibois. Este trabajo se basa en un esquema poco familiar propuesto por Grmela(27) para estudiar las condiciones de compatibilidad entre ecuaciones cinéticas y la termodinámica. Posteriormente, siguiendo de nuevo los lineamientos de Resibois, Mareschal(28)-(30) encuentra, dentro del contexto de la RET para un gas denso de una componente, la existencia de un teorema H local que le lleva a escribir una expresión para la producción de entropía, que resulta ser semipositiva definida, en términos de los flujos y las fuerzas del sistema, es decir, del flujo de calor y el gradiente de temperatura y del tensor de esfuerzos y el gradiente de velocidades. Casi simultáneamente, Karkheck y Stell(9) retoman el problema y mediante el principio de maximización de entropía de Lewis(31)(32) logran mostrar un teorema H y encuentran una expresión para la producción de entropía para un gas de esferas duras de una componente dentro del marco teórico de la RET. Extrapolando los resultados obtenidos a una mezcla multicomponente, logran expresar su producción de entropía en términos de los flujos y las fuerzas del sistema que ahora incluyen a los flujos de masa y a las fuerzas de difusión. Al aparecer ahora fenómenos cruzados, por último logran mostrar que la matriz de los coeficientes de Onsager es simétrica. El trabajo de Karkheck y Stell logra así exhibir, mediante su propuesta para la forma cinética de la entropía, que la RET es compatible con la TIL.

En esta tesis se replantea el tratamiento cinético para la descripción de una mezcla binaria de esferas duras disimilares dentro de un contexto del tipo SET, al cual se denominará teoría de Enskog standard revisitada (RSET), cuyo punto de partida es el conjunto de conclusiones presentadas por Barajas, García-Colín y Piña[15].

La trascendencia de este trabajo radica en presentar un esquema formal dentro del cual se muestra que la RSET es compatible con la termodinámica irreversible lineal. El punto fundamental de este análisis consiste en proponer una forma funcional para la entropía de la mezcla binaria a partir de la cual se verifica la consistencia de la teoría con los postulados de la TIL. Se exhibe que dicha entropía satisface una ecuación de balance del tipo dado por la ec. (1.1), donde, a partir de esta ecuación de balance, se prueba que la producción de entropía puede expresarse en términos de los flujos y las fuerzas del sistema, y, se muestra la evidencia acerca de la simetría de la matriz de coeficientes de Onsager. Es importante señalar que el procedimiento utilizado para confirmar la compatibilidad con TIL no se basa en la forma de la fuerza de difusión en el sistema[15].

Por último, se establece un caso particular en el cual la producción de entropía es semipositiva definida completando así los requerimientos necesarios dentro de la TIL.

La presentación de los resultados obtenidos está organizada en cinco capítulos, como sigue:

En el Capítulo 2, se presenta la formulación cinética utilizada para la descripción de la mezcla binaria de esferas duras disimilares. En el Capítulo 3, se presenta la forma para la entropía de la mezcla y se presentan propiedades de la misma. Se encuentra la ecuación de balance que satisface dicha entropía en el Capítulo 4, a partir de la cuál se reconoce la producción de entropía en términos de los flujos y fuerzas del sistema, mostrándose en el Capítulo 5 las relaciones de reciprocidad de Onsager entre los mismos. En el Capítulo 6, se presenta un caso particular en el cual se exhibe la existencia de un Teorema H y se muestra que la producción de entropía es semipositiva definida. Se presenta, por último, la discusión acerca de las conclusiones alcanzadas a lo largo del desarrollo de este trabajo.

CAPITULO 2

LAS ECUACIONES CINETICAS Y LAS ECUACIONES DE CONSERVACION

Como una primera parte de este trabajo, presentaremos a continuación la formulación cinética, siguiendo los lineamientos de la teoría RSET[11], que se utiliza para describir un sistema que consiste de una mezcla binaria de esferas duras disimilares con diámetros σ_i , densidad de número n_i y masas m_i donde $i = 1, 2$. A partir de las ecuaciones cinéticas presentadas, se encontrarán por una parte, las ecuaciones de conservación que deben satisfacerse para nuestro sistema, a partir de las cuales podremos identificar los flujos asociados a la mezcla. Asimismo, analizaremos la fuerza de difusión asociada a la misma, y, por último, encontraremos la solución a las ecuaciones cinéticas en el caso lineal.

En ausencia de fuerzas externas, las ecuaciones cinéticas para las funciones de distribución de una partícula f_i en una mezcla binaria de esferas duras están dadas por,

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \equiv \mathcal{D}_t f_i =$$

$$= \sum_{j=1}^{2} \int\int \Big\{ \chi_{ij}(\mathbf{r}_i + y_{ij}\mathbf{k}) f_j(\mathbf{r}_i + \sigma_{ij}\mathbf{k}, \mathbf{v}_j', t) f_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i', t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}_i - y_{ij}\mathbf{k}) f_j(\mathbf{r}_i - \sigma_{ij}\mathbf{k}, \mathbf{v}_j, t) f_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i t) \Big\} \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j \equiv$$

$$\equiv J^E(f_i f_j) \qquad (2.1)$$

donde $\mathbf{v}_k$, $\mathbf{v}'_k$, $k = 1,2$ para las dos especies, son las velocidades de las moléculas antes y después de la colisión respectivamente; χ_{ij} es la generalización de la función de Enskog evaluada en un punto arbitrario y_{ij} localizado entre los centros de las partículas que chocan, y,

$$\sigma_{ij} \equiv \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\mathbf{k} \equiv \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\mathbf{g}_{ji} \equiv \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$$

$$y_{ij} + y_{ji} = \sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

Consideraremos aquí que χ_{ij} es en general una función desconocida de la densidad, es decir,

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}(n_i, n_j) \tag{2.2}$$

Como un primer paso, procederemos a encontrar las ecuaciones de conservación para las densidades locales de nuestro sistema:

i) La densidad de número $n = \sum_i n_i$, donde n_i es la densidad de número de la especie i y está dada por,

$$n_i = \int f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)\, d\mathbf{v}_i \tag{2.3}$$

ii) La densidad de ímpetu $\rho\mathbf{u}$ donde ρ es la densidad de masa,

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i m_i n_i$$

ρ_i es la densidad de masa de la especie i y $\mathbf{u}$ es la velocidad hidrodinámica local,

$$\rho\mathbf{u} = \sum_{i=1}^{2} \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, m_i\, \mathbf{v}_i\, d\mathbf{v}_i \qquad (2.4)$$

iii) La densidad de energía interna dada a través de la temperatura local como,

$$3/2\ nk_BT = \sum_{i=1}^{2} 1/2 \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, m_i c_i^2\, d\mathbf{v}_i \qquad (2.5)$$

donde $\mathbf{c}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{u}$ es la velocidad térmica o caótica de la i-ésima especie.

La metodología para obtener las ecuaciones de conservación para las densidades de masa, ímpetu y energía, ecs. (2.3)-(2.5), consiste en multiplicar las ecuaciones cinéticas (2.1) por los invariantes colisionales ψ_i ,

$$\psi_i = 1 \ , \ m_i\mathbf{c}_i \ , \ m_i c_i^2/2 \qquad (2.6)$$

respectivamente, integrar cada una de las ecuaciones resultantes sobre el espacio de velocidades $\mathbf{v}_i$, y realizar una suma sobre las especies 1 y 2, esto es, la forma general de cada una de las ecuaciones de conservación puede escribirse como,

$$\sum_{i=1}^{2} \int \psi_i \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f_i + \mathbf{v}_i \cdot \nabla f_i \right\} d\mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^{2} \psi_i\, J^E(f_i f_j) \qquad (2.7)$$

Para llevar a cabo el procedimiento presentado en las ecs. (2.7), es conveniente desarrollar en serie de Taylor el término de colisión $J^E(f_i f_j)$, esto es, desarrollar a las funciones f_k y χ_{ij} alrededor del punto $\mathbf{r}$, esto es,

$$f_i(\mathbf{r} \pm \sigma_{ij}\mathbf{k}) = f_i(\mathbf{r}) \pm \sigma_{ij}\mathbf{k} \cdot \nabla f_i(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^2) + \ldots \qquad (2.8)$$

$$\chi_{ij}(\mathbf{r} \pm y_{ij}\mathbf{k}) = \chi_{ij}^0(\mathbf{r}) \pm y_{ij}\, \mathbf{k}\cdot\nabla\chi_{ij}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^2) + \ldots \qquad (2.9)$$

donde,

$$\nabla\chi_{ij} = \sum_{k=1}^{2} \left(\frac{\partial\chi_{ij}}{\partial n_k} \right) \nabla n_k \qquad (2.10)$$

y χ_{ij}^0 es el valor de equilibrio de χ_{ij} evaluado en el punto de contacto.

Sustituyendo los desarrollos dados por las ecs. (2.8) y (2.9) en la ecuación (2.7), las ecuaciones de conservación pueden escribirse en la forma general,

$$\sum_{i=1}^{2} \int \psi_i \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f_i + \mathbf{v}_i \cdot \nabla f_i \right\} d\mathbf{v}_i = - \nabla \cdot \Psi_i \qquad (2.11)$$

donde Ψ_i representa el flujo de ψ_i . El flujo Ψ_i puede tener en general dos tipos de contribuciones, esto es,

$$\Psi_i = \Psi_i^k + \Psi_i^\Phi \qquad (2.12)$$

El flujo Ψ_i^k representa el flujo cinético y surge del transporte traslacional debido al movimiento de las moleculas.

En el caso de gases diluidos, ésta es la única contribución que se tiene. Por otra parte, el flujo Ψ_i^{Φ} es la parte colisional del flujo que contiene las contribuciones del transporte instantáneo durante las colisiones entre las moléculas vía el potencial intermolecular.

Las ecuaciones de conservación para nuestro sistema serán las siguientes:

i) Para $\psi_i = 1$, obtenemos la ecuación de conservación de masa para cada especie,

$$\frac{D}{Dt} n_i + n_i \nabla \cdot \mathbf{u} = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_i}{m_i} \right) \tag{2.13}$$

donde $\mathbf{J}_i$ representa el flujo de masa de la especie i,

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r},t) = m_i \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \tag{2.14}$$

con $\sum_i \mathbf{J}_i = 0$. Cabe resaltar que debido a que el proceso de difusión sólo se debe a la traslación de las moléculas, el flujo de masa $\mathbf{J}_i$ solamente tiene la contribución cinética.

Sumando las ecuaciones (2.13) sobre las especies, obtenemos la ecuación de continuidad,

$$\frac{D}{Dt} n + n \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \tag{2.15}$$

ii) Para $\psi_i = m_i \mathbf{c}_i$, llegamos a la ecuación de movimiento,

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{u} + 1/\rho\, \nabla p_0 = -1/\rho\, \nabla \cdot \mathbb{P} \tag{2.16}$$

donde se obtiene que la presión hidrostática p_0 de la mezcla de esferas duras satisface la ecuación de estado,

$$p_0 = \sum_{i=1}^{2} n_i k_B T \left(1 + \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi_{ij}^{0}\right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{2} n_i k_B T \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{2} M_{ji} \beta_{ij} n_j \chi_{ij}^{0}\right) = \sum_{i=1}^{2} p_{0i} \tag{2.17}$$

con,

$$\beta_{ij} = 2/3\, \pi\, \sigma_{ij}^{3} = \beta_{ji}$$

y,

$$M_{ij} = \frac{m_i}{m_i + m_j}$$

y $\mathbb{P}$ es el tensor de esfuerzos. El tensor de esfuerzos está divido en dos partes,

$$\mathbb{P}(\mathbf{r},t) = \mathbb{P}^{k} + \mathbb{P}^{\Phi} \tag{2.18}$$

donde $\mathbb{P}^{k}$ representa la parte cinética,

$$\mathbb{P}^{k} = \sum_{i=1}^{2} m_i \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, \overset{\circ}{\mathbf{c}_i\mathbf{c}_i}\, d\mathbf{v}_i \tag{2.19}$$

donde $\overset{\circ}{\mathbf{c}_i\mathbf{c}_i}$ representa el tensor sin traza, y $\mathbb{P}^{\Phi}$ es la parte potencial del mismo,

$$\mathbb{P}^{\Phi} = 1/2 \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{3}\chi_{ij}^{0} \iiint m_i(\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i)\mathbf{k} f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left[1 + \frac{\sigma_{ij}\mathbf{k}}{2} \cdot \nabla \left(\log \frac{f_i}{f_j}\right)\right] (\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad + \quad \mathcal{O}(\nabla^2) \quad + \ldots \tag{2.20}$$

iii) Para $\psi_i = 1/2\ m_i c_i^{\ 2}$, se obtiene la ecuación de balance de la energía interna, que expresada en términos de T queda de la forma,

$$\frac{1}{T}\frac{D}{Dt} T + \frac{2p_o}{3nk_B T} \nabla\cdot\mathbf{u} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q \tag{2.21}$$

donde $\mathbf{J}_q$ es el flujo de energía formado también por dos partes,

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_q^k + \mathbf{J}_q^{\Phi} \tag{2.22}$$

una cinética $\mathbf{J}_q^k$,

$$\mathbf{J}_q^k = \sum_{i=1}^{2} 1/2\ m_i \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\ c_i^{\ 2}\ \mathbf{c}_i\ d\mathbf{v}_i \tag{2.23}$$

y una parte potencial ,

$$\mathbf{J}_q^{\Phi} = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{3}\chi_{ij}^{0} \iiint 1/2 m_i({c'_i}^2 - c_i^2)\mathbf{k} f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left[1 + \frac{\sigma_{ij}\mathbf{k}}{2} \cdot \nabla \left(\log \frac{f_i}{f_j}\right)\right] (\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad + \quad \mathcal{O}(\nabla^2) \quad + \ldots \tag{2.24}$$

En las ecs. (2.13), (2.15), (2.16) y (2.21) hemos utilizado la derivada sustancial definida como,

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$$

Si adicionalmente suponemos que la ecuación de Gibbs sigue siendo válida,

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{Dv}{Dt} - \sum_{k=1}^{2} \mu_k \frac{Dc_k}{Dt} \qquad (2.25)$$

donde s es la entropía local, u la energía interna, v el volumen específico, μ_k el potencial químico de la especie k y c_k la concentración, utilizando las ecuaciones de conservación del sistema, ecs. (2.15), (2.16) y (2.21), se puede encontrar que la entropía del sistema satisface una ecuación de balance,

$$\rho \frac{Ds}{Dt} + \nabla \circ \mathbf{J}_s = \sigma \qquad (2.26)$$

donde $\mathbf{J}_s$ es el flujo de entropía que tiene la forma,

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_q - \sum_{k=1}^{2} \mu_k \mathbf{J}_k \right] \qquad (2.27)$$

y la producción de entropía σ queda expresada como productos de las fuerzas y los flujos del sistema. Cabe notar que la obtención de la ecuación de balance de entropía (2.26) a nivel mesoscópico es independiente de la forma de la entropía del sistema.

Para encontrar las soluciones a las ecs. (2.1) consistentes con el régimen hidrodinánico se utiliza el bien conocido método de Hilbert-Enskog[1] basado en la hipótesis de que las funciones de distribución f_i dependen del tiempo sólo a través de sus 5 momentos, ρ , $\mathbf{u}$ y T , esto es,

$$f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \rightarrow f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i;\{\rho(t),\mathbf{u}(t),T(t)\})$$

El método consiste en proponer un desarrollo para las f_i en términos de series de potencias del llamado parámetro de Knudsen ξ proporcional a los gradientes de los momentos y que al final del cálculo se iguala a la unidad. Simbólicamente, este desarrollo se puede expresar como,

$$f_i = f_i^0 + \xi f_i^{(1)} + \xi^2 f_i^{(2)} + \ldots = f_i^0 \{ 1 + \phi_i^{(1)} + \phi_i^{(2)} \ldots \} \qquad (2.28)$$

$\phi_i^{(n)}$ representa la corrección a orden n en los gradientes macroscópicos del sistema, y, f_i^0 es la función de distribución Maxwelliana local,

$$f_i^0 = n_i(m_i/2\pi k_B T)^{3/2}\exp\{-m_i c_i^2/2k_B T\} \qquad (2.29)$$

Si consideramos ahora la aproximación a orden cero para f_i , esto es, la Maxwelliana local f_i^0 , las ecuaciones de conservación (2.15), (2.16) y (2.21) se reducen a las ecuaciones de Euler para una mezcla binaria ideal de esferas duras,

$$\frac{D}{Dt} n + n \nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \qquad (2.30)$$

$$\frac{D}{Dt} \mathbf{u} + 1/\rho \nabla p_0 = 0 \qquad (2.31)$$

$$\frac{1}{T}\frac{D}{Dt}T + \frac{2p_o}{3nk_BT}\nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \qquad (2.32)$$

En el caso de tomar el desarrollo de Hilbert-Enskog a primer orden, esto es,

$$f_i = f_i^0 + f_i^{(1)} = f_i^0 \{ 1 + \phi_i^{(1)} \} \qquad (2.33)$$

las ecuaciones de conservación (2.15), (2.16) y (2.21) corresponden a las ecuaciones de Navier-Stokes, y las contribuciones potenciales de los flujos de momento, ec. (2.17) y de calor, ec. (2.24), se escriben hasta primer orden en los gradientes.

Procederemos ahora a resolver las ecuaciones cinéticas (2.1) hasta primer orden en los gradientes. Para lograrlo usaremos por una parte las expresiones para f_i and χ_{ij} dadas por las ecs. (2.8) y (2.9), y por otra tomaremos el desarrollo de Hilbert Enskog para f_i ,dado por la ec. (2.28), hasta primer orden en los gradientes, ec. (2.33).

Con las aproximaciones anteriores, la forma lineal de la ecuación cinética (2.1) puede escribirse de la forma,

$$\mathcal{D}_t f_i^0 = \sum_{j=1}^{2} \mathcal{L}_{ij}^{1}(f^0 f^{(1)}) + \sum_{j=1}^{2} \sum_{k\neq 1}^{3} \mathcal{L}_{ij}^{k}(f^0) \qquad (2.34)$$

donde, para mantener la ecuación (2.34) expresada hasta primer orden en los gradientes se utilizan las ecuaciones de Euler (2.30)-(2.32) para evaluar el término $\mathcal{D}_t f_i^0$ dado por,

$$
\mathcal{D}_t f_i^0 = f_i^0 \left(\mathbf{c}_i \cdot \frac{1}{n_i} \nabla n_i + \mathbf{c}_i \left(\mathcal{C}_i^2 - 5/2 \right) \frac{\nabla T}{T} + \right.
$$

$$
+ \frac{m_i}{k_B T} \overset{\circ}{\mathbf{c}_i \mathbf{c}_i} : \nabla \mathbf{u} - 2/3 \left(\mathcal{C}_i^2 - 3/2 \right) \left(1 - \frac{p_0}{n k_B T} \right) \nabla \cdot \mathbf{u}
$$

$$
\left. - \frac{m_i \mathbf{c}_i}{k_B T} \cdot \frac{\nabla p_0}{\rho} \right) \tag{2.35}
$$

y,

$$
\mathcal{L}_{ij}^1 (f^0 f^{(1)}) = \chi_{ij}^0 \int \int f_i^0 f_j^0 \, (\phi_i + \phi_j - \phi_i' - \phi_j') \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j \tag{2.36}
$$

$$
\mathcal{L}_{ij}^2 \equiv \chi_{ij}^0 \int \int \mathbf{k} \cdot \, (f_i^{0\prime} \nabla f_j^{0\prime} + f_i^0 \nabla f_j^0) \, \sigma_{ij}^3 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} \, d\mathbf{v}_j \tag{2.37}
$$

$$
\mathcal{L}_{ij}^3 \equiv \int \int \mathbf{k} \cdot \nabla \chi_{ij} \, (f_i^{0\prime} f_j^{0\prime} + f_i^0 f_j^0) \, y_{ij} \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{v}_j \tag{2.38}
$$

Utilizando entonces las ecs. (2.35)-(2.38), la ecuación cinética (2.34) se transforma en la ecuación linearizada,

$$
\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^0 \iint f_i^0 f_j^0 (\phi_i^{(1)} + \phi_j^{(1)} - \phi_i^{(1)\prime} - \phi_j^{(1)\prime}) \; \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{v}_j =
$$

$$
= - f_i^0 \left\{ \mathbb{K}_i (\mathcal{C}_i^2 - 5/2) \, \mathbf{c}_i \cdot \nabla \ln T + \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{c}_i + \right.
$$

$$
\left. + 2 \, \mathbb{K}_i' [\mathcal{C}_i \mathcal{C}_i]_s : \nabla \mathbf{u} + 2/3 \, (n_j/n) \, \mathbb{K}_i'' (\mathcal{C}_i^2 - 3/2) \, \nabla \cdot \mathbf{u} \right\} \tag{2.39}
$$

donde hemos definido,

$$
\mathcal{C}_i \equiv (m_i / 2 k_B T)^{1/2} \mathbf{c}_i \tag{2.40}
$$

y hemos denotado la parte simétrica sin traza de un tensor mediante $[\ \ ]_s$. Aquí, se define a $\mathbf{d}_i$ como la fuerza de difusión y está dada por,

$$\mathbf{d}_i = -\frac{n_i m_i}{nk_B T\rho} \nabla p_0 + 1/n \sum_{j=1}^{2} \left[\delta_{ij} + 2\,\beta_{ij}\chi^0_{ij} n_i\right] \nabla n_j +$$

$$+ \ 1/n \sum_{j=1}^{2} \left[n_j \delta_{ij} + 2\beta_{ij} M_{ij} n_i n_j \chi^0_{ij}\right] \nabla \ln T +$$

$$+ \ 2/n \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \frac{y_{ij}}{\sigma_{ij}} n_i n_j \nabla\chi_{ij} \tag{2.41}$$

con la propiedad,

$$\mathbf{d}_i = -\,\mathbf{d}_j \tag{2.42}$$

y donde,

$$\mathbb{K}_i \equiv 1 + 12/5 \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi^0_{ij} M_{ij} M_{ji} \tag{2.43}$$

$$\mathbb{K}_i' = 1 + 4/5 \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi^0_{ij} M_{ji} \tag{2.44}$$

$$\mathbb{K}_i'' = 1 + 2 \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi^0_{ij} M_{ji} - \frac{p_0}{nk_B T} \tag{2.45}$$

En este punto, es importante realizar una comparación entre la fuerza de difusión cinética $\mathbf{d}_i$ dada por la ec. (2.41) y la correspondiente expresión fenomenológica de la misma. Este tipo de comparaciones ha representado en el pasado una cuestión controvertida en la literatura. Como se mencionó anteriormente, es el trabajo de Barajas, García-Colín y Piña[15] donde se plantea por primera vez la comparación entre las fuerzas de difusión cinética y fenomenológica. En dicho trabajo se toma como fuerza fenomenológica aquella propuesta por Hirschfelder[7] a partir de un planteamiento general para la termodinámica irreversible lineal. A partir de la forma en la que realizan esta comparación, los autores concluyen en ese momento que la SET no es compatible con la TIL. Es importante aclarar que, en el presente trabajo, dicha comparación, por una parte, no se lleva a cabo de la forma en que fue realizada por los autores anteriormente mencionados, y, por otra, ésta no representa en nuestro caso la parte medular de la compatibilidad de nuestra teoría con TIL como lo fue en el caso de Barajas, García-Colín y Piña[15]. Aquí, tomaremos a la fuerza de difusión $\mathbf{d}_i^P$ obtenida por Karkheck y Stell[9] precisamente para una mezcla de esferas duras,

$$\mathbf{d}_i^P = -\frac{n_i m_i}{nk_B T\rho} \nabla p_0 + 1/n \sum_{j=1}^{2} \left(n_j \delta_{ij} + 2\beta_{ij} M_{ij} n_i n_j \chi_{ij}^0 \right) \nabla \ln T + 1/n \sum_{j=1}^{2} \frac{n_i}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \nabla n_j \qquad (2.46)$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i.

Debemos plantear bajo que condiciones nuestra expresión para la fuerza de difusión $\mathbf{d}_i$ dada por la ec. (2.41) es compatible con la expresión $\mathbf{d}_i^P$, ec. (2.46). En el Apéndice A se muestra que se logra la compatibilidad cuando el punto de valuación y_{ij} se toma como el punto medio entre las esferas, ec. (A.11). Esta condición ha sido ampliamente discutida en otro trabajo.[33] Adicionalmente, al analizar las condiciones bajo las cuales ambas fuerzas coinciden encontramos una relación diferencial que deben satisfacer las funciones χ_{ij} dada por la ec. (A.6). Cabe resaltar que, como lo mostraremos en el resto de este trabajo, la compatibilidad de nuestra teoría con la TIL es independiente del punto de valuación y_{ij} .

Finalmente, de acuerdo con el método de Chapman y Enskog, la solución de la ecuación cinética linearizada de nuestro sistema, ec. (2.39), y por analogía con la ecuación linearizada de Boltzmann para una mezcla binaria diluida[1], está dada por,

$$\begin{aligned}\phi_i^{(1)} &= -\mathbf{A}_i(\mathbf{c}_1) \cdot \nabla \ln T - n\, \mathbf{D}_i(\mathbf{c}_i) \cdot \mathbf{d}_i - \\ &\quad \mathbb{B}_i(\mathbf{c}_i) : \nabla\mathbf{u} - H_i(\mathbf{c}_i)\, \nabla\cdot\mathbf{u} \end{aligned} \tag{2.47}$$

donde $\mathbf{A}_i$, $\mathbf{D}_i$, $\mathbb{B}_i$ y H_i satisfacen las siguientes ecuaciones integrales,

$$\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \int\int f_i^0 f_j^0 \,[\mathbf{A}_i + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_i' - \mathbf{A}_j']\, \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k})\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_j = \\ = \mathbb{K}_i\, f_i^0\, (\mathcal{C}_i^{\,2} - 5/2)\, \mathbf{c}_i \tag{2.48}$$

$$\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \int\int f_i^0 f_j^0 \,[\mathbf{D}_i + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_i' - \mathbf{D}_j']\, \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k})\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_j = \\ = 1/n\, f_i^0\, \mathbf{c}_i \tag{2.49}$$

$$\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \iint f_i^0 f_j^0 \, [\mathbb{B}_i + \mathbb{B}_j - \mathbb{B}_i' - \mathbb{B}_j'] \, \sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \, dk \, dc_j = $$
$$= 2 \, \mathbb{K}_i' \, f_i^0 \, \{\mathcal{C}\mathcal{C}\}_s \qquad (2.50)$$

$$\sum^{2} \chi_{ij}^{0} \iint f_i^0 f_j^0 \, [H_i + H_j - H_i' - H_j'] \, \sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \, dk \, dc_j = $$
$$= \mathbb{K}_i'' \, f_i^0 \, (\mathcal{C}_i^{\,2} - 3/2) \, \mathbf{c}_i \qquad (2.51)$$

Las ecuaciones integrales (2.48)-(2.51) pueden compararse con las correspondientes ecuaciones integrales del caso de la mezcla de Boltzmann dadas por,[1]

$$\sum_{j=1}^{2} \iint f_i^0 f_j^0 \, [\mathbf{A}_i^B + \mathbf{A}_j^B - \mathbf{A}_i^{B\prime} - \mathbf{A}_j^{B\prime}] \, \sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \, dk \, dc_j = $$
$$= f_i^0 \, (\mathcal{C}_i^{\,2} - 5/2) \, \mathbf{c}_i \qquad (2.48a)$$

$$\sum_{j=1}^{2} \iint f_i^0 f_j^0 \, [\mathbf{D}_i^B + \mathbf{D}_j^B - \mathbf{D}_i^{B\prime} - \mathbf{D}_j^{B\prime}] \, \sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \, dk \, dc_j = $$
$$= 1/n \, f_i^0 \, \mathbf{c}_i \qquad (2.49a)$$

$$\sum_{j=1}^{2} \iint f_i^0 f_j^0 \, [\mathbb{B}_i^B + \mathbb{B}_j^B - \mathbb{B}_i^{B\prime} - \mathbb{B}_j^{B\prime}] \, \sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \, dk \, dc_j = $$
$$= 2 \, f_i^0 \, \{\mathcal{C}\mathcal{C}\}_s \qquad (2.50a)$$

mediante la transformación[13],

$$n_i \to n_i \mathbb{K}_i \qquad \sigma_{ij}^2 \to \chi_{ij}^0 \sigma_{ij}^2 \,/\, \mathbb{K}_i \mathbb{K}_j \qquad \text{en ecs. (2.48)}$$

$$\sigma_{ij}^2 \to \chi_{ij}^0 \sigma_{ij}^2 \qquad \text{en ecs. (2.49)} \tag{2.52}$$

$$n_i \to n_i \mathbb{K}_i' \qquad \sigma_{ij}^2 \to \chi_{ij}^0 \sigma_{ij}^2 \,/\, \mathbb{K}_i' \mathbb{K}_j' \qquad \text{en ecs. (2.50)}$$

Por lo tanto, vía las transformaciones (2.52), se pueden utilizar las soluciones para las funciones $\mathbf{A}^B$, $\mathbf{D}^B$, y $\mathbb{B}^B$ para la mezcla de Boltzmann conocidas en la literatura[1], para calcular la solución a nuestras funciones $\mathbf{A}$, $\mathbf{D}$, y $\mathbb{B}$ respectivamente.

CAPITULO 3

LA ENTROPIA

En este capítulo proponemos una definición para la entropía de la mezcla binaria y analizaremos dos aspectos importantes de la misma.

En la literatura, se han propuesto diferentes formas para la entropía de un gas de esferas duras de una sola componente[9][25][29]. Dichas expresiones involucran a la función de distribución de N partículas, y el interés de estos autores al proponer formas para la entropía, como lo veremos en el Capítulo 6, es probar la existencia de un Teorema H. Estas entropías se definen para un gas de esferas duras de una sola componente, y la única referencia a una mezcla es planteada por Karkheck y Stell a partir de la producción de entropía obtenida de la entropía de una componente llevada a la producción de entropía de una mezcla. Cabe resaltar que las entropías propuestas para sistemas de una componente[9][25][29] quedan finalmente expresadas en términos de la función de distribución de una y de dos partículas, donde toda la información acerca de las funciones de distribución de las n restantes queda incluida dentro de la función de correlación entre dos partículas. En ninguno de estos tres casos se encuentra bajo qué condiciones las entropías propuestas se reducirían a la entropía de un gas de esferas duras en equilibrio.

Por otra parte, Wallace[35][36] muestra que las expresiones para la entropía como función de la distribución de probabilidad de N partículas similares a aquellas propuestas por los autores anteriores pueden expresarse como un desarrollo en serie en términos de las funciones de distribución de una, dos, tres, etc. partículas. De hecho encuentra que en el caso de varios líquidos y en particular, de un gas de esferas duras los términos dominantes son aquellos que incluyen las funciones de distribución de una y de dos partículas[36]. Como consecuencia, las propiedades de transporte del fluido pueden ser expresadas en términos de las funciones de distribución de una y de dos partículas, en analogía con el caso diluido de Boltzmann donde basta con la función de distribución de una sola partícula.

Nuestra propuesta para la entropía de una mezcla binaria de esferas duras disimilares está basada en el trabajo de Wallace[35][36], y consta de dos contribuciones: la primera en términos de la función de distribución de una partícula que toma en cuenta la parte cinética, y la segunda en términos de la función de distribución de dos partículas que contempla la contribución potencial. Es importante hacer notar que nuestra forma para la entropía de la mezcla está truncada hasta el término que incluye la función de distribución de dos particulas, esto es, no estamos tomando en cuenta el resto de la información sobre las funciones de distribución restantes, ya que como muestra Wallace, dicha información no es relevante. Esto nos permite, aunque la información no sea completa, obtener por lo menos condiciones bajo las cuales nuestra entropía podría reducirse a aquella de equilibrio.

Con base a lo discutido anteriormente, definimos a la entropía ρs de la mezcla binaria en términos de las funciones de distribución de una y dos partículas[(34)-(36)], misma que tendrá una contribución cinética y una potencial dadas por,

$$\rho s = \rho s^{k} + \rho s^{\Phi} \tag{3.1}$$

donde,

$$\rho s^{k} = -k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \left(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - 1 \right) d\mathbf{v}_i \tag{3.2}$$

$$\rho s^{\Phi} = -k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left(\ln\left(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \right) - 1 \right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tag{3.3}$$

Expresamos ahora la entropía en términos del desarrollo de Chapman-Enskog hasta primer orden, ec. (2.30),

$$f_i = f_i^{0} \left(1 + \phi_i^{(1)}\right) \tag{3.4}$$

de manera que ρs, dada por la ec. (3.1), queda escrita como la suma de dos términos: $\rho s^{(0)}$ que contiene los términos a orden cero en los gradientes, y $\rho s^{(1)}$ que agrupa los términos a primer orden en los mismos como,

$$\rho s = \rho s^{(0)} + \rho s^{(1)} \tag{3.5}$$

donde,

$$\rho s^{(0)} = - k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i^0 (\ln f_i^0 - 1)\, d\mathbf{v}_i \; -$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int \int \beta_{ij} \chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0 \left(\ln(\chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0) - 1 \right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad (3.6)$$

$$\rho s^{(1)} = -k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i^0 \left(\ln f_i^0 \right) \phi_i^{(1)} \, d\mathbf{v}_i$$

$$-k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int \int \beta_{ij} \chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0 \left(\phi_i^{(1)} + \phi_j^{(1)} \right) \ln(\chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j$$

$$(3.7)$$

donde $\rho s^{(0)}$ representa la entropía de la mezcla de esferas duras en equilibrio local.

A continuación mostraremos que, por una parte, la contribución $\rho s^{(1)}$ se hace cero, misma propiedad que se cumple en el caso de la mezcla binaria diluida de Boltzmann[4], con lo que la entropía a primer orden en dicho desarrollo está dada sólo por la entropía de equilibrio local. Por otra parte, encontraremos bajo que condiciones el término $\rho s^{(0)}$ se reduciría a la entropía de equilibrio de una mezcla binaria de esferas duras.

Analicemos primero la contribución $\rho s^{(1)}$ dada por la ec. (3.7). Esta puede reescribirse de la forma,

$$\rho s^{(1)} = \rho s^{k(1)} + \rho s^{\Phi(1)} =$$

$$-k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i^0 \ln f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, d\mathbf{v}_i \; - \tag{3.8}$$

$$- \; k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int \int \beta_{ij} \chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0 \left(\phi_i^{(1)} + \phi_j^{(1)} \right)$$

$$\left(\ln\chi_{ij}^0 + \ln f_i^0 + \ln f_j^0 \right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j$$

Si introducimos la función de distribución Maxwelliana local f_k^0

$$f_k^0 = n_k (m_k / 2\pi k_B T)^{3/2} \exp\{-m_k c_k{}^2 / 2k_B T\} \tag{3.9}$$

y,

$$\ln f_k^0 = \ln n_k + \frac{3}{2} \ln \frac{m_k}{2\pi k_B T} - \frac{c_k{}^2 m_k}{2k_B T} \tag{3.10}$$

y las condiciones subsidiarias[(1)],

$$\int f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, d\mathbf{v}_i = 0 \tag{3.11}$$

$$\sum_{i=1}^{2} \int 1/2 \; m_i \; c_i^2 \; f_i^0 \; \phi_i^{(1)} = 0 \tag{3.12}$$

Se muestra directamente que,

$$\rho s^{(1)} = 0 \tag{3.13}$$

Examinaremos ahora el término de equilibrio local $\rho s^{(0)}$ dado por la ec. (3.6),

$$\rho s^{(0)} = \rho s^{k(0)} + \rho s^{\Phi(0)} =$$

$$= - k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i^0 (\ln f_i^0 - 1)\, d\mathbf{v}_i -$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int \int \beta_{ij} \chi_{ij}^0 f_i^0 f_j^0$$

$$\left(\ln \chi_{ij}^0 + \ln f_i^0 + \ln f_j^0 - 1 \right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tag{3.14}$$

Introduciendo la distribución Maxwelliana local, ec. (3.9), y su logaritmo, ec. (3.10) en la ec. (3.14), encontramos que,

$$\rho s^{(0)} = - k_B \sum_{i=1}^{2} n_i \left(\ln n_i + 3/2 \, \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right) - 5/2 \, n k_B -$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \chi_{ij}^0 n_i n_j \left(\ln (\chi_{ij}^0 n_i n_j) - 1 + r_{ij} \right) \tag{3.15}$$

donde hemos definido,

$$r_{ij} = - 3 \ln T + 3/2 \ln \frac{m_i m_j}{(2\pi k)^2} - 3$$

Es muy simple verificar que los dos primeros términos de la expresión para la entropía de equilibrio local (3.15) corresponden a la entropía de una mezcla binaria ideal. Lo que resta es ver como puede manejarse el término restante para que éste represente la contribución faltante a la entropía de la mezcla de esferas duras.

En el Apéndice B probamos que la entropía de equilibrio ρs^{EQ} de un sistema de dos componentes debe satisfacer la siguiente relación termodinámica, eq. (B.9),

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_k} = \rho s^{EQ} - \sum_{l=1}^{2} n_l \left(\frac{\partial \rho s^{EQ}}{\partial n_l}\right)_{T,n_{k\neq}n_l} \tag{3.16}$$

donde p es la presión dada por la ecuación de estado del sistema. En nuestro caso, la ecuación de estado de la mezcla binaria de esferas duras está dada por la ec. (2.14),

$$p_0 = \sum_{i=1}^{2} n_i k_B T \left(1 + \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi_{ij}^0\right) = \sum_{i=1}^{2} p_{0i} \tag{3.17}$$

Debemos entonces encontrar bajo que condiciones la entropía de equilibrio de nuestro sistema, ec. (3.15), satisface la relación termodinámica (3.16). Esto nos lleva a imponer ciertas restricciones sobre la función χ_{ij} valuada en equilibrio, χ_{ij}^0.

La función χ_{ij}^0 puede expresarse de la forma,

$$\chi_{ij}^0 = \exp\{f(n_i,n_j)\} \tag{3.18}$$

donde $f(n_i, n_j)$ es una función de las densidades de las especies de la mezcla. Si introducimos la ecuación de estado (3.17) y la forma propuesta dada por la ec. (3.18) en la relación termodinámica (3.16), obtenemos la condición,

$$k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \chi^0_{ij} n_i n_j = k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \chi^0_{ij} n_i n_j + \tag{3.19}$$

$$+ k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \chi_{ij}^{0} n_i n_j \left\{ f(n_i n_j) + \ln(n_i n_j) + r_{ij} \right\} \left[1 + \sum_{l=1}^{2} n_l \frac{\partial f(n_i n_j)}{\partial n_l} \right]$$

Por lo tanto, para que la entropía cinética en equilibrio ρs^0 se reduzca a la entropía de equilibrio ρs^{EQ}, la función $f(n_i, n_j)$ no puede ser arbitraria sino debe estar definida de tal forma que se satisfaga la condición,

$$\sum_{l=1}^{2} n_l \frac{\partial f(n_i n_j)}{\partial n_l} = -1 \tag{3.20}$$

Es claro que la condición (3.20) no determina la función $f(n_i n_j)$ sino solamente le impone ciertas restricciones.

Con lo anteriormente expuesto, hemos encontrado que hasta primer orden en la aproximación de Chapman-Enskog, la entropía de nuestro sistema se reduce a la entropía de equilibrio local $\rho s^{(0)}$ dada por la ec. (3.15), y, utilizando la condición adicional (3.20), ésta se reduce a la entropía de equilibrio de una mezcla binaria de esferas duras. No obstante, el problema de calcular la forma funcional de $f(n_i n_j)$ no está resuelto.

En la literatura[38], se puede encontrar una expresión formal, a partir de la mecánica estadística de equilibrio, para el potencial químico de cada componente de la mezcla binaria en términos de una integral que involucra a las funciones χ^0_{ij} de equilibrio,

$$\mu_k = k_B T \ln \frac{n_k \Lambda_k^3}{q_k^{int}} - k_B T \left\{ V \frac{\partial}{\partial n_k} \left[\sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} n_i n_j \beta_{ij} \int_{\infty}^{V} \frac{1}{V'^2} \chi^0_{ij} \, dV' \right] \right\} \tag{3.21}$$

donde q_k^{int} es la función de partición de k , y

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m_k k_B T} \right)^{1/2}$$

Utilizando la ecuación de estado para la mezcla de esferas duras, ec. (3.17),

$$p_0 = \sum_{i=1}^{2} n_i k_B T \left[1 + \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi^0_{ij} \right] = \sum_{i=1}^{2} p_{0i}$$

y, utilizando la ec. (B.5),

$$\rho s = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\neq n} - \sum_{i=1}^{2} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{n_k \neq n_i}$$

podemos escribir una expresión formal para la entropía de la mezcla,

$$\rho s^{(0)} = \sum_{i=1}^{2} n_i k_B \left(1 + \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} n_j \chi_{ij}^{0} \right) - \sum_{k=1}^{2} n_k \left\{ k_B \ln \frac{n_k \Lambda_k^3}{q_k^{int}} - \right.$$

$$\left. - k_B \left\{ V \frac{\partial}{\partial n_k} \left[\sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} n_i n_j \beta_{ij} \int_{\infty}^{V} \frac{1}{V'^2} \chi_{ij}^{0} \, dV' \right] \right\} \right. \qquad (3.22)$$

Es importante resaltar que no es posible comparar directamente nuestra expresión (3.15) para la entropía de equilibrio y la expresión formal, ec. (3.22), ya que en ambos casos desconocemos la forma para las χ_{ij}^{0} .

CAPITULO 4

ECUACION DE BALANCE Y LA PRODUCCION DE ENTROPIA

A continuación mostraremos que la entropía de la mezcla binaria de esferas duras, definida por las ecs. (3.1)-(3-3), satisface una ecuación de balance a partir de la cual podemos reconocer la producción de entropía del sistema, misma que puede expresarse en términos de las fuerzas y los flujos termodinámicos de la mezcla.

Cómo vimos en el capítulo anterior, la entropía de la mezcla puede escribirse como,

$$\rho s = \rho s^{k} + \rho s^{\Phi} =$$

$$= -k_B \sum_{i=1}^{2} \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - 1)\, d\mathbf{v}_i \quad +$$

$$- \; k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left(\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t))-1 \right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad (4.1)$$

Tomando la derivada temporal de la entropía dada por la ec. (4.1) y realizando una integración parcial obtenemos la expresión,

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \nabla\cdot \left\{ k_B\, \mathbf{u} \left(\sum_{i=1}^{2} \int f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - 1)\, d\mathbf{v}_i \right.\right. +$$

$$+ \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left.\left.\left(\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)) - 1\right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \right) \right\} +$$

$$+ \nabla\cdot \left\{ k_B \sum_{i=1}^{2} \int \mathbf{c}_i f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - 1)\, d\mathbf{v}_i \right. +$$

$$+ \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint (\mathbf{c}_i + \mathbf{c}_j)\beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left.\left(\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)) - 1\right) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \right\} +$$

$$- \; k_B \sum_{i=1}^{2} \int J^E(f_i f_j) \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) d\mathbf{v}_i \; -$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij} \left((\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \cdot \left\{ f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \nabla\chi_{ij}(\mathbf{r}) \right.\right. +$$

$$\left.\left. + \chi_{ij}(\mathbf{r}) \left(f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \nabla f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) + f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \nabla f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \right) \right\} \right)$$

$$\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t))\; d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad +$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r})\left(f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)J^E(f_if_j)+f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)J^E(f_if_j)\right)$$

$$\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t))d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad (4.2)$$

donde $J^E(f_if_j)$ es el término de colisión definido en la ecuación cinética (2.1). La ecuación de evolución temporal para la entropía dada por la ec. (4.2) tiene la forma de la ecuación de balance de la entropía[4],

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \nabla\cdot(\rho s\mathbf{u} + \mathbf{J}_s) + \sigma \qquad (4.3)$$

donde podemos reconocer el flujo de entropía $\mathbf{J}_s$,

$$\mathbf{J}_s = -k_B \sum_{i=1}^{2} \int \mathbf{c}_i\ f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - 1)\ d\mathbf{v}_i +$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint (\mathbf{c}_i+\mathbf{c}_j)\beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)$$

$$\left(\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)) - 1\right)d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad (4.4)$$

y la producción de entropía σ ,

$$\sigma = - k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int J^E(f_i f_j) \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, d\mathbf{v}_i$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij} \Bigg((\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \cdot \Bigg\{ f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \nabla\chi_{ij}(\mathbf{r}) +$$

$$+ \chi_{ij}(\mathbf{r}) \Big(f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \nabla f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) + f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \nabla f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) \Big) \Bigg\} \Bigg)$$

$$\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t))\, d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j +$$

$$- k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij} \chi_{ij}(\mathbf{r}) \Big(f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) J^E(f_i f_j) + f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) J^E(f_i f_j) \Big)$$

$$\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad (4.5)$$

Tomando el desarrollo de Chapman-Enskog, ec. (2.33) hasta primer orden,

$$f_i = f_i^0 \, (1 + \phi_i^{(1)})$$

en la ec. (4.5), la producción de entropía hasta primer orden $\sigma^{(1)}$ se reduce a una expresión que puede escribirse en términos de dos contribuciones, una cinética $\sigma^{k(1)}$ y una potencial $\sigma^{\Phi(1)}$

$$\sigma^{(1)} = \sigma^{k(1)} + \sigma^{\Phi(1)} \qquad (4.6)$$

donde,

$$\sigma^{k(1)} = -k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \int J^{E(1)}(f_i f_j)\, \phi_i^{(1)}\, d\mathbf{v}_i \tag{4.7}$$

$$\sigma^{\Phi(1)} = -1/2k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}\chi_{ij}^{0} \iiint d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\mathbf{k}(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})$$

$$(f_i^0)^2 f_j^0 (\mathbf{k}\circ\nabla \ln f_j^0) \left(\mathbf{k}\circ\nabla \ln \frac{f_j^0}{f_j^{0'}} \right) - \tag{4.8}$$

$$-k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}^{0}\left(f_i^{(1)} J^{E(1)}(f_i f_j) + f_j^{(1)} J^{E(1)}(f_i f_j)\right) \ln(\chi_{ij}^{0} f_i^0 f_j^0)\, d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j$$

con,

$$J^{E(1)}(f_i f_j) = \mathcal{D}_t\, f_i^0 \tag{4.9}$$

y donde $\mathcal{D}_t f_i^0$ está dada por la ec. (2.35), la cual en el caso de $\nabla p_0 = 0$ se reduce a,

$$\mathcal{D}_t f_i^0 = f_i^0 \left\{ \mathbf{c}_i \cdot \frac{1}{n_i} \nabla n_i + \mathbf{c}_i\, (\mathscr{C}_i^{\,2} - 3/2) \cdot \frac{\nabla T}{T} + \right.$$

$$\left. + \frac{m_i}{k_B T} \overset{\circ}{\mathbf{c}_i \mathbf{c}_i} : \nabla \mathbf{u} + 2/3(\mathscr{C}_i^{\,2} - 3/2)\left(1 - \frac{p_0}{n k_B T}\right) \nabla\cdot\mathbf{u} \right\}$$

Analizaremos primero la parte cinética de la producción de entropía $\sigma^{k(1)}$, ec. (4.7). Utilizando la ec. (4.9) obtenemos que,

$$\sigma^{k(1)} = - k_B \left\{ \frac{1}{m_1 n_1} \mathbf{J}_1^{(1)} \cdot \nabla n_1 + \frac{1}{m_2 n_2} \mathbf{J}_2^{(1)} \cdot \nabla n_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k_B T} \mathbf{J}_q^{k(1)'} \cdot \frac{\nabla T}{T} + \frac{\mathbb{P}^{k(1)}}{k_B T} : \nabla \mathbf{u} \right\} \tag{4.10}$$

donde podemos reconocer las expresiones para $\mathbf{J}_i$, $\mathbb{P}^k$, y $\mathbf{J}_q^k$ dadas por las ecs. (2.14), (2.19) y (2.23) hasta primer orden en el desarrollo de Chapman-Enskog. En efecto,

i) $\mathbf{J}_i^{(1)}$ representa el flujo de masa

$$\mathbf{J}_i^{(1)} = m_i \int f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \tag{4.11}$$

donde,

$$\mathbf{J}_1^{(1)} + \mathbf{J}_2^{(1)} = 0$$

ii) $\mathbf{J}_q^{k(1)}$ es la parte cinética del flujo de energía,

$$\mathbf{J}_q^{k(1)} = \sum_{i=1}^{2} 1/2 \, m_i \int f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, c_i^{\,2} \, \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \tag{4.12}$$

y,

$$\mathbf{J}_q^{k(1)'} = \sum_{i=1}^{2} 1/2 \, m_i \int f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, (c_i^{\,2} - h_i) \, \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \tag{4.13}$$

donde h_i es la entalpía específica.

iii) $\mathbb{P}^{k(1)}$ es la parte cinética del tensor de esfuerzos,

$$\mathbb{P}^{k(1)} = \sum_{i=1}^{2} m_i \int f_i^0 \, \phi_i^{(1)} \, \mathring{c}_i \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \tag{4.14}$$

Nos interesa expresar a la producción de entropía cinética $\sigma^{k(1)}$ en términos de las fuerzas de difusión $\mathbf{d}_i$. En la ec. (4.10) $\sigma^{k(1)}$ está representada en términos de los gradientes de las densidades de número n_i . Debido a que las densidades de número n_i son independientes, pero las fuerzas de difusión $\mathbf{d}_i$ no lo son, ec. (2.41), debemos primero expresar a las densidades de número en función de las concentraciones c_i ,

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \tag{4.15}$$

que a su vez no son independientes. Utilizando la propiedad,

$$\nabla c_1 = - \nabla c_2$$

se puede probar fácilmente que,

$$\nabla n_1 = \frac{2\rho}{c_2 m_1} \nabla c_1 = - \frac{2\rho}{c_2 m_1} \nabla c_2 \tag{4.16}$$

$$\nabla n_2 = \frac{2\rho}{c_1 m_2} \nabla c_2 = - \frac{2\rho}{c_1 m_2} \nabla c_1 \tag{4.17}$$

Con esto, podemos ahora, utilizando las ecs. (4.16)-(4.17) reescribir la producción de entropía cinética $\sigma^{k(1)}$, ec. (4.10) en términos de una sóla concentración, esto es,

$$\sigma^{k(1)} = -k_B \left\{ \frac{2}{c_1 c_2} \left(\frac{1}{m_1} J_1^{(1)} - \frac{1}{m_2} J_2^{(1)} \right) \cdot \nabla c_1 \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k_B T} J_q^{k(1)}{}' \cdot \nabla \ln T + \frac{\mathbb{P}^{k(1)}}{k_B T} : \nabla \mathbf{u} \right\} \tag{4.18}$$

Procederemos, entonces a expresar a $\sigma^{k(1)}$ en términos de las fuerzas de difusión dadas por la ec. (2.41). Estas fuerzas $\mathbf{d}_1$ y $\mathbf{d}_2$ pueden reescribirse de la forma,

$$\mathbf{d}_1 = \mathcal{B}\, \nabla \ln T + 2\rho \left(\frac{\mathcal{A}_1}{c_2 m_1} - \frac{\mathcal{A}_2}{c_1 m_2} \right) \nabla c_1 \tag{4.19}$$

donde,

$$\mathcal{B} = \frac{1}{n} \left((1-c_1)n_1 - c_1 n_2 + (1-c_1) 2M_{11}\beta_{11} n_1^2 \chi_{11}^0 + c_1 2M_{22}\beta_{22} n_2^2 \chi_{22}^0 \right.$$

$$\left. + 2\beta_{12} n_1 n_2 \chi_{12}^0 (M_{21} - c_1) \right) \tag{4.20}$$

$$\mathcal{A}_1 = \frac{1}{n} \left[(1-c_1) + 2\beta_{11}\chi_{11}^0 n_1 (1-c_1) - c_1 2\beta_{12} n_2 \chi_{12}^0 + \right.$$

$$+ \beta_{11} n_1^2 \left(\frac{2y_{11}}{\sigma_{11}} - c_1 \right) \frac{\partial \chi_{11}}{\partial n_1} + 2\beta_{12} n_1 n_2 \left(\frac{y_{12}}{\sigma_{12}} - c_1 \right) \frac{\partial \chi_{12}}{\partial n_1} +$$

$$- c_1\beta_{22}n_2 \frac{\partial\chi_{22}}{\partial n_1} \Bigg] \qquad (4.21)$$

$$\mathcal{A}_2 = \frac{1}{n}\Bigg[2\beta_{12}\chi_{12}^{0}n_1(1-c_1) - c_1(1+2\beta_{22}n_2\chi_{22}^{0} +$$

$$+ \beta_{11}n_1^2\left(\frac{2y_{11}}{\sigma_{11}} - c_1 \right) \frac{\partial\chi_{11}}{\partial n_2} + 2\beta_{12}n_1n_2\left(\frac{y_{12}}{\sigma_{12}} - c_1 \right) \frac{\partial\chi_{12}}{\partial n_2} + .$$

$$- c_1\beta_{22}n_2 \frac{\partial\chi_{22}}{\partial n_2} \Bigg] \qquad (4.22)$$

y, un desarrollo similar para $\mathbf{d}_2$.

Por lo tanto utilizando la ec (4.19) podemos escribir finalmente a la parte cinética de la producción de entropía de la forma,

$$\sigma^{k(1)} = -k_B\left\{ \left[\frac{1}{k_B T} J_q^{k(1)}, \frac{\mathcal{B}}{\rho} \left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1} \left(\frac{1}{m_1} J_1^{(1)} - \frac{1}{m_2} J_2^{(1)}\right)\right] \cdot \nabla \ln T + \right.$$

$$\left. + \frac{\mathbb{P}^{k(1)}}{k_B T} : \nabla\mathbf{u} + \left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1} \frac{1}{m_1} J_1^{(1)} \cdot \mathbf{d}_1 + \left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1} \frac{1}{m_2} J_2^{(1)} \cdot \mathbf{d}_2 \right\}$$

(4.23)

Por otra parte, al analizar la parte potencial de la producción de entropía $\sigma^{\Phi(1)}$ dada por la ec. (4.8) podemos reexpresarla como,

$$\sigma^{\Phi(1)} \; = \; \mathbf{J}_q^{\Phi(1)} \cdot \nabla \ln T \; + \; \mathbb{P}^{\Phi(1)} : \nabla \mathbf{u} \tag{4.24}$$

donde $\mathbf{J}_q^{\Phi(1)}$ y $\mathbb{P}^{\Phi(1)}$ pueden reconocerse como las contribuciones potenciales al flujo de calor y al tensor de esfuerzos, respectivamente, dados por las ecs. (2.20) y (2.24), hasta primer orden en la aproximación de Chapman-Enskog,

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_q^{\Phi(1)} \; = \; & 1/2\beta_{11}\chi_{11}^{0} m_1 (\ln B_{11}+3) \iint f_1^{(1)} f_1^{0} \mathbf{c}_1 c_1^2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_1 \; + \\
& + \; 1/2\beta_{12}\chi_{12}^{0} m_2 (\ln B_{12}+3/2) \iint f_1^{(1)} f_2^{0} \mathbf{c}_2 c_2^2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& + \; 1/2\beta_{12}\chi_{12}^{0} m_1 (\ln B_{12}+3/2) \iint f_2^{(1)} f_1^{0} \mathbf{c}_1 c_1^2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& + \; 1/2\beta_{22}\chi_{22}^{0} m_2 (\ln B_{22}+3) \iint f_2^{(1)} f_2^{0} \mathbf{c}_2 c_2^2 d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& - \; 2/3 \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{4} \chi_{ij}^{0} n_i n_j (\pi)^{1/2} (2k_B T)^{3/2} \left(\frac{M_{ij} M_{ji}}{m_i + m_j} \right)^{1/2} \nabla \ln T
\end{aligned}$$

(4.25)

y,

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}^{\Phi(1)} \; = \; & 1/2\beta_{11}\chi_{11}^{0} m_1 \ln B_{11} \iint f_1^{(1)} f_1^{0} \left(2\mathbf{c}_1\mathbf{c}_1 - 2/3 \, c_1^2 \mathbb{I} \right) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_1 \; + \\
& + \; 1/2\beta_{12}\chi_{12}^{0} m_2 \ln B_{12} \iint f_1^{(1)} f_2^{0} \left(2\mathbf{c}_2\mathbf{c}_2 - 2/3 \, c_2^2 \mathbb{I} \right) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& + \; 1/2\beta_{12}\chi_{12}^{0} m_1 \ln B_{12} \iint f_2^{(1)} f_1^{0} \left(2\mathbf{c}_1\mathbf{c}_1 - 2/3 \, c_1^2 \mathbb{I} \right) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; +
\end{aligned}$$

$$+ \ 1/2\beta_{22}\chi^{0}_{22}m_2 \ln B_{22} \iint f_2^{(1)} f_2^{0} \left(2\mathbf{c}_2\mathbf{c}_2 - 2/3\ c_2^2 \mathbb{I}\right) d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$- \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{4}\chi_{ij}^{0}(\pi k_B T)^{1/2} n_i n_j \{2(m_i+m_j)M_{ij}M_{ji}\}^{1/2}[8/15\nabla\mathbf{u} + 4/9\nabla\circ\mathbf{u}]$$

$$(4.26)$$

donde,

$$\ln B_{ij} = \ln \chi_{ij}^{0} + \ln n_i + \ln n_j + 3/2 \left(\ln \frac{m_i}{2\pi k_B} + \ln \frac{m_j}{2\pi k_B}\right) - 3\ln T$$

Finalmente, podemos escribir la expresión para la producción de entropía completa $\sigma^{(1)}$ utilizando las ecs. (4.6), (4.24)-(4.26) obteniendo la siguiente forma,

$$\sigma^{(1)} = -k_B \left\{ \left[\frac{1}{k_B T}\mathbf{q}^{(1)} - \frac{\mathcal{B}}{\rho}\left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1}\left(\frac{1}{m_1}\mathbf{J}_1^{(1)} - \frac{1}{m_2}\mathbf{J}_2^{(1)}\right)\right] \cdot \nabla \ln T + \right.$$

$$+ \frac{\mathbb{P}^{(1)}}{k_B T} : \nabla\mathbf{u} + \left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1} \frac{1}{m_1}\mathbf{J}_1^{(1)} \cdot \mathbf{d}_1 +$$

$$\left. + \left(\frac{\mathcal{A}_1 c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2 c_2}{m_2}\right)^{-1} \frac{1}{m_2}\mathbf{J}_2^{(1)} \cdot \mathbf{d}_2 \right\} \qquad (4.27)$$

con,

$$\mathbb{P}^{(1)} = \mathbb{P}^{k(1)} + \mathbb{P}^{\Phi(1)} \qquad (4.28)$$

y,

$$\mathbf{q}^{(1)} = J_q^{k(1)}, + J_q^{\Phi(1)} \tag{4.29}$$

Es claro que la producción de entropía de la mezcla dada por la ec. (4.27) es de la forma,

$$\sigma^{(1)} = \sum_{l} \mathbf{J}_l \odot \mathbf{X}_l \tag{4.30}$$

donde $\mathbf{J}_l$ y $\mathbf{X}_l$ son respectivamente los flujos y las fuerzas termodinámicos, y el producto $\odot$ acopla a las fuerzas y flujos del mismo carácter tensorial. Con esto mostramos que en el caso de una mezcla binaria de esferas duras isótropa se satisface el principio de Curie[4].

Como se probará a continuación en el Capítulo 5, la relaciones de reciprocidad de Onsager se satisfacen en nuestra representación. La reciprocidad de dichas relaciones no es tan clara como se propone[4] en el caso de la representación del potencial químico[7][8].

En el apéndice D se presenta una representación alternativa para la producción de entropía y algunas consecuencias de la misma.

CAPITULO 5

COMPATIBILIDAD CON LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL Y LAS RELACIONES DE RECIPROCIDAD DE ONSAGER

Siguiendo los postulados de la termodinámica irreversible lineal[4][5], como vimos en el capítulo 1, la producción de entropía puede ser escrita en formas alternativas en términos de diferentes flujos y fuerzas termodinámicos siempre y cuando estas expresiones tengan la misma estructura dada por la ec. (4.30) para los nuevos flujos $\mathbf{J}_l'$ y fuerzas $\mathbf{X}_l'$, esto es,

$$\sigma = \sum_l \mathbf{J}_l \odot \mathbf{X}_l = \sum_l \mathbf{J}_l' \odot \mathbf{X}_l'$$

Sin embargo, es importante poner énfasis en que la derivación de las relaciones de reciprocidad de Onsager (RRO) dentro del contexto de la teoría cinética, no necesariamente es directa en cualquier representación. De hecho, no es totalmente claro que en el caso de la mezcla binaria las relaciones de reciprocidad entre los coeficientes cruzados, el de difusión térmica de Soret y el coeficiente de Dufour se satisfagan en la representación de las concentraciones para la producción de entropía, ec. (4.18)[4]. Más aún, se ha mostrado que, en el caso de mezclas, tanto desde el punto de vista cinético de la ecuación de Boltzmann[8], como de la termodinámica irreversible lineal macroscópica[7], la representación en términos de la fuerza de difusión $\mathbf{d}_i$ y el flujo de masa $\mathbf{J}_i$ es la más adecuada. Aquí mostraremos que en el caso de la mezcla binaria de gases densos, la simetría de las RRO se logra en la representación para la producción de entropía en términos de la fuerza de difusión $\mathbf{d}_i$.

A partir de la expresión para la producción de entropía en la mezcla binaria $\sigma^{(1)}$ en la representación de $\mathbf{d}_i$ dada por la ec. (4.27),

$$\sigma^{(1)}=-k_B\left\{ \left[\frac{1}{k_BT}\,\mathbf{q}^{(1)} - \frac{\mathcal{B}}{\rho}\left(\frac{\mathcal{A}_1c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2c_2}{m_2}\right)^{-1}\left(\frac{1}{m_1}\,\mathbf{J}_1^{(1)} - \frac{1}{m_2}\,\mathbf{J}_2^{(1)}\right)\right]\cdot\nabla\ln T + \right.$$

$$\left. + \frac{\mathbb{P}^{(1)}}{k_BT} : \nabla\mathbf{u} + \left(\frac{\mathcal{A}_1c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2c_2}{m_2}\right)^{-1}\frac{1}{m_1}\,\mathbf{J}_1^{(1)}\cdot\mathbf{d}_1 + \left(\frac{\mathcal{A}_1c_1}{m_1} - \frac{\mathcal{A}_2c_2}{m_2}\right)^{-1}\frac{1}{m_2}\,\mathbf{J}_2^{(1)}\cdot\mathbf{d}_2\right\} \tag{5.1}$$

podemos reconocer, por una parte, dos flujos de naturaleza vectorial dados por los flujos de masa de ambas especies $\mathbf{J}_i^{(1)}$ y un flujo de energía $\mathbf{q}^{(1)}$ en términos de una combinación de las contribuciones cinética y potencial del flujo de energía y los flujos de masa. Por otro lado, reconocemos un flujo de naturaleza tensorial, esto es, el tensor de esfuerzos.

En nuestro caso nos interesa probar la simetría de las RRO siguiendo el principio de Curie[4], por lo que debemos considerar sólo flujos de la misma naturaleza tensorial. Por lo tanto, en este cálculo ignoraremos las contribuciones debidas al tensor de esfuerzos $\mathbb{P}^{(1)}$ ya que serán irrelevantes con respecto a esta cuestión.

Las soluciones a primer orden $\phi_i^{(1)}$, ec. (2.46), a la ecuación cinética (2.38) pueden, en este caso, ser escritas entonces como,

$$\phi_1^{(1)} = -\mathbf{A}_1 \cdot \nabla \ln T - n\, \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{d}_1 \tag{5.2}$$

$$\phi_2^{(1)} = -\mathbf{A}_2 \cdot \nabla \ln T - n\, \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{d}_2 \tag{5.3}$$

Utilizando argumentos de homogeneidad tensorial bien conocidos[1], podemos escribir que,

$$\mathbf{A}_1(\mathbf{c}_i) = a_1(\mathbf{c}_1)\, \mathbf{c}_1 \tag{5.4}$$

$$\mathbf{A}_2(\mathbf{c}_2) = a_2(\mathbf{c}_2)\, \mathbf{c}_2 \tag{5.5}$$

$$\mathbf{D}_1(\mathbf{c}_1) = d_1(\mathbf{c}_1)\, \mathbf{c}_1 \tag{5.6}$$

$$\mathbf{D}_2(\mathbf{c}_2) = d_2(\mathbf{c}_2)\, \mathbf{c}_2 \tag{5.7}$$

donde $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{D}_1$, $\mathbf{D}_2$, satisfacen, como vimos anteriormente las ecuaciones integrales (2.47) y (2.48).

Con el fin de mostrar la validez de la simetría de las relaciones de Onsager, escribiremos a partir de las ecs. (4.11), (4.12) y (4.25) las formas para los flujos de masa y de energía,

$$\mathbf{J}_1^{(1)} = m_1 \int f_1^0\, \phi_1^{(1)}\, \mathbf{c}_1\, d\mathbf{v}_1 \tag{5.8}$$

$$J_2^{(1)} = m_2 \int f_2^0 \phi_2^{(1)} \mathbf{c}_2 \, d\mathbf{v}_2 \qquad (5.9)$$

$$\mathbf{q}^{(1)} = J_q^{k(1)} + J_q^{\Phi(1)} = 1/2\, m_1 \left(1 + \mathcal{F}_{11}\right) \int f_1^0 \phi_1^{(1)} c_1^2 \mathbf{c}_1 d\mathbf{v}_1 \; +$$

$$+ \; 1/2\, m_2 \left(1 + \mathcal{F}_{22}\right) \int f_2^0 \phi_2^{(1)} c_2^2 \mathbf{c}_2 d\mathbf{v}_2 \; + \qquad (5.10)$$

$$- \; 2/3 \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^4 \chi_{ij}^0 n_i n_j (\pi)^{1/2} (2k_B T)^{3/2} \left(\frac{M_{ij} M_{ji}}{m_i + m_j}\right)^{1/2} \nabla \ln T$$

donde,

$$\mathcal{F}_{ij} = \chi_{ij} \left(\ln B_{ij} + 3\right)$$

Si ahora sustituimos las soluciones para $\phi_i^{(1)}$ dadas por las ecs. (5.2) y (5.3) en las ecuaciones para los flujos (5.8)-(5.10), éstos últimos pueden reescribirse de la forma,

$$J_1^{(1)} = -1/3\, m_1 \int f_1^0 \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \; \nabla \ln T \; -$$

$$- \; 1/3\, n m_1 \int f_1^0 \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \; \mathbf{d}_1 \qquad (5.11)$$

$$J_2^{(1)} = -1/3\ m_2 \int f_2^0 \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2\ \nabla \ln T\ -$$

$$-\ 1/3\ nm_2 \int f_2^0 \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2\ \mathbf{d}_2 \qquad (5.12)$$

$$\mathbf{q}^{(1)} - 5/2\ \frac{k_B T}{m_1}\ (1+\mathcal{F}_{11})\ \mathbf{J}_1^{(1)} - 5/2\ \frac{k_B T}{m_2}\ (1+\mathcal{F}_{22})\ \mathbf{J}_2^{(1)} \equiv \mathbf{q}'^{(1)} =$$

$$= -\ 1/3 k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{11}) \int f_1^0 \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{c}_1 (5/2 - \mathcal{C}_1^{\ 2}) d\mathbf{c}_1\ + \right.$$

$$+\ (1+\mathcal{F}_{22}) \int f_2^0 \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{c}_2 (5/2 - \mathcal{C}_2^{\ 2}) d\mathbf{c}_2\ +$$

$$\left. -\ 2/3 \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{\ 4} \chi_{ij}^{\ 0} n_i n_j (\pi)^{1/2} (2k_B T)^{3/2} \left(\frac{M_{ij} M_{ji}}{m_i + m_j} \right)^{1/2} \right\} \nabla \ln T$$

$$-\ 1/3\ k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{11}) \int f_1^0 n \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 (5/2 - \mathcal{C}_1^{\ 2}) d\mathbf{c}_1 \right\} \mathbf{d}_1\ -$$

$$-\ 1/3\ k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{22}) \int f_2^0 n \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{c}_2 (5/2 - \mathcal{C}_2^{\ 2}) d\mathbf{c}_2 \right\} \mathbf{d}_2 \qquad (5.13)$$

Recordemos las ecuaciones integrales que satisfacen las funciones $\mathbf{A}_i$ and $\mathbf{D}_i$, dadas por las ecs. (2.47)-(2.48),

$$\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{\ 0} \int\int f_i^0\ f_j^0\ [\mathbf{A}_i + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_i' - \mathbf{A}_j']\ \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k})\ d\mathbf{k}\ d\mathbf{c}_j =$$

$$= \mathbb{K}_i\ f_i^0\ (\mathcal{C}_i^{\ 2} - 5/2)\ \mathbf{c}_i \qquad (5.14)$$

$$\sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \int\int f_i^0 f_j^0 \,[\mathbf{D}_i + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_i' - \mathbf{D}_j'] \,\sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \,d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_j =$$

$$= 1/n \; f_i^0 \,\mathbf{c}_i \qquad (5.15)$$

Estas ecuaciones integrales pueden reescribirse de la forma,

$$- f_i^0 \,(5/2 - \mathscr{C}_i^{\,2}) \,\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{c}_i =$$

$$= \frac{1}{\mathbb{K}_i} \sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \int\int\int f_i^0 f_j^0 \,[\mathbf{A}_i + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_i' - \mathbf{A}_j']$$

$$\sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \,d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_j \,d\mathbf{c}_i \qquad (5.14a)$$

$$f_i^0 \,\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{c}_i = n \sum_{j=1}^{2} \chi_{ij}^{0} \int\int\int f_i^0 f_j^0 \,[\mathbf{D}_i + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_i' - \mathbf{D}_j']$$

$$\sigma_{ij}^{2}(\mathbf{g}_{ji}\cdot\mathbf{k}) \,d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_j \,d\mathbf{c}_i \qquad (5.15a)$$

Si sustituimos las ecs. (5.15a) en el coeficiente que multiplica a $\nabla \ln T$ en el primer término de la derecha de las expresiones para $\mathbf{J}_1$ y $\mathbf{J}_2$, ecs. (5.11) y (5.12), estos dos términos pueden reescribirse como:

$$-1/3\ m_1 \int f_1^0 \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \ =$$

$$= \ 1/3\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \int\int\int f_1^0\, f_j^0\, \mathbf{A}_1 \ \cdot \ [\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_1' - \mathbf{D}_j']$$

$$\sigma_{1j}^{2}(\mathbf{g}_{j1} \cdot \mathbf{k})\ d\mathbf{k}\ d\mathbf{c}_j\ d\mathbf{c}_1 \qquad (5.16)$$

$$-1/3\ m_2 \int f_2^0 \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2 \ =$$

$$= \ 1/3\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \int\int\int f_2^0\, f_j^0\, \mathbf{A}_2 \ \cdot \ [\mathbf{D}_2 + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_2' - \mathbf{D}_j']$$

$$\sigma_{2j}^{2}(\mathbf{g}_{j2} \cdot \mathbf{k})\ d\mathbf{k}\ d\mathbf{c}_j\ d\mathbf{c}_2 \qquad (5.17)$$

Procediendo de la misma forma, si sustituimos las ecs. (5.14a) en los coeficientes de $\mathbf{d}_1$ y $\mathbf{d}_2$ de los dos últimos términos de la expresión para $\mathbf{q}'^{(1)}$, ec. (5.13), éstos pueden reescribirse como,

$$- \ 1/3\ k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{11}) \int f_1^0 n \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 (5/2 - \mathcal{C}_1^{\,2}) d\mathbf{c}_1 \right\} \ =$$

$$= - \ 1/3\ k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{11}) \frac{1}{\mathbb{K}_1} \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \int\int\int f_1^0\, f_j^0 \right.$$

$$\left. \mathbf{D}_1 \ \cdot \ [\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_1' - \mathbf{A}_j']\ \sigma_{1j}^{2}(\mathbf{g}_{j1} \cdot \mathbf{k})\ d\mathbf{k}\ d\mathbf{c}_j\ d\mathbf{c}_1 \right\} \qquad (5.18)$$

$$- 1/3\, k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{22}) \int f_2^0 n \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{c}_2 (5/2 - \mathcal{C}_2^{\,2}) d\mathbf{c}_2 \right\} =$$

$$= - 1/3\, k_B T \left\{ (1+\mathcal{F}_{22}) \frac{1}{\mathbb{K}_2} \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \int\int\int f_2^0 f_j^0 \right.$$

$$\left. \mathbf{D}_2 \cdot [\mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_2' - \mathbf{A}_j'] \, \sigma_{2j}^2 (\mathbf{g}_{j2} \cdot \mathbf{k}) \, d\mathbf{k} \, d\mathbf{c}_j \, d\mathbf{c}_2 \right\} \quad (5.19)$$

Por último, simetrizando los integrandos de las ecs. (5.16)-(5.19), y sustituyéndolas en las ecuaciones para los flujos dados por las ecs. (5.11)-(5.13), éstas pueden reescribise como,

$$\mathbf{J}_1^{(1)} = m_1 \left\{ -1/6\, n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_1' - \mathbf{A}_j') \cdot (\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_1' - \mathbf{D}_j') \right. \right.$$

$$\left. \left. f_1^0 f_j^0 \, (\mathbf{g}_{j1} \cdot \mathbf{k}) \sigma_{1j}^{\,2} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_j \right] \right\} \nabla \ln T \; +$$

$$+ \left\{ -1/3\, n m_1 \int f_1^0 \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \right\} \mathbf{d}_1 \quad (5.20)$$

$$J_2^{(1)} = m_2 \left\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_2{}'-\mathbf{A}_j{}')\cdot(\mathbf{D}_2+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_2{}'-\mathbf{D}_j{}') \right.\right.$$

$$\left.\left. f_2^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j2}\cdot\mathbf{k})\sigma_{2j}{}^2 d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_2\, d\mathbf{c}_j \right]\right\} \nabla \ln T \ +$$

$$+ \left\{ -1/3\ nm_2 \int f_2^0 \mathbf{D}_2\cdot\mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2 \right\} \mathbf{d}_2 \qquad (5.21)$$

$$\mathbf{q}'^{(1)} = \left\{ -1/3 k_B T\ (1+\mathcal{F}_{11}) \int f_1^0 \mathbf{A}_1\cdot\mathbf{c}_1\ (5/2-\mathcal{C}_1{}^2)\ d\mathbf{c}_1\ - \right.$$

$$-1/3 k_B T\ (1+\mathcal{F}_{22}) \int f_2^0 \mathbf{A}_2\cdot\mathbf{c}_2\ (5/2-\mathcal{C}_2{}^2)\ d\mathbf{c}_2$$

$$\left. -\ 2/3 \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{4}\chi_{ij}^{0} n_i n_j (\pi)^{1/2} (2k_B T)^{3/2} \left(\frac{M_{ij} M_{ji}}{m_i+m_j} \right)^{1/2} \right\} \nabla \ln T$$

$$+\ k_B T\ (1+\mathcal{F}_{11}) \frac{1}{\mathbb{K}_1} \left\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_1+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_1{}'-\mathbf{A}_j{}')\cdot \right.\right.$$

$$\left.\left. \cdot(\mathbf{D}_1+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_1{}'-\mathbf{D}_j{}')\ f_1^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j1}\cdot\mathbf{k})\sigma_{1j}{}^2 d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_1\, d\mathbf{c}_j \right]\right\} \mathbf{d}_1 \ +$$

$$+\ k_B T\ (1+\mathcal{F}_{22}) \frac{1}{\mathbb{K}_2} \left\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_2{}'-\mathbf{A}_j{}')\cdot \right.\right.$$

$$\cdot (D_2+D_j-D_2'-D_j')\ f_2^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j2}\cdot\mathbf{k})\sigma_{2j}{}^2 dk dc_2 dc_j \Big]\Big\}\ \mathbf{d}_2 \qquad (5.22)$$

Estas últimas expresiones para los flujos dadas por las ecs. (5.20)-(5.22) pueden reescribirse de la forma,

$$\mathbf{J}_1^{(1)} = - m_1\, \mathbb{L}_{1q}\, \nabla \ln T - \mathbb{L}_{11}\, \mathbf{d}_1 \qquad (5.23)$$

$$\mathbf{J}_2^{(1)} = - m_2\, \mathbb{L}_{2q}\, \nabla \ln T - \mathbb{L}_{22}\, \mathbf{d}_2 \qquad (5.24)$$

$$\mathbf{q}'^{(1)} = - \mathbb{L}_{qq}\, \nabla \ln T - \frac{k_B T}{\mathbb{K}_1} (1+\mathcal{F}_{11})\, \mathbb{L}_{q1}\, \mathbf{d}_1$$

$$- \frac{k_B T}{\mathbb{K}_2} (1+\mathcal{F}_{22})\, \mathbb{L}_{q2}\, \mathbf{d}_2 \qquad (5.25)$$

donde hemos definido,

$$\mathbb{L}_{11} = -1/3\ n m_1 \int f_1^0 \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 dc_1 \qquad (5.26)$$

$$\mathbb{L}_{22} = -1/3\ n m_2 \int f_2^0 \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{c}_2 dc_2 \qquad (5.27)$$

$$\mathbb{L}_{qq} = -1/3k_BT\ (1+\mathcal{F}_{11}) \int f_1^0\mathbf{A}_1\cdot\mathbf{c}_1\ (5/2-\mathcal{C}_1^{\,2})\ d\mathbf{c}_1\ -$$

$$-1/3k_BT\ (1+\mathcal{F}_{22}) \int f_2^0\mathbf{A}_2\cdot\mathbf{c}_2\ (5/2-\mathcal{C}_2^{\,2})\ d\mathbf{c}_2 \tag{5.28}$$

$$-\ 2/3 \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \sigma_{ij}^{\,4}\chi_{ij}^{\,0} n_i n_j (\pi)^{1/2}(2k_BT)^{3/2}\left(\frac{M_{ij}M_{ji}}{m_i+m_j}\right)^{1/2}$$

A partir de una comparación directa entre las ecs. (5.20) y (5.21) con la ec. (5.22) se puede comprobar inmediatamente que los coeficientes cruzados son iguales, esto es,

$$\mathbb{L}_{1q} = \mathbb{L}_{q1} =$$

$$= -1/6n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{\,0} \iiint \Big[(\mathbf{A}_1+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_1'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_1+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_1'-\mathbf{D}_j')$$

$$f_1^0 f_j^0(\mathbf{g}_{j1}\cdot\mathbf{k})\sigma_{1j}^{\,2}d\mathbf{k}d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_j\Big] \tag{5.29}$$

$$\mathbb{L}_{2q} = \mathbb{L}_{2q} =$$

$$-1/6n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{\,0} \iiint \Big[(\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_2'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_2+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_2'-\mathbf{D}_j')$$

$$f_2^0 f_j^0(\mathbf{g}_{j2}\cdot\mathbf{k})\sigma_{2j}^{\,2}d\mathbf{k}d\mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_j\Big] \tag{5.30}$$

A partir de este resultado conviene resaltar algunos puntos relevantes. El esquema que hemos utilizado es aquél propuesto por Hirschfelder[7], en el cuál, aún cuando las fuerzas de difusión $\mathbf{d}_1$ y $\mathbf{d}_2$ no son independientes, los flujos de masa y el flujo de energía pueden expresarse en función de ambas fuerzas en términos de diferentes coeficientes de transporte $\mathbb{L}_{kq}$ y $\mathbb{L}_{qk}$, $k = 1,2$. Es entonces, dentro de esta formulación que se esta mostrando la reciprocidad de las relaciones de Onsager. En este sentido los coeficientes $\mathbb{L}_{kq}$ y $\mathbb{L}_{qk}$ son coeficientes generalizados de termodifusión y difusión térmica, y las relaciones de simetría entre ambos conjuntos, que no dependen del punto de valuación y_{ij} de las funciones χ_{ij}, ya que esta dependencia sólo se manifiesta en la definición de las fuerzas de difusión $\mathbf{d}_i$, representa una evidencia de que nuestra teoría cinética es compatible con la termodinámica irreversible lineal en esta representación. Adicionalmente, hay que notar que los coeficientes de transporte dependen directamante de la forma para χ_{ij}^0, por lo que se pone en evidencia la necesidad de establecer otros criterios para poder determinar unívocamente dichos coeficientes.

Es importante hacer notar que la forma en la que se exhibe la reciprocidad de Onsager no es estrictamente la forma convencional canónica, ya que en el flujo de calor, ec. (5.25), los coeficientes $\mathbb{L}_{qk}$ se encuentran multiplicados por los términos $\frac{k_B T}{\mathbb{K}_k}(1+\mathcal{F}_{kk})$. Esto nos indica que probablemente existe un problema con la representación y queda como un problema abierto en este trabajo.

CAPITULO 6

EL TEOREMA-H

Para el caso de un sistema de esferas duras de una sola componente el problema de encontrar un Teorema H no es nuevo. Este ha sido resuelto satisfactoriamente desde diferentes puntos de vista. El primer resultado obtenido es debido a Resibois quien construyó una funcional de entropía como una función monótona no decreciente del tiempo dentro del contexto de la RET[16][17]. En este trabajo no se exhibe la relación entre la teoría de Enskog y la TIL. El siguiente intento para deducir un Teorema H para una mezcla de N componentes que satisface la SET linearizada es debido a Grmela y García-Colín[26]. En este trabajo muestran un Teorema H general, en el caso en que las funciones χ_{ij} sean simétricas con respecto a los índices i,j y positivas, utilizando un esquema poco claro debido a Grmela[27] para manejar condiciones generales de compatibilidad entre ecuaciones cinéticas y la termódinamica. En 1982, Karkheck y Stell[9] reexaminan este problema utilizando un principio de maximización de entropía formulado por Lewis[31]. Ellos muestran la existencia de un Teorema H para el caso de un sistema de una componente, llevan su resultado al caso de una mezcla, y, prueban la reciprocidad de las relaciones de Onsager y la existencia de una ecuación de balance de entropía cuyo término fuente, la densidad de producción de entropía, es semipositiva definida. Por último, en 1984, Mareschal[28]-[30] obtuvo resultados muy parecidos a los de Resibois utilizando el método del conjunto gran canónico en la mecánica estadística fuera de equilibrio para encontrar la producción de entropía para un gas de una componente dentro del contexto de la RET. Podemos afirmar que desde 1987[37] no se han realizado cambios substanciales a los resultados obtenidos por Karkheck, Stell y Mareschal.

En este capítulo presentaremos, para el caso particular en el cual nuestra descripción cinética de la mezcla binaria de esferas duras es compatible con TIL, una versión para el caso espacialmente homogéneo, y otra local del Teorema H, donde a partir de esta última encontraremos las propiedades de la producción de entropía.

En el Capítulo 3 definimos la entropía de la mezcla binaria ρs , ecs. (3.1)-(3.9),

$$\rho s = \rho s^{k} + \rho s^{\Phi} \tag{6.1}$$

donde,

$$\rho s^{k} = -k_{B} \sum_{i=1}^{2} \int f_{i}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{i},t)\left[\ln f_{i}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{i},t) - 1\right] d\mathbf{v}_{i} \tag{6.2}$$

$$\rho s^{\Phi} = -k_{B} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r})f_{i}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{i},t)f_{j}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{j},t)$$

$$\left(\ln\left[\chi_{ij}(\mathbf{r})f_{i}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{i},t)f_{j}(\mathbf{r},\mathbf{v}_{j},t)\right] - 1 \right) d\mathbf{v}_{i}d\mathbf{v}_{j} \tag{6.3}$$

Teorema H - Caso espacialmente homogéneo

Procederemos en primer lugar a evaluar la derivada temporal de ρs , esto es,

$$\partial_t(\rho s) = \partial_t(\rho s^k) + \partial_t(\rho s^\Phi) \tag{6.4}$$

con,

$$\partial_t(\rho s^k) = -k_B \sum_{i=1}^{2} \int \left(\partial_t f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\right) \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, d\mathbf{v}_i \tag{6.5}$$

$$\partial_t(\rho s^\Phi) = -k_B \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r})\partial_t\left(f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)\right)$$

$$\ln\left(\chi_{ij}(\mathbf{r})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t)\right)\, d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tag{6.6}$$

En el caso en que el sistema satisface condiciones períodicas en la frontera, la ecuación de Enskog, dada por la ec. (2.1), se reduce a,

$$\partial_t f_i = J^E(f_i f_j) \tag{6.7}$$

Esta última ecuación puede escribirse explícitamente en el caso de la mezcla binaria como,

$$\partial_t f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) = \int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 \qquad (6.8)$$

$$\partial_t f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) = \int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 \qquad (6.9)$$

En los términos de las ecs. (6.8)-(6.9) que involucran las funciones de distribución para moléculas de la misma especie, se han distinguido las velocidades de cada una utilizando la simbologia $\mathbf{v}_k$ y $\mathbf{V}_k$.

Analizaremos en primer lugar el término $\partial_t(\rho s^k)$. Insertando las ecs. (6.8)-(6.9) en la ec. (6.5) obtenemos que,

$$\partial_t(\rho s^k) = -k_B \Bigg\{ \int\int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 d\mathbf{v}_1 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_1 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 d\mathbf{v}_2 \Bigg\} \qquad (6.10)$$

Utilizando la transformación (C.5) deducida en el Apéndice C, en la expresión para $\partial_t(\rho s^k)$ dada por la ec. (6.10) podemos escribir la derivada temporal de la parte cinética de la densidad de entropía como,

$$
\begin{aligned}
\partial_t(\rho s^k) = \frac{1}{4} k_B \Bigg\{ & \iiint \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\; f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\; f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right) \\
& \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \\
& - \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\; \sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \; + \\
& + \iiint \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\; f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\; f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right) \\
& \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \\
& - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\; \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& + \iiint \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\; f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\; f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right) \\
& \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - \\
& - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\; \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; + \\
& + \iiint \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\; f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\; f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right) \\
& \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - \\
& - \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\; \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{6.11}
$$

A continuación, analizaremos el término potencial, $\partial_t(\rho s^\Phi)$, dado por la ec. (6.6),

$$
\begin{aligned}
\partial_t(\rho s^{\Phi}) \;=\; -k_B \Bigg\{ & \int\!\!\int \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big(\partial_t f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big) \\
& \ln\Big(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1 t,)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big)\; d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \;+ \\
& + \int\!\!\int \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big(\partial_t f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big) \\
& \ln\Big(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1 t,)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big)\; d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \;+ \\
& + \int\!\!\int \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big(\partial_t f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big) \\
& \ln\Big(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1 t,)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big)\; d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \;+ \\
& + \int\!\!\int \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big(\partial_t f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big) \\
& \ln\Big(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2 t,)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big)\; d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{6.12}
$$

Sustituyendo las ecuaciones de Enskog para la mezcla dadas por las ecs. (6.8) y (6.9) en la ec. (6.12), y reacomodando términos, la parte potencial $\partial_t(\rho s^{\Phi})$ puede reescribirse en dos partes,

$$
\partial_t(\rho s^{\Phi}) \;=\; \partial_t(\rho s^{\Phi})^{I} \;+\; \partial_t(\rho s^{\Phi})^{II} \tag{6.13}
$$

Analicemos primero el término $\partial_t(\rho s^{\Phi})^{I}$ dado por,

$$\partial_t(\rho s^{\Phi})^{I} =$$

$$
\begin{aligned}
= -k_B \Bigg\{ & \Bigg\{ \beta_{11}\chi_{11}\ln\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{11}\chi_{11} \int f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\ln(f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)d\mathbf{V}_1 + \\
& + \beta_{12}\chi_{12}\ln\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 + \beta_{12}\chi_{12} \int f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ln(f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)d\mathbf{v}_2 \Bigg\} \\
& \Bigg\{ \int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},w_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \\
& - \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},w_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\, \sigma_{11}^{2}(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}dw_1d\mathbf{v}_1 + \\
& + \int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},w_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \\
& - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},w_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\, \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1dw_2 \Bigg\} + \\
& + \Bigg\{ \beta_{12}\chi_{12}\ln\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12} \int f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ln(f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)d\mathbf{v}_1 + \\
& + \beta_{22}\chi_{22}\ln\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 + \beta_{22}\chi_{22} \int f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\ln(f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)d\mathbf{V}_2 \Bigg\} \\
& \Bigg\{ \int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},w_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - \\
& - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},w_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\, \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}dw_1d\mathbf{v}_2 + \\
& + \int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},w_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - \\
& - \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},w_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\, \sigma_{22}^{2}(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2dw_2 \Bigg\} \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{6.14}
$$

Las propiedades de los invariantes colisionales $\psi_i = 1$, $m_i c_i$, $1/2\, m_i c_i^2$ [6] satisfacen la condición de que,

$$\sum_i \int \psi_i\, J^E(f_i f_j)\, dv_i = 0 \tag{6.15}$$

Utilizando la propiedad (6.15) en particular para $\psi_i = 1$, es fácil mostrar entonces a partir de la ec. (6.14) que,

$$\partial_t (\rho s^{\Phi})^{I} = 0 \tag{6.16}$$

Por otra parte, $\partial_t (\rho s^{\Phi})^{II}$ está dada por,

$$\partial_t (\rho s^{\Phi})^{II} = -k_B \left\{ \left\{ \beta_{11} \chi_{11}(\mathbf{r}) n_1 + \beta_{12} \chi_{12}(\mathbf{r}) n_2 \right\} \right.$$

$$\int\int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k}, \mathbf{V}_1', t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t) -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k}, \mathbf{V}_1, t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Big] \ln f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$$

$$\sigma_{11}^2 (\mathbf{g}_{11} \circ \mathbf{k})\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{V}_1\, d\mathbf{v}_1 +$$

$$+ \left\{ \beta_{11} \chi_{11}(\mathbf{r}) n_1 + \beta_{12} \chi_{12}(\mathbf{r}) n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k}) f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k}, \mathbf{v}_2', t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k}) f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k}, \mathbf{v}_2, t) f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Big] \ln f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$$

$$\sigma_{12}^2 (\mathbf{g}_{21} \circ \mathbf{k})\, d\mathbf{k}\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \left\{ \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \; -$$

$$- \; \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 \; +$$

$$\left\{ \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \; -$$

$$- \; \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\left. \sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2d\mathbf{v}_2 \right\} \qquad (6.17)$$

Debido a que $\partial_t(\rho s^{\Phi})^{I} = 0$, la única contribución a la parte potencial $\partial_t(\rho s^{\Phi})$ será,

$$\partial_t(\rho s^{\Phi}) = \partial_t(\rho s^{\Phi})^{II} \qquad (6.18)$$

La ecuación (6.17) para $\partial_t(\rho s^{\Phi})^{II}$ puede reescribirse utilizando la transformacion dada por la ec. (C.5) obteniendo finalmente que,

$$\partial_t(\rho s^{\Phi}) = \frac{1}{2} k_B \left\{\left\{\beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}\right.$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \right.$$

$$\left. - \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right] \sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 +$$

$$+ \left\{\beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \right.$$

$$\left. - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right] \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \left\{\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - \right.$$

$$\left. - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right] \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \left\{ \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$\left. - \quad \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \right\}$$

(6.19)

Por lo tanto, utilizando las ecs. (6.4), (6.11) y (6.19) obtenemos que,

$$\partial_t(\rho s) = \partial_t(\rho s^k) + \partial_t(\rho s^\Phi) =$$

$$= \frac{1}{4} k_B \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \quad \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\ \sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \quad +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\right. -$$

$$\left. - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right] \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\right. -$$

$$\left. - \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right] \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\right. -$$

$$\left. - \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right] \sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2d\mathbf{V}_2 \quad \Bigg\} \tag{6.20}$$

Si analizamos la expresión para $\partial_t(\rho s)$ dada por la ec. (6.20), es claro que en general no podemos afirmar que dicha expresión sea semipositiva definida. En el caso particular que hemos expuesto a lo largo de este trabajo, nos interesa probar que la teoría cinética propuesta es compatible con la TIL. En los capítulos 4 y 5 mostramos que la producción de entropía calculada hasta segundo orden en los gradientes puede expresarse en términos de las fuerzas y los flujos, mismos que satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager. Esto nos lleva a concluir que el único caso obvio en el cual podemos probar un Teorema H es aquel en el que, con el fin de mantener $\partial_t(\rho s)$ calculada hasta segundo orden en los gradientes, tomemos de la función χ_{ij},

$$\chi_{ij}(\mathbf{r} \pm y_{ij}\mathbf{k}) = \chi^{0}_{ij}(\mathbf{r}) \pm y_{ij}\, \mathbf{k} \circ \nabla\chi_{ij} + \ldots \tag{6.21}$$

únicamente la contribución de equilibrio, esto es,

$$\chi_{ij}(\mathbf{r} \pm y_{ij}\mathbf{k}) \cong \chi^{0}_{ij}(\mathbf{r}) \equiv \chi_{ij}(\mathbf{r}) \tag{6.22}$$

Tomando la aproximación dada en la ec. (6.22) podemos bajo esta suposición reescribir la ec. (6.20) como,

$$\partial_t(\rho s) = \frac{1}{4} k_B \left\{\left\{1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}\right.$$

$$\int\int\int \chi_{11}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\, f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\, f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right)$$

$$\left[f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right]$$

$$\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})dkdv_1dV_1 +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \chi_{12}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right)$$

$$\left[f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right]$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \chi_{12} \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right)$$

$$\left[f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right]$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \chi_{22}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right)$$

$$\left[f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) - f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right]$$

$$\left.\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2d\mathbf{V}_2 \right\} \tag{6.23}$$

Utilizando la desigualdad,

$$(x-y)\ \ln \frac{x}{y} \geq 0 \tag{6.24}$$

donde,

$$x \equiv f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) \tag{6.24a}$$

$$y \equiv f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \tag{6.24b}$$

es entonces directo probar que bajo la aproximación (6.22),

$$\partial_t(\rho s) \geq 0 \qquad (6.25)$$

esto es, en este caso se satisface un Teorema H.

Producción de entropía - Teorema H Local

Deduciremos ahora la versión local del Teorema H. Para ello tomamos ahora en cuenta las ecuaciones cinéticas completas,

$$\partial_t f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) = -\mathbf{v}_1 \circ \nabla f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 \qquad (6.26)$$

$$\partial_t f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) = -\mathbf{v}_2 \circ \nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 +$$

$$+ \int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 \qquad (6.27)$$

Analizaremos en primer el término cinético de la derivada temporal de la densidad de entropía, ec. (6.5). Utilizando las ecs. (6.26)-(6.27), obtenemos que,

$$\partial_t(\rho s^k) = -k_B \sum_{i=1}^{2} \int (\partial_t f_i(\mathbf{r}.\mathbf{v}_i,t) \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i t)\, d\mathbf{v}_i =$$

$$= - k_B \Bigg\{ - \int (\mathbf{v}_1 \circ \nabla f_1(\mathbf{r}.\mathbf{v}_1,t) \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\, d\mathbf{v}_1 -$$

$$- \int (\mathbf{v}_2 \circ \nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)) \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\, d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$
$$\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 d\mathbf{v}_1 +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$
$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_1 +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\left.\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2d\mathbf{v}_2 \right\} \tag{6.28}$$

La ec. (6.28) puede reescribirse de la forma,

$$\partial_t(\rho s^k) + \nabla \cdot (\rho s^k \mathbf{u}) + \nabla \circ \mathbf{J}_s^k = \sigma^k \tag{6.29}$$

donde $\mathbf{J}_s^k$ es la parte cinética del flujo de entropía,

$$\mathbf{J}_s^k = -k_B \left(\int \mathbf{c}_1 f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)(\ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) - 1)d\mathbf{v}_1 + \right.$$

$$\left. + \int \mathbf{c}_2 f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)(\ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) - 1)d\mathbf{v}_2 \right) \tag{6.30}$$

y, σ^k es la producción de entropía cinética,

$$\sigma^k = -k_B \left\{ \int\int\int \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - \right.$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 d\mathbf{v}_1 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) \quad -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big] \ln f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}_1 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \quad -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \int\int\int \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \quad -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big] \ln f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\left.\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 d\mathbf{v}_2 \right\} \tag{6.31}$$

Por otra parte, consideraremos ahora la parte potencial, ec. (6.12). Utilizando las ecs. (6.26)-(6.27), tenemos que,

$$\partial_t(\rho s^{\Phi}) = -k_B \left\{ \int\int \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ (-\mathbf{v}_1\circ\nabla f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)) \right.$$

$$\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t))d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) \ (-\mathbf{v}_2\circ\nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))$$

$$\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) \ (-\mathbf{v}_1\circ\nabla f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t))$$

$$\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) \ (-\mathbf{v}_2\circ\nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))$$

$$\ln(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\left\{ \iint \left[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\boldsymbol{\omega}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \quad - \right.\right.$$

$$\left. - \quad \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\boldsymbol{\omega}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\right] \ \sigma_{11}^{2}(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\boldsymbol{\omega}_1 \quad +$$

$$+ \iint \left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \quad - \right.$$

$$\left.\left. - \quad \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\right] \ \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 \right\}$$

$$\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t.)d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\left\{ \iint \left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \quad - \right.\right.$$

$$- \ \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big] \ \sigma_{12}^{\ 2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 \ \ +$$

$$+ \ \iint \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\boldsymbol{v}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \ \ -$$

$$- \ \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\boldsymbol{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big] \ \sigma_{22}^{\ 2}(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\boldsymbol{v}_2 \Bigg\}$$

$$\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))d\mathbf{v}_1d\mathbf{V}_2 \ \ +$$

$$+ \ \iint \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Bigg\{ \iint \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\boldsymbol{v}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \ \ -$$

$$- \ \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\boldsymbol{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big] \ \sigma_{11}^{\ 2}(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\boldsymbol{v}_1 \ \ +$$

$$+ \ \iint \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \ \ -$$

$$- \ \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big] \ \sigma_{12}^{\ 2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 \Bigg\}$$

$$\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))d\mathbf{V}_1d\mathbf{v}_2 \ \ +$$

$$+ \ \iint \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Bigg\{ \iint \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \ \ -$$

$$- \ \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big] \ \sigma_{12}^{\ 2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 \ \ +$$

$$+ \iint \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \; -$$

$$\left. - \; \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big] \; \sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 \right\}$$

$$\left. \ln(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \right\} \tag{6.32}$$

La ec. (6.32) puede reescribirse de la forma,

$$\partial_t(\rho s^{\Phi}) \; + \; \nabla \cdot (\rho s^{\Phi}\mathbf{u}) \; + \; \nabla \circ \mathbf{J}_s^{\Phi} \; = \; \sigma^{\Phi} \; + \; \mathcal{R} \tag{6.33}$$

con $\mathbf{J}_s^{\Phi}$, la contribución potencial al flujo de entropía,

$$\mathbf{J}_s^{\Phi} \; = \; -k_B \Bigg\{ \int\int c_1\beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\Big(\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)) \; - \; 1\Big) \; d\mathbf{V}_1 d\mathbf{v}_1 \; +$$

$$+ \int\int c_2\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Big(\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)) \; - \; 1\Big) \; d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; +$$

$$+ \int\int c_1\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Big(\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) \; - \; 1\Big) \; d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \; +$$

$$+ \int\int c_2 \beta_{22} \chi_{22}(\mathbf{r}) f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t) f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\left. \left(\ln(\chi_{22}(\mathbf{r}) f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t) f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) - 1 \right) d\mathbf{V}_2 d\mathbf{v}_2 \right\} \qquad (6.34)$$

y σ^{Φ} es la parte potencial de la producción de entropía,

$$\sigma^{\Phi} = - k_B \left\{ \iint \beta_{11} \chi_{11}(\mathbf{r}) f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) \right.$$

$$\left\{ \iint \left[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\vartheta_1',t) f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \; - \right. \right.$$

$$\left. - \; \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\vartheta_1,t) f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t) \right] \sigma_{11}^{2}(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\vartheta_1 \; +$$

$$+ \iint \left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k}) f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t) f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \; - \right.$$

$$\left. \left. - \; \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k}) f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t) f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t) \right] \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_2 \right\}$$

$$\ln(\chi_{11}(\mathbf{r}) f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \; +$$

$$+ \iint \beta_{12} \chi_{12}(\mathbf{r}) f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$$

$$\left\{ \iint \left[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t) f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \; - \right. \right.$$

$$\left. - \; \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k}) f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t) f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t) \right] \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{V}_1 \; +$$

$$+ \iint \left[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k}) f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\vartheta_2',t) f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \; - \right.$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big]\ \sigma_{22}^{2}(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 \Bigg\}$$

$$\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_2 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Bigg\{ \iint \Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \quad -$$

$$- \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big]\ \sigma_{11}^{2}(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 \quad +$$

$$+ \iint \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1',t) \quad -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big]\ \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_2 \Bigg\}$$

$$\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))d\mathbf{V}_1 d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \iint \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$$

$$\Bigg\{ \iint \Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \quad -$$

$$- \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big]\ \sigma_{12}^{2}(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{V}_1 \quad +$$

$$+ \iint \Big[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2',t) \quad -$$

$$- \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\boldsymbol{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\Big] \sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\boldsymbol{v}_2 \Bigg\}$$

$$\ln(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \Bigg\} \qquad (6.35)$$

y,

$$\mathcal{R} = -k_B \Bigg\{ \int\int \beta_{11}\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t))\mathbf{c}_1\circ\Big(\nabla\chi_{11}(\mathbf{r})\Big)$$

$$f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\ d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \ +$$

$$+ \int\int \beta_{11}\ln(\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t))$$

$$\mathbf{c}_1\chi_{11}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\circ\Big(\nabla f_1(\mathbf{r},\mathbf{V}_1,t)\Big)\ d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \ +$$

$$+ \int\int \beta_{12}\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))\mathbf{c}_1\circ\Big(\nabla\chi_{12}(\mathbf{r})\Big)$$

$$f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$+ \int\int \beta_{12}\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))$$

$$\mathbf{c}_2\chi_{12}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\circ\Big(\nabla f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big)\ d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$+ \int\int \beta_{12}\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))\mathbf{c}_1\circ\Big(\nabla\chi_{12}(\mathbf{r})\Big)$$

$$f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$+ \int\int \beta_{12}\ln(\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t))$$

$$c_1\chi_{12}(\mathbf{r})f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\circ\left[\nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right]\, dv_1dv_2 \quad +$$

$$+ \int\int \beta_{22}\ln(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))\mathbf{c}_2\circ\left[\nabla\chi_{22}(\mathbf{r})\right]$$

$$f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\ dv_2dV_2 \quad +$$

$$+ \int\int \beta_{22}\ln(\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t))$$

$$\left. c_2\chi_{22}(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\circ\left[\nabla f_2(\mathbf{r},\mathbf{V}_2,t)\right]\, dv_2dV_2 \right\} \qquad (6.36)$$

La producción de entropía potencial σ^{Φ} , ec. (6.35), puede reescribirse, utilizando la metodología descrita en la obtención de las ecs. (6.12)-(6.16), como la expresión para $\partial_t(\rho s^{\Phi})$ dada por las ecs. (6.17) y (6.18), esto es,

$$\sigma^{\Phi} = \partial_t(\rho s^{\Phi}) \qquad (6.37)$$

Es importante resaltar que el término $\mathcal{R}$ dado en la ec. (6.36) depende explícitamente de los gradientes de χ_{ij} y f_i. Con el fin de mantener la consistencia con el resto de nuestros cálculos en el orden de los gradientes, debemos evaluar $\mathcal{R}$ para

$$f_k = f_k^0$$

Recordando que[1],

$$f_k^0 = n_k \left(\frac{m_k}{2\pi k_B T}\right) \exp\left(-m_k c_k^2/2k_B T\right) \qquad (6.38)$$

$$\int \mathbf{c}_k\ f_k^0(\mathbf{r},\mathbf{v}_k,t)\ dv_k = 0 \qquad (6.39)$$

$$\int c_k \, f_k^0(\mathbf{r},\mathbf{v}_k,t) \; c_k^2 \, d\mathbf{v}_k \;=\; 0 \tag{6.40}$$

$$\int c_k \, f_k^0(\mathbf{r},\mathbf{v}_k,t) \; \ln f_k^0 \, d\mathbf{v}_k \;=\; 0 \tag{6.41}$$

es entonces fácil probar que,

$$\mathcal{R}(f_i^0) = \mathcal{R}^0 = 0 \tag{6.42}$$

Finalmente, utilizando las ecs. (6.5), (6.29)-(6.37) y (6.42), se puede escribir la derivada temporal de la densidad de entropía, $\partial_t(\rho s)$ de la forma,

$$\partial_t(\rho s) + \nabla \cdot (\rho s u) + \nabla \circ \mathbf{J}_s \;=\; \sigma \tag{6.43}$$

con,

$$\mathbf{J}_s \;=\; \mathbf{J}_s^k \;+\; \mathbf{J}_s^\Phi \tag{6.44}$$

$$\sigma \;=\; \sigma^k \;+\; \sigma^\Phi \tag{6.45}$$

La ec. (6.43) tiene la forma de la ecuación de balance de entropía donde $\mathbf{J}_s$ se identifica como el flujo de entropía y σ es la producción de entropía.

Utilizando las ecs. (6.17), (6.18),(6.31) y (6.37) y considerando la transformación dada por la ec. (C.5) tenemos que σ , ec. (6.45), puede escribirse de la forma,

$$\sigma \;=\; \frac{1}{4}\, k_B \; \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\iiint \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ \ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{11}(\mathbf{r}+y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) \ -$$

$$- \ \chi_{11}(\mathbf{r}-y_{11}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\ \sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 \ +$$

$$+ \ \left\{1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\ \ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) \ -$$

$$- \ \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\Big]\ \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$+ \ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ \ f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{12}(\mathbf{r}+y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \ -$$

$$- \ \chi_{12}(\mathbf{r}-y_{12}\mathbf{k})f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\Big]\ \sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \ +$$

$$+ \ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\iiint \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\ f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\ \ f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right)$$

$$\left[\chi_{22}(\mathbf{r}+y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t)\right. -$$

$$\left. - \chi_{22}(\mathbf{r}-y_{22}\mathbf{k})f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right] \sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2 d\mathbf{V}_2 \left.\vphantom{\int}\right\} \tag{6.46}$$

De nuevo, no podemos afirmar en general que σ sea semipositiva definida. Si nos restringimos al caso particular discutido anteriormente que nos lleva a considerar que,

$$\chi_{ij}(\mathbf{r} \pm y_{ij}\mathbf{k}) \cong \chi^0_{ij}(\mathbf{r}) \equiv \chi_{ij}(\mathbf{r})$$

podemos reescribir,

$$\sigma = \frac{1}{4} k_B \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\int\int\int \chi_{11}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\; f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\; f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11},\mathbf{V}_1,t)} \right)$$

$$\left[f_1(\mathbf{r}+\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) - f_1(\mathbf{r}-\sigma_{11}\mathbf{k},\mathbf{V}_1,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t) \right]$$

$$\sigma_{11}^2(\mathbf{g}_{11}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1 d\mathbf{V}_1 +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\int\int\int \chi_{12}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\; f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)}{f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\; f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12},\mathbf{v}_2,t)} \right)$$

$$\left[f_2(\mathbf{r}+\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2',t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t) \quad - \quad f_2(\mathbf{r}-\sigma_{12}\mathbf{k},\mathbf{v}_2,t)f_1(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\right]$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{21}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \quad \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \chi_{12} \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \; f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) \; f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21},\mathbf{v}_1,t)} \right)$$

$$\left[f_1(\mathbf{r}+\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \quad - \quad f_1(\mathbf{r}-\sigma_{21}\mathbf{k},\mathbf{v}_1,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right]$$

$$\sigma_{12}^2(\mathbf{g}_{12}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 \quad +$$

$$+ \quad \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\int\int\int \chi_{22}(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \; f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)}{f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t) \; f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22},\mathbf{V}_2,t)} \right)$$

$$\left[f_2(\mathbf{r}+\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2',t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2',t) \quad - \quad f_2(\mathbf{r}-\sigma_{22}\mathbf{k},\mathbf{V}_2,t)f_2(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)\right]$$

$$\left.\sigma_{22}^2(\mathbf{g}_{22}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_2d\mathbf{V}_2 \right\} \tag{6.47}$$

Si utilizamos de nuevo la desigualdad (6.24), con las identificaciones dadas en (6.24a) y (6.24b),

$$(x-y) \ln \frac{x}{y} \geq 0$$

podemos entonces afirmar que en este caso,

$$\sigma \geq 0 \tag{6.48}$$

Con base a las ecs. (6.25) y (6.48), podemos concluir que en nuestro caso particular se satisface un teorema H.

Es difícil tratar de realizar comparaciones entre nuestros resultados y aquellos que se encuentra vía otros tratamientos. En efecto, por una parte, en la literatura[9][25][29] se proponen únicamente formas para la entropía de un gas de esferas duras de una componente, y, aquí en nuestro caso, estamos tratando una mezcla binaria. Cómo ya lo habíamos mencionado, la única referencia a resultados para mezclas es la aportada por Karkheck y Stell[9]. Dichos autores nunca proponen una forma para la entropía de una mezcla, sino encuentran mediante un proceso de maximización, la entropía para una sola componente. A partir de la ecuación de balance de la misma, identifican la producción de entropía y muestran que ésta última es semipositiva definida. En este momento llevan su resultado para la producción de entropía de una componente para obtener la respectiva de una mezcla.

El único argumento que nos permitiría afirmar cual es la mejor forma para la entropía sería escoger aquella que se redujera en equilibrio a la de una mezcla de esferas duras. A pesar de contar con una expresión formal no integrada para la entropía de equilibrio de una mezcla[38], es por el momento imposible discernir cual de todas las variantes actuales del Teorema H, la aquí deducida incluida, es la que es compatible con el estado de equilibrio. Esto nos presenta un serio obstáculo para poder presentar un Teorema H general válido, libre de aproximaciones explícitas o implícitas como las utilizadas hasta ahora por todos los autores que han contribuido a este problema.

CONCLUSIONES

Hace más de 20 años, Barajas, García-Colín y Piña[15] consideraron que la teoría Standard de Enskog (SET), aplicada al caso de una mezcla binaria de esferas duras, no era compatible con la termodinámica irreversible lineal. Su afirmación se basó en que, a partir de una comparación directa entre la fuerza de difusión obtenida en la SET utilizando las expresiones de Thorne[1] para las funciones χ_{ij} y la forma fenomenológica propuesta por Hirshfelder[7], ambas expresiones no coincidían. De hecho, la teoría Revisada de Enskog (RET) fue formulada, entre otros factores, para corregir la "incompatibilidad" de la SET con la TIL.

En este trabajo hemos mostrado de una forma simple y directa que la formulación cinética expuesta para una mezcla binaria de esferas duras, dentro del contexto de la RSET, satisface todos los postulados de la termodinámica irreversible lineal.

El procedimiento presentado está fundamentado en la propuesta de una función para la densidad de entropía de la mezcla binaria de esferas duras, en términos de las funciones de distribución de una y dos partículas, la cual satisface una ecuación de balance. A partir de esta última ecuación, podemos identificar a la producción de entropía, misma que queda expresada en términos de los flujos y las fuerzas termodinámicos de la mezcla. Se prueba, además, que los coeficientes cinéticos en las ecuaciones de transporte del sistema satisfacen la relaciones de reciprocidad de Onsager en la representación elegida. Finalmente mostramos que, por lo menos en un caso particular consistente con las aproximaciones que manejamos, la producción de entropía es semipositiva definida. Como ya hemos discutido, la forma propuesta para la entropía no toma en cuenta las contribuciones de las funciones de distribución de más de dos partículas. Aunque se podría considerar que la entropía no es completa, este modelo nos permite un manejo más simple y en términos de menos parámetros. Quedan sin embargo dos problemas abiertos. Por una parte, la reciprocidad de los coeficientes de Onsager no corresponden a la forma canónica convencional. Adicionalmente, aunque esencialmente el flujo de entropía encontrado coincide con el mesoscópico, no se puede identificar al potencial químico de cada componente, que no conocemos, explícitamente con el coeficiente que multiplica al flujo de masa.

Surge entonces la interrogante acerca de la relación entre la RET con la formulación aquí expuesta.

Las virtudes de la RET han sido ampliamente discutidas en la literatura y es de hecho uno de los tratamientos cinéticos utilizado con mayor frecuencia en la actualidad para el estudio de fenómenos de transporte en gases densos, en su gran mayoría de una componente.

Cabe señalar que, por una parte, la RET toma un desarrollo particular para la χ_{ij} en términos del desarrollo en cúmulos de Mayer. En nuestro caso, la dependencia funcional de χ_{ij} con la densidad queda indeterminada, pero sujeta a dos restricciones:

i) La entropía para la mezcla propuesta debe reducirse a la entropía termodinámica de una mezcla de esferas duras en equilibrio, por lo que, a partir de las propiedades termodinámicas del sistema en equilibrio, se puede proponer el tipo de funcionalidad que deberían satisfacer la funciones χ_{ij} con la densidad.

ii) Con el objetivo de establecer la compatibilidad entre la fuerza de difusión encontrada a partir del análisis cinético y la forma fenomenológica para la misma, se imponen restricciones adicionales acerca del punto de valuación y_{ij} .

Debido a las diferentes formas para considerar a las funciones χ_{ij} , como ya se ha analizado en la literatura, ambas teorías reportan algunas diferencias en los coeficientes de transporte[(12)(20)-(23)(40)], pues éstos dependen directamente de dichas funciones.

Por otra parte, las formas para la entropía que surgen de la RET para un gas de esferas duras, restringidas al caso de únicamente una componente, incluyen a todas las funciones de distribución, y a parámetros tales como los parámetros indeterminados de Lagrange y la función de partición del gran canónico asociada al sistema[9][24][25][28]-[30]. En nuestro caso, es importante señalar que una de las contribuciones más relevantes de este trabajo es proponer una forma para la entropía, pero ahora para una mezcla binaria de esferas duras, restringida a la inclusión de sólo las funciones de distribución correspondientes a una y a dos partículas, y expresada únicamente en términos de χ_{ij} .

Con la presentación de este trabajo, no se tiene la intención de comparar ambas teorías, pues como hemos visto, presentan diferencias. El objetivo de este trabajo ha sido retomar la SET a partir del punto donde fue dejada en 1973, y mostrar que, dentro del esquema teórico aquí presentado, la RSET, es una teoría que, aplicada al caso de una mezcla binaria de esferas duras, es compatible con la termodinámica irreversible lineal.

APENDICE A

En este apéndice encontraremos las condiciones bajo las cuales la fuerza de difusión cinética en la mezcla, $\mathbf{d}_i$, ec. (2.41), es compatible con la expresión $\mathbf{d}_i^P$ dada por la ec. (2.46).

Estas formas para $\mathbf{d}_i$ y para $\mathbf{d}_i^P$ son,

$$\mathbf{d}_i = -\frac{n_i m_i}{n k_B T \rho} \nabla p_0 + 1/n \sum_{j=1}^{2} \left(\delta_{ij} + 2\, \beta_{ij} \chi_{ij}^{0} n_i \right) \nabla n_j + $$
$$+ 1/n \sum_{j=1}^{2} \left(n_j \delta_{ij} + 2\beta_{ij} M_{ij} n_i n_j \chi_{ij}^{0} \right) \nabla \ln T + $$
$$+ 2/n \sum_{j=1}^{2} \beta_{ij} \frac{y_{ij}}{\sigma_{ij}} n_i n_j \nabla \chi_{ij} \qquad (A.1)$$

donde $\nabla \chi_{ij}$ está dado por la ec. (2.10), y,

$$\mathbf{d}_i^P = -\frac{n_i m_i}{n k_B T \rho} \nabla p_0 + 1/n \sum_{j=1}^{2} \left(n_j \delta_{ij} + 2\beta_{ij} M_{ij} n_i n_j \chi_{ij}^{0} \right) \nabla \ln T + $$
$$+ 1/n \sum_{j=1}^{2} \frac{n_i}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \nabla n_j \qquad (A.2)$$

Al comparar las ecs. (A.1) y (A.2), es fácil ver que para que ambas sean compatibles debe satisfacerse la siguiente condición,

$$\sum_{m=1}^{2}\left\{ \delta_{lm} + 2\beta_{lm}\chi^{o}_{lm}n_{l} + 2\sum_{k=1}^{2}\beta_{lk}\frac{y_{lk}}{\sigma_{lk}}n_{l}n_{k}\frac{\partial\chi_{lk}}{\partial n_{m}}\right\}\nabla n_{m} =$$

$$= \sum_{m=1}^{2}\left\{\frac{n_{l}}{k_{B}T}\frac{\partial\mu_{l}}{\partial n_{m}}\right\}\nabla n_{m} \tag{A.3}$$

La condición (A.3) impone pues una restricción sobre la derivada del potencial químico con respecto a la densidad, esto es,

$$\frac{\partial\mu_{l}}{\partial n_{m}} = k_{B}T\left\{\frac{1}{n_{l}}\delta_{lm} + 2\beta_{lm}\chi^{o}_{lm} + 2\sum_{k=1}^{2}\beta_{lk}\frac{y_{lk}}{\sigma_{lk}}n_{k}\frac{\partial\chi_{lk}}{\partial n_{m}}\right\} \tag{A.4}$$

Si utilizamos la relación de Maxwell,

$$\frac{\partial\mu_{l}}{\partial n_{m}} = \frac{\partial\mu_{m}}{\partial n_{l}} \tag{A.5}$$

podremos encontrar a partir de la condición de compatibilidad (A.4) la siguiente condición diferencial sobre las funciones χ_{ij}

$$\sum_{k=1}^{2}\beta_{lk}\frac{y_{lk}}{\sigma_{lk}}n_{k}\frac{\partial\chi_{lk}}{\partial n_{m}} = \sum_{k=1}^{2}\beta_{mk}\frac{y_{mk}}{\sigma_{mk}}n_{k}\frac{\partial\chi_{mk}}{\partial n_{l}} \tag{A.6}$$

Sabemos de la termodinámica que el potencial químico está relacionado a la presión local mediante la relación,

$$\frac{\partial p}{\partial n_l} = \sum_{m=1}^{2} n_m \frac{\partial \mu_m}{\partial n_l} \qquad (A.7)$$

Utilizando la relación de Maxwell (A.5), la ec. (A,7) puede reescribirse de la forma,

$$\frac{\partial p}{\partial n_l} = \sum_{m=1}^{2} \frac{n_m}{n_l}\, n_l \frac{\partial \mu_l}{\partial n_m} \qquad (A.8)$$

A partir de la ecuación de estado para la mezcla de esferas duras obtenida, dada por la ec. (2.17) podemos calcular el término de la izquierda de la ec. (A.7), esto es,

$$\frac{\partial p}{\partial n_l} = \sum_{m=1}^{2} k_B T \left\{ \delta_{ml} + 2\beta_{ml}\chi^{0}_{ml} n_m + \sum_{k=1}^{2} \beta_{mk}\, n_m n_k \frac{\partial \chi_{mk}}{\partial n_l} \right\} \qquad (A.9)$$

Ahora, si insertamos las ecuaciones (A.9) y la condición de compatibilidad (A.4) en la relación termodinámica (A.8) y utilizando la condición diferencial sobre las χ_{ij} dada por la ec. (A.6) encontramos que para que exista compatibilidad, debe satisfacerse la condición,

$$2 \sum_{k=1}^{2} \beta_{lk} \frac{y_{lk}}{\sigma_{lk}}\, n_m n_k \frac{\partial \chi_{lk}}{\partial n_m} = \sum_{k=1}^{2} \beta_{mk}\, n_m n_k \frac{\partial \chi_{mk}}{\partial n_l} \qquad (A.10)$$

donde, utilizando de nuevo la relación (A.6) obtenemos que la relación (A.10) se satisface si,

$$2\ y_{lk} = \sigma_{lk} \tag{A.11}$$

APENDICE B

En este apéndice probaremos la relación termodinámica dada por la ec. (3.16)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_k} = \rho s - \sum_{i=1}^{2} n_i \left(\frac{\partial \rho s}{\partial n_i}\right)_{T, n_k \neq n_i}$$

La ecuación de Gibbs para una mezcla binaria está dada por,

$$dU = T\,dS - p\,dV - \sum_{i=1}^{2} \mu_i\,dN_i \qquad (B.1)$$

donde U es la energía interna, T la temperatura, S la entropía, p la presión, V el volumen, N_i el número de partículas de la especie i, y el potencial químico μ_i se expresa en términos de la energía libre de Gibbs G_i ,

$$\mu_i = \frac{G_i}{N_i}$$

y donde la energía de Gibbs total es,

$$G = \sum_{i=1}^{2} \mu_i\,N_i = U - T\,S + p\,V \qquad (B.2)$$

Si definimos las cantidades específicas,

$$\rho g = \frac{G}{V} \qquad \rho s = \frac{S}{V} \qquad \rho u = \frac{U}{V} \qquad n_i = \frac{N_i}{V}$$

la energía libre de Gibbs específica será,

$$\rho g = \rho u - T\rho s + p = \sum_{i=1}^{2} \mu_i n_i \tag{B.3}$$

Utilizando las ecs. (B.1) y (B.3) se obtiene directamente la relación de Gibbs-Duhem,

$$dp = \rho s \, dT + \sum_{i=1}^{2} n_i \, d\mu_i \tag{B.4}$$

Si tomamos la derivada con respecto a la temperatura de la ec. (B.4) encontramos la siguiente relación termodinámica,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_k \neq n_i} = \rho s + \sum n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{n_k \neq n_i} \tag{B.5}$$

Por otra parte, la ec. (B.3) puede reescribirse como,

$$d\,(\rho u - T\rho s) = d\left(\sum_{i=1}^{2} \mu_i n_i - p\right) \tag{B.6}$$

Ahora, si utilizamos la relación de Gibbs-Duhem dada por la ec. (B.4), la ec. (B.6) puede expresarse de la forma,

$$d\,(\rho u - T\rho s) = -\rho s\, dT + \sum_{i=1}^{2} \mu_i\, dn_i \tag{B.7}$$

A partir de la ec. (B.7) podemos encontrar la relación de Maxwell,

$$-\left(\frac{\partial \rho s}{\partial n_i}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{n_i} \tag{B.8}$$

Por último, si insertamos la relación (B.8) en la ec. (B.5), llegamos a que debe satisfacerse la relación termodinámica,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_k} = \rho s - \sum_{i=1}^{2} n_i \left(\frac{\partial \rho s}{\partial n_i}\right)_{T, n_k \neq n_i} \tag{B.9}$$

APENDICE C

A continuación encontraremos dos relaciones de simetría que satisfacen las integrales del tipo de aquellas que aparecen en la ec. (6.10),

$$\int\int\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_j',t) \; -$$

$$- \; \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big] \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tag{C.1}$$

i) Por reversibilidad microscópica, se pueden intercambiar, en los integrandos que involucran el término de colisión, $J^E(f_i f_j)$,las velocidades antes y después de la colisión, esto es realizar las transformaciones,

$$(\mathbf{v}_i,\mathbf{v}_j) \rightarrow (\mathbf{v}_i',\mathbf{v}_j')$$
$$\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$$

de tal forma que,

$$d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j = d\mathbf{v}_i' d\mathbf{v}_j'$$
$$(\mathbf{g}_{ij}\circ\mathbf{k}) = -(\mathbf{g}_{ij}'\circ\mathbf{k})$$

Llevando a cabo estas transformaciones se pueden reescribir las integrales del tipo,

$$\int\int\int\Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) \;-$$

$$-\;\chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \;=$$

$$=\;\int\int\int\Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) \;-$$

$$-\;\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)\Big]\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad\qquad (C.2)$$

de donde, se puede realizar la transformación,

$$\int\int\int\Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) \;-$$

$$-\;\chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \;=$$

$$= \frac{1}{2} \int\int\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]$$

$$\Big(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)\Big)\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad \text{(C.3)}$$

ii) Debido a que los índices i,j son mudos, éstos pueden intercambiarse dentro de los integrandos por lo que la relación dada por la ec. (C.3) puede volver a transformarse, esto es,

$$\int\int\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]$$

$$\Big(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)\Big)\ \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j =$$

$$= \int\int\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)\Big]$$

$$\Big(\ln f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) - \ln f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j',t)\Big)\ \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad \text{(C.4)}$$

Finalmente, utilizando las transformaciones dadas por las ecs. (C.3)-(C.4) podemos escribir la relación,

$$\int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big] \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j =$$

$$= \frac{1}{4} \int\!\!\int\!\!\int \Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]$$

$$\Big(\ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) - \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) + \ln f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) - \ln f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j',t) \Big)$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j =$$

$$= -\frac{1}{4} \int\!\!\int\!\!\int \left(\ln \frac{f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t)\; f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)}{f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\; f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij},\mathbf{v}_j,t)} \right)$$

$$\Big[\chi_{ij}(\mathbf{r}+y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}+\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j',t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i',t) -$$

$$- \chi_{ij}(\mathbf{r}-y_{ij}\mathbf{k})f_j(\mathbf{r}-\sigma_{ij}\mathbf{k},\mathbf{v}_j,t)f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\Big]$$

$$\sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji}\circ\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \qquad \text{(C.5)}$$

APENDICE D

A continuación presentaremos una representación alternativa para la producción de entropía de la mezcla.

La producción de entropía de nuestro sistema,

$$\sigma = \sigma^{k} + \sigma^{\Phi} \tag{D.1}$$

puede reescribirse, utilizando las ecs. (6.31) y (6.35), como,

$$\sigma^{k} = - k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \int J^{E}(f_i f_j) \ln f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t)\, d\mathbf{v}_i \tag{D.2}$$

$$\sigma^{\Phi} =$$

$$= - k_B \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \iint \beta_{ij}\chi_{ij}(\mathbf{r}) \Big(f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) J^{E}(f_i f_j) + f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t) J^{E}(f_i f_j) \Big)$$

$$\ln(\chi_{ij}(\mathbf{r}) f_i(\mathbf{r},\mathbf{v}_i,t) f_j(\mathbf{r},\mathbf{v}_j,t))\, d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \tag{D.3}$$

Considerando el desarrollo de Chapman-Enskog hasta primer orden, ec. (2.33),

$$f_i = f_i^{0} \,(1 + \phi_i^{(1)})$$

y, que bajo esta aproximación podemos escribir,

$$J^{E(1)}(f_i f_j) = \mathcal{D}_t \, f_i^{0} \tag{D.4}$$

donde $\mathcal{D}_t f_i^{0}$ está dada por la ec. (2.35); utilizando las condiciones subsidiarias[4],

$$\int f_i^0 \, \phi_i \, d\mathbf{v}_i = 0 \qquad (D.5)$$

$$\sum_i m_i \int \mathbf{v}_i \, f_i^0 \, \phi_i \, d\mathbf{v}_i = 0 \qquad (D.6)$$

$$1/2 \sum_i m_i \int \mathbf{c}_i^{\,2} \, f_i^0 \, \phi_i \, d\mathbf{v}_i = 0 \qquad (D.7)$$

y, las propiedades de los invariantes colisionales $\psi_i = 1$, $m_i \mathbf{c}_i$, $1/2\ m_i c_i^{\,2}$ [6],

$$\sum_i \int \psi_i \, J^E(f_i f_j) \, d\mathbf{v}_i = 0 \qquad (D.8)$$

podemos expresar la producción total de entropía $\sigma^{(1)}$ de la forma,

$$\sigma^{(1)} = -k_B \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\left\{ \frac{1}{m_1 n_1} m_1 \int f_1^0 \, \phi_1^{(1)} \, \mathbf{c}_1 \, d\mathbf{v}_1 \right\} \cdot \nabla n_1 \; +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\left\{ \frac{1}{m_2 n_2} m_2 \int f_2^0 \, \phi_2^{(1)} \, \mathbf{c}_2 \, d\mathbf{v}_2 \right\} \cdot \nabla n_2 \; +$$

$$+ \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\left\{ 1/2\ m_1 \int f_1^0\ \phi_1^{(1)}\ (\mathscr{C}_1^{\ 2} - 5/2)\ \mathbf{c}_1\ d\mathbf{v}_1 \right\} +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\left\{ 1/2\ m_2 \int f_2^0\ \phi_2^{(1)}\ (\mathscr{C}_2^{\ 2} - 5/2)\ \mathbf{c}_2\ d\mathbf{v}_2 \right\} \Big\} \circ \frac{\nabla T}{T} +$$

$$+ \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\left\{ m_1 \int f_1^0\ \phi_1^{(1)}\ \overset{\circ}{\mathbf{c}_1 \mathbf{c}_1}\ d\mathbf{v}_1 \right\} +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\left\{ m_2 \int f_2^0\ \phi_2^{(1)}\ \overset{\circ}{\mathbf{c}_2 \mathbf{c}_2}\ d\mathbf{v}_2 \right\} \Big\} : \nabla\mathbf{u} \Big\} \qquad \text{(D.9)}$$

Podemos entonces escribir a $\sigma^{(1)}$ como,

$$\sigma^{(1)} = -k_B \left[\frac{1}{m_1 n_1} \mathcal{J}_1^{(1)} \circ \nabla n_1 + \frac{1}{m_2 n_2} \mathcal{J}_2^{(1)} \circ \nabla n_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k_B T} \mathcal{J}_q^{(1)} \circ \frac{\nabla T}{T} + \frac{1}{k_B T} \mathcal{P}^{(1)} : \nabla \mathbf{u} \right] \qquad \text{(D.10)}$$

donde se han definido los flujos,

i) $\mathcal{J}_i^{(1)}$ es el flujo de masa dado por,

$$\mathcal{J}_i^{(1)} = \left\{ 1 + \sum \beta_{ij} \chi_{ij}(\mathbf{r}) n_j \right\} \left\{ \frac{1}{m_i n_i} m_i \int f_i^0 \phi_i^{(1)} \mathbf{c}_i \, d\mathbf{v}_i \right\}$$

(D.11)

ii) $\mathcal{J}_q^{(1)}$ es el flujo de calor dado por,

$$\mathcal{J}_q^{(1)} = \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r}) n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r}) n_2 \right\}$$

$$\left\{ 1/2 \; m_1 \int f_1^0 \phi_1^{(1)} (\mathcal{C}_1^{\,2} - 5/2) \, \mathbf{c}_1 \, d\mathbf{v}_1 \right\} +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r}) n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r}) n_2 \right\}$$

$$\left\{ 1/2 \; m_2 \int f_2^0 \phi_2^{(1)} (\mathcal{C}_2^{\,2} - 5/2) \, \mathbf{c}_2 \, d\mathbf{v}_2 \right\} \qquad \text{(D.12)}$$

iii) $\mathcal{P}$ es el tensor de esfuerzos,

$$\mathcal{P} = \left\{1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}\left\{ m_1 \int f_1^0 \, \phi_1^{(1)} \, \overset{\circ}{\mathbf{c}}_1\mathbf{c}_1 \, d\mathbf{v}_1 \right\} +$$

$$+ \left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}\left\{ m_2 \int f_2^0 \, \phi_2^{(1)} \, \overset{\circ}{\mathbf{c}}_2\mathbf{c}_2 \, d\mathbf{v}_2 \right\}$$

(D.13)

Es claro que la producción de entropía de la mezcla dada por la ec. (D.10) es de la forma,

$$\sigma^{(1)} = \sum_{l} \mathbf{J}_l \odot \mathbf{X}_l \qquad \text{(D.14)}$$

donde $\mathbf{J}_l$ y $\mathbf{X}_l$ son respectivamente los flujos y las fuerzas termodinámicos, y el producto $\odot$ acopla a las fuerzas y flujos del mismo carácter tensorial.

Procederemos, a calcular en esta representación el flujo de entropía $\mathbf{J}_s$ dado por las ecs. (6.30) y (6.34),

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_s^k + \mathbf{J}_s^\phi \qquad \text{(D.15)}$$

Utilizando el desarrollo de Chapman-Enskog hasta primer orden, y recordando que,

$$\ln f_k^0 = \frac{m_k \mu_k^*}{k_B T} - \frac{m_k c_k^2}{2k_B T} \qquad \text{(D.16)}$$

donde,

$$\frac{m_k \mu_k^*}{k_B T} \equiv \ln n_k + 3/2 \ln \frac{m_k}{2\pi k_B T}$$

y μ_k^* representa el potencial químico de la especie k de la mezcla de Boltzmann, podemos escribir al flujo de entropía como,

$$
\begin{aligned}
\mathbf{J}_s^{(1)} = & \frac{1}{T}\left\{1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\} \\
& \left\{ 1/2\ m_1 \int f_1^0\, \phi_1^{(1)}\ (\mathscr{C}_1^{\,2} - 5/2)\ \mathbf{c}_1\ d\mathbf{v}_1 \right\} + \\
& + \frac{1}{T}\left\{1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\} \\
& \left\{ 1/2\ m_2 \int f_2^0\, \phi_2^{(1)}\ (\mathscr{C}_2^{\,2} - 5/2)\ \mathbf{c}_2\ d\mathbf{v}_2 \right\} + \\
& + \left\{ 5/2\ k_B - \frac{m_1\mu_1^*}{T} \right\}\left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\} \\
& \left\{ \int f_1^0\, \phi_1^{(1)}\ \mathbf{c}_1\ d\mathbf{v}_1 \right\} + \\
& + \left\{ 5/2\ k_B - \frac{m_2\mu_2^*}{T} \right\}\left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\} \\
& \left\{ \int f_2^0\, \phi_2^{(1)}\ \mathbf{c}_2\ d\mathbf{v}_2 \right\} \qquad \text{(D.17)}
\end{aligned}
$$

Utilizando las ecs. (D.11) y (D.12) para los flujos de masa y de calor respectivamente, podemos reescribir la ec. (D.17) como,

$$J_s^{(1)} = \frac{1}{T}\mathcal{J}_q^{(1)} - \left\{ 5/2\, k_B - \frac{m_1\mu_1^*}{T} \right\} \mathcal{J}_1^{(1)} -$$

$$- \left\{ 5/2\, k_B - \frac{m_2\mu_2^*}{T} \right\} \mathcal{J}_2^{(1)} \tag{D.18}$$

Si comparamos la expresión cinética para J_s dada por la ec. (D.18) en esta representación alternativa, y la expresión mesoscópica para el flujo de entropía dado por la ec. (2.27),

$$J_s = \frac{1}{T}\left(J_q - \sum_{k=1}^{2} \mu_k J_k \right) \tag{D.19}$$

que ambas expresiones para J_s coinciden en el primer término, pero existe una diferencia el el coeficiente del flujo de masa J_k. Hay que recordar que en la expresión mesoscópica (D.19) μ_k representa el potencial químico de la componente k de la mezcla de esferas duras, y el término μ_k^* que aparece en la expresión cinética se refiere al potencial químico de la componente k de la mezcla diluida de Boltzmann. Desgraciadamente no contamos con la expresión para el potencial quimico de nuestro sistema y la única referencia que tenemos del mismo es una expresión formal[38] que no podemos comparar con nuestras expresiones.

Por último, utilizando la misma metodología expuesta en el Capítulo 5, podemos analizar las relaciones de Onsager en la representación alternativa para los flujos (D.11) y (D.12).

Utilizando las soluciones $\phi_i^{(1)}$, ecs. (5.2)-(5.7); las ecuaciones integrales (5.14a) y (5.15a) y la metodología expuesta en las ecs. (5.16) y (5.17), podemos escribir a los flujos de la forma,

$$\mathcal{J}_1^{(1)} = \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$m_1 \left\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_1+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_1'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_1+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_1'-\mathbf{D}_j') \right.\right.$$

$$\left.\left. f_1^0 f_j^0\ (\mathbf{g}_{j1}\cdot\mathbf{k})\sigma_{1j}{}^2 d\mathbf{k}\,d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_j \right] \right\} \nabla \ln T \ +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \left\{ -1/3\ nm_1 \int f_1^0 \mathbf{D}_1\cdot\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \right\} \mathbf{d}_1$$

(D.20)

$$\mathcal{J}_2^{(1)} = \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$m_2 \left\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \iiint \left[(\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_2'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_2+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_2'-\mathbf{D}_j') \right.\right.$$

$$\left.\left. f_2^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j2}\cdot\mathbf{k})\sigma_{2j}{}^2 d\mathbf{k}\,d\mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_j \right] \right\} \nabla \ln T \ +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\} \left\{ -1/3\ nm_2 \int f_2^0 \mathbf{D}_2\cdot\mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2 \right\} \mathbf{d}_2$$

(D.21)

$$\mathcal{J}_q^{(1)} = \Bigg\{\Bigg\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \Bigg\}$$

$$\left\{ -1/6\ m_1 \int f_1^0 \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{c}_1\ (5/2-\mathscr{C}_1^{\ 2})\ d\mathbf{c}_1 \right\} +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\}$$

$$\left\{ -1/6\ m_2 \int f_2^0 \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{c}_2\ (5/2-\mathscr{C}_2^{\ 2})\ d\mathbf{c}_2 \right\} \Bigg\} \nabla \ln T$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\}\ 1/2\ m_1$$

$$\frac{1}{\mathbb{K}_1} \Bigg\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{1j}^{0} \iiint \Bigg[(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_1' - \mathbf{A}_j') \cdot$$

$$\cdot (\mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_1' - \mathbf{D}_j')\ f_1^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j1} \cdot \mathbf{k}) \sigma_{1j}^{\ 2} d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_j \Bigg] \Bigg\}\ \mathbf{d}_1 \quad +$$

$$+ \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\}\ 1/2\ m_2$$

$$\frac{1}{\mathbb{K}_2} \Bigg\{ -1/6\ n \sum_{j=1}^{2} \chi_{2j}^{0} \iiint \Bigg[(\mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_j - \mathbf{A}_2' - \mathbf{A}_j') \cdot$$

$$\cdot (\mathbf{D}_2 + \mathbf{D}_j - \mathbf{D}_2' - \mathbf{D}_j')\ f_2^0 f_j^0 (\mathbf{g}_{j2} \cdot \mathbf{k}) \sigma_{2j}^{\ 2} d\mathbf{k}\, d\mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_j \Bigg] \Bigg\}\ \mathbf{d}_2 \qquad \text{(D.22)}$$

Estas últimas expresiones para los flujos dadas por las ecs.

(D.20)-(D.22) pueden reescribirse de la forma,

$$\mathcal{J}_1^{(1)} = - \mathfrak{L}_{1q} \nabla \ln T - \mathfrak{L}_{11} \mathbf{d}_1 \tag{D.23}$$

$$\mathcal{J}_2^{(1)} = - \mathfrak{L}_{2q} \nabla \ln T - \mathfrak{L}_{22} \mathbf{d}_2 \tag{D.24}$$

$$\mathcal{J}_q^{(1)} = - \mathfrak{L}_{qq} \nabla \ln T - 1/2 \frac{1}{\mathbb{K}_1} \mathfrak{L}_{q1} \mathbf{d}_1$$

$$- 1/2 \frac{1}{\mathbb{K}_2} \mathfrak{L}_{q2} \mathbf{d}_2 \tag{D.25}$$

donde hemos definido

$$\mathfrak{L}_{11} = \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \left\{ -1/3 \; nm_1 \int f_1^0 \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_1 \right\} \tag{D.26}$$

$$\mathfrak{L}_{22} = \left\{ 1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2 \right\} \left\{ -1/3 \; nm_2 \int f_2^0 \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{c}_2 d\mathbf{c}_2 \right\} \tag{D.27}$$

$$\mathfrak{L}_{qq} = \left\{ \left\{ 1 + \beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1 + \beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2 \right\} \right.$$

$$\left\{ -1/6 \; m_1 \int f_1^0 \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{c}_1 \; (5/2 - \mathcal{C}_1^{\,2}) \; d\mathbf{c}_1 \right\} +$$

$$+\left\{1+\beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1+\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$\left\{-1/6\ m_2\int f_2^0\mathbf{A}_2\cdot\mathbf{c}_2\ (5/2-\mathcal{C}_2^{\,2})\ d\mathbf{c}_2\right\}\Bigg\}\tag{D.28}$$

A partir de una comparación directa entre las ecs. (D.23) y (D.24) con la ec. (D.25) se puede comprobar inmediatamente que los coeficientes cruzados son iguales, esto es,

$$\mathfrak{L}_{1q}=\mathfrak{L}_{q1}=$$

$$\left\{1+\beta_{11}\chi_{11}(\mathbf{r})n_1+\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$m_1\left\{-1/6\ n\sum_{j=1}^{2}\chi_{1j}^{0}\iiint\left[(\mathbf{A}_1+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_1'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_1+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_1'-\mathbf{D}_j')\right.\right.$$

$$\left.\left.f_1^0f_j^0\ (\mathbf{g}_{j1}\cdot\mathbf{k})\sigma_{1j}^{\,2}d\mathbf{k}d\mathbf{c}_1d\mathbf{c}_j\right]\right\}\tag{D.29}$$

$$\mathfrak{L}_{2q}=\mathfrak{L}_{2q}=$$

$$\left\{1+\beta_{12}\chi_{12}(\mathbf{r})n_1+\beta_{22}\chi_{22}(\mathbf{r})n_2\right\}$$

$$m_2\left\{-1/6\ n\sum_{j=1}^{2}\chi_{2j}^{0}\iiint\left[(\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_j-\mathbf{A}_2'-\mathbf{A}_j')\cdot(\mathbf{D}_2+\mathbf{D}_j-\mathbf{D}_2'-\mathbf{D}_j')\right.\right.$$

$$\left.\left.f_2^0f_j^0(\mathbf{g}_{j2}\cdot\mathbf{k})\sigma_{2j}^{\,2}d\mathbf{k}d\mathbf{c}_2d\mathbf{c}_j\right]\right\}\tag{D.30}$$

De nuevo, en esta representación alternativa, la forma en la que se encuentra la reciprocidad de Onsager no es estrictamente la forma convencional canónica, por lo que la ventaja de esta representación es que los coeficientes que multiplican $\mathfrak{L}_{qk}$ se reducen.

REFERENCIAS

(1) S. Chapman and T. G. Cowling, The mathematical theory of non uniform gases, Third edition (Cambridge University Press, 1990).

(2) P. Resibois and M. de Leener, Classical kinetic theory of fluids (Wiley, New York, 1977).

(3) J. H. Ferziger and H. G. Kaper, Mathematical theory of transport processes in gases (North Holland, Amsterdam, 1972).

(4) S. R. de Groot and P. Mazur, Nonequilibrium thermodynamics (Dover Publications, New York, 1984).

(5) L. S. García-Colín, Termodinámica de Procesos Irreversibles (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Colección CBI, México, D. F., 1990).

(6) L. S. García-Colín, Teoría cinética de los gases (Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Colección CBI, México, D. F., 1990).

(7) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids (Wiley, New York, 1964).

(8) R. M. Velasco, Rev. Mex. Fís., **39** (1993) 352.

(9) J. Karkheck and G. Stell, Phys. Rev. **A, 25** (1982) 3302.

(10) P. Goldstein, Rev. Mex. Fís., **41** (1995) 342.

(11) P. Goldstein, L. S. García-Colín, and E. Piña, Physica **A, 222** (1995) 411.

(12) J. M. Kincaid, Phys. Lett., **64A** (1978) 429.

(13) M. K. Tham and K. E. Gubbins, J. Chem. Phys, **55** (1971) 268.

(14) L. S. García-Colín, L. Barajas and E. Piña, Phys. Lett., **37A** (1971) 395.

(15) L. Barajas, L. S. García-Colín, and E. Piña, J. Stat. Phys., **7** (1973) 161.

(16) H. van Beijeren and M. H. Ernst, Physica, **68** (1973) 437.

(17) H. van Beijeren and M. H. Ernst, Physica, **70** (1973) 225.

(18) E. G. D. Cohen, Physica **A, 194** (1993) 229.

(19) J. Karkheck and G. Stell, J. Chem. Phys., **71** (1979) 3620.

(20) M. López de Haro, E. G. D. Cohen and J. M. Kincaid, J. Chem. Phys., **78** (1983) 2746.

(21) J. M. Kincaid, M. López de Haro, and E. G. D. Cohen, J. Chem. Phys., **79** (1983) 4509.

(22) M. López de Haro and E. G. D. Cohen, J. Chem. Phys., **80** (1984) 408.

(23) J. M. Kincaid, E. G. D. Cohen and M. López de Haro, J. Chem. Phys., **86** (1987) 963.

(24) P. Resibois, Phys. Rev. Lett., **40** (1978) 1409.

(25) P. Resibois, J. Stat. Phys., **19** (1978) 593.

(26) M. Grmela and L. S. García-Colín, Phys. Rev. **A**, **22** (1980) 1295.

(27) M. Grmela, J. Math. Phys., **15** (1974) 35; ibid, **16** (1975) 2441; ibid, **16** (1975) 2450.

(28) M. Mareschal, Phys. Rev. **A**, **27** (1983) 1727.

(29) M. Mareschal, Phys. Rev. **A**. **29** (1984) 926.

(30) M. Mareschal, J. Blawzdziewicz and J. Piasecki, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1169.

(31) R. M. Lewis, J. Math. Phys., **8** (1967) 1448.

(32) J. L. del Río, L. S. García-Colín, and V. Micenmacher, Physica **A**, **219** (1995) 361.

(33) E. Piña, L. S. García-Colín, and P. Goldstein, Physica **A**, **217** (1995) 87.

(34) R. E. Nettleton and M. S. Green, J. Chem. Phys., **29** (1958) 1365.

(35) D. C. Wallace, J. Chem. Phys., **87** (1987) 2282.

(36) D. C. Wallace, Phys. Rev. **A**, **39** (1989) 4843.

(37) J. Piasecki, J. Stat. Phys., **48** (1987) 1203.

(38) T. M. Reed and K. E. Gubbins, Applied Statistical Mechanics, (Mc Graw Hill, New York, 1973)

(39) E. W. Grundke, Tesis Doctoral, 1972(no publicada).

(40) M. López de Haro and V. Garzó, Physica **A**, **197** (1993) 98.