

070101

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

C B I

✓ "FUNDAMENTOS CINETICOS DE LA TERMODINAMICA
IRREVERSIBLE EXTENDIDA (TIE)"

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS PRESENTA
GILBERTO JAVIER FUENTES Y MARTINEZ

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

MEXICO, D.F.

ABRIL, 1984.

FUNDAMENTOS CINETICOS DE LA TERMODINAMICA

IRREVERSIBLE EXTENDIDA (TIE)

Abril, 1984.

CONTENIDO

- I. INTRODUCCION
- II. TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA TIE
- III. FUNDAMENTACION CINETICA
 - i) Método de H. Grad
 - II) Una deducción cinética de los postulados de la termodinámica irreversible extendida (TIE)
- IV. CRITICA AL TRABAJO DE V.I. ROLDUGIN SOBRE "EL METODO DE CHAPMAN-ENSKOG Y TERMODINAMICA FUERA DEL EQUILIBRIO".
- V. CONCLUSIONES

Este trabajo se realizó bajo la
dirección del Dr., L.S. García-
Colín, quien con sus valiosos -
consejos ha estimulado mi formaci
ción académica.

I. INTRODUCCION

En este trabajo se analizarán las ideas fenomenológicas de la "termodinámica Irreversible Extendida" TIE^(1,2) a través de los fundamentos cinéticos, usando dos métodos; uno debido a V.I. Roldugin⁽³⁾ y en el que trata de demostrar que el procedimiento de Chapman-Enskog es consistente con la termodinámica irreversible fuera del equilibrio, y dos la idea de usar el método de los trece-momentos de H. Grad⁽⁴⁾, en el que se usará como modelo a un gas monoatómico cuyos átomos interaccionan a través de un potencial $\Phi(r) \sim r^{-5}$ es decir como moléculas de Maxwell (L.S. - García-Colín⁽⁵⁾ et al.).

En el primer procedimiento, se demostrará que existe cierta inconsistencia, puesto que al calcular la producción de entropía σ a diferentes órdenes, sólo coincide en el regimen de Navier-Stokes, luego la inconsistencia ocurre a órdenes superiores, v.gr., en el orden de Burnett.

En cuanto al segundo procedimiento sólo aporta una justificación cinética a la TIE, puesto que el modelo es un gas monoatómico diluido. Sin embargo la fundamentación es válida como la que se tiene de la TIL usando la teoría cinética de un gas diluido a partir de la ecuación de Boltzmann cuando se resuelve por el método de Chapman y Enskog. En efecto mostraremos que la TIE es totalmente consistente con esta ecuación cinética pero bajo circunstancias totalmente diferentes. Además las fallas del método de Roldugin saldrán a relucir de manera natural al comparar ambos métodos.

En el capítulo II presentamos una discusión sobre la

termodinámica irreversible extendida (TIE).

En el capítulo III discutiremos la fundamentación - cinética. En el siguiente haremos una crítica al trabajo de V.I. Roldugin y finalmente en el capítulo V expondremos nuestras conclusiones.

REFERENCIAS

- 1.- D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon "A dynamical Interpretations of Second-Order Constitutive Equations of Hydrodynamics" J. non-equilib., Thermodyn., 4, 346-62 (1979).
- 2.- L. S. García-Colín "Some Recent Ideas in Non-Linear Irreversible Thermodynamics" Proceedings of the first Escuela Mexicana de Física Estadística. S.M.F. 1-25, (1981).
- 3.- V.I. Roldugin. "The Chapman-Enskog method and non-equilibrium thermodynamics" Sov., Dokl., 27 (3), 244-45 (1982).
- 4.- H. Grad. "On the Kinetic Theory of Rarefied gases". Commun., Pure Appl. Maths., 2, 331-407 (1949).
- 5.- L. S. García-Colín and G. J. Fuentes-Martínez "A Kinetic Derivation of Extended Irreversible Thermodynamics" J. of Statistical Phys., 29, 387-96 (1982).

II. TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA (TIE).

El propósito de la (TIE)^(1,2) es el de desarrollar una teoría que vaya más allá de la descripción clásica, es decir, es una formalización a las ideas que I. Müller propuso en 1967 para generalizar la Termodinámica Irreversible Lineal⁽³⁾ (TIL). Para ello propuso una modificación a la hipótesis del equilibrio local, introduciendo una dependencia a la entropía con variables adicionales tales como el flujo de calor $\vec{J}_q$ y de la parte tensorial y escalar del tensor viscoso de presiones $\underline{J}$, es decir de $\underline{\dot{J}}$ y J los cuales desaparecen en el estado de equilibrio.

Luego, se pretende generalizar la ecuación que describe al flujo de entropía, y la de Gibbs para lo cual se plantean las siguientes hipótesis.

La primera hipótesis sobre la que la (TIE) está contruida es la que se refiere a la manera en que las variables son elegidas para describir los estados del sistema, v.gr., para un fluido se tiene la densidad ρ , la velocidad del campo $\vec{u}$ y la energía interna específica ϵ , las cuales son descritas por ecuaciones de conservación, Junto con estas variables se introduce un nuevo sub-conjunto de cantidades no-conservadas tales como el flujo de calor $\vec{J}_q$ y las partes tensorial y escalar del tensor viscoso $\underline{\dot{J}}, (\underline{\dot{J}} \text{ y } J)$.

Entonces el espacio de todas las variables que describen los estados del sistema se le denomina por $\mathcal{E}$ y consiste de la unión de dos subconjuntos; el subconjunto formado por las variables conservadas y denotado por $\mathcal{C}$ y el subconjunto formado por las variables no-conservadas y deno-

tado por $\mathcal{R}$ así que, $\mathcal{E} = \mathcal{E} \cup \mathcal{R}$.

La segunda hipótesis consiste en la existencia de -- una entropía generalizada S la cual está definida localmente y además de que S es ahora una función de todas las variables en $\mathcal{E}$, así que existe para S , como una función,

$$S = S(\epsilon, v, \vec{J}_q, J, \underline{\underline{\dot{J}}}) \quad (1)$$

donde ϵ es la energía interna por unidad de masa, v es el volumen específico y J y $\underline{\underline{\dot{J}}}$ son las partes, escalar y tensorial viscoso

$$\underline{\underline{J}}^v = J \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{\dot{J}}}$$

donde, $J = \frac{1}{3} + \gamma \underline{\underline{J}}^v$

y $\underline{\underline{\dot{J}}} = \underline{\underline{J}}^v - \left(\frac{1}{3} + \gamma \underline{\underline{J}}^v\right) \underline{\underline{U}} \quad (2)$

Si se supone que (1) es diferenciable entonces se -- puede proceder de una manera similar al comportamiento de la (II), para poder obtener las ecuaciones constitutivas a segundo orden, para la evolución de las nuevas variables llamadas de los flujos de disipación, mientras la evolución de las variables clásicas ϵ, v , están descritas por las bien conocidas ecuaciones de balance para la masa, el momento lineal y para la energía,

$$\rho \dot{v} = \text{div } \vec{u} \quad (3)$$

$$\rho \dot{\vec{u}} = -\nabla \cdot \underline{\underline{J}} + \rho \vec{F} \quad (4)$$

$$\rho \dot{\epsilon} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - \underline{\underline{J}} : (\text{Grad } \vec{u})^s + \rho \gamma \quad (5)$$

donde γ es la energía específica suplementaria $\vec{F}$ es la fuerza específica del cuerpo. Y además $\vec{F}$ y γ representan interacciones ejercidas por el medio externo sobre la parte interna del sistema y son funciones de $(\vec{r}, t)$.

Y donde

$$\underline{\underline{J}} = \rho \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{J}}^v$$

$$\underline{\underline{J}} = (\rho + J) \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{J}}^o$$

es el tensor de presiones viscoso.

Ahora de (1) se obtiene la siguiente forma diferencial

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_{\dots} d\epsilon + \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_{\dots} d\vartheta + \left(\frac{\partial s}{\partial \vec{J}_q} \right)_{\dots} d\vec{J}_q + \left(\frac{\partial s}{\partial J} \right)_{\dots} dJ + \left(\frac{\partial s}{\partial \underline{\underline{J}}} \right)_{\dots} d\underline{\underline{J}}$$

(6)

donde

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_{\vartheta, \vec{J}_q, J, \underline{\underline{J}}} \equiv \bar{H}^{-1}(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J, \underline{\underline{J}}) \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\epsilon, \vec{J}_q, J, \dot{J}} \equiv \bar{\Theta}^{-1} \mathcal{P}(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J, \dot{J}) \quad (8)$$

es de hacer notar que (7) y (8) se reducen a la temperatura y presión clásicas respectivamente si $\mathcal{P} = \phi$, donde ϕ es el conjunto vacío. Las restantes derivadas parciales se denotan por,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \vec{J}_q}\right)_{\epsilon, \vartheta, J, \dot{J}} \equiv \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \vec{\alpha}_1(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J, \dot{J}) \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)_{\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, \dot{J}} \equiv \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \alpha_0(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J, \dot{J}) \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \dot{J}}\right)_{\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J} \equiv \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \dot{\alpha}_2(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_q, J, \dot{J}) \quad (11)$$

Si ahora sustituimos (7), (8), (9), (10) y (11) en la expresión (6), se obtiene la ecuación generalizada de Gibbs,

$$\dot{S} = \bar{\Theta}^{-1} \dot{\epsilon} + \bar{\Theta}^{-1} \mathcal{P} \dot{\vartheta} + \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \alpha_0 \dot{J} + \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \vec{\alpha}_1(\vec{J}_q) \dot{\vec{J}} + \bar{\Theta}^{-1} \vartheta \dot{\alpha}_2(\dot{J}) \dot{\dot{J}}$$

(12)

Para sistemas isotrópicos, las variables escalares - $\mathbb{H}$, $\mathbb{P}$ y α_0 son funciones de $\epsilon, \mathbb{U}, \mathbb{J}$ y de los invariantes algebraicos de $\vec{\mathbb{J}}_q$ y $\vec{\mathbb{J}}$, llamados

$$\begin{aligned} I_1 &= \text{tr } \vec{\mathbb{J}} \\ I_2 &= \text{tr } (\vec{\mathbb{J}})^2 \\ I_3 &= \text{tr } (\vec{\mathbb{J}})^3 \\ I_4 &= \vec{\mathbb{J}}_q \cdot \vec{\mathbb{J}}_q \\ I_5 &= \vec{\mathbb{J}}_q \cdot \vec{\mathbb{J}} \cdot \vec{\mathbb{J}}_q \\ \text{y} \quad I_6 &= \vec{\mathbb{J}}_q \cdot (\vec{\mathbb{J}})^2 \cdot \vec{\mathbb{J}}_q \end{aligned} \quad (13)$$

Las formas más generales para $\vec{\alpha}_1$ y $\vec{\alpha}_2$ son

$$\vec{\alpha}_1 = \alpha_{10} \vec{\mathbb{J}}_q + \alpha_{11} \vec{\mathbb{J}} \cdot \vec{\mathbb{J}}_q + \alpha_{12} (\vec{\mathbb{J}})^2 \cdot \vec{\mathbb{J}}_q \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}_2 &= \alpha_{20} \mathbb{U} + \alpha_{21} \vec{\mathbb{J}} + \alpha_{22} (\vec{\mathbb{J}})^2 + \alpha_{23} (\vec{\mathbb{J}}_q \vec{\mathbb{J}}_q)^3 \\ &\quad + \alpha_{24} (\vec{\mathbb{J}}_q \vec{\mathbb{J}} \cdot \vec{\mathbb{J}}_q)^3 + \alpha_{25} (\vec{\mathbb{J}}_q \vec{\mathbb{J}}^2 \cdot \vec{\mathbb{J}}_q)^3 \end{aligned} \quad (15)$$

aquí $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(\epsilon, \mathbb{U}, \text{e invariantes algebraicos})$.

También

$$\alpha_0 = \alpha_{00}(\epsilon, \vartheta) J + \alpha_{01}(\epsilon, \vartheta) J^2 + \text{términos de orden superior.} \quad (16)$$

donde las α_{0i} ($i = 0, \dots$) son funciones unicamente de ϵ y ϑ y son evaluadas en el estado de equilibrio.

Ahora de (7) y (8) se tiene que,

$$\begin{aligned} \bar{H}^1(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_g, J, \dot{J}) = & \bar{T}^1(\epsilon, \vartheta) + \left(\frac{\partial \bar{H}^1}{\partial J} \right) J + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{H}^1}{\partial J^2} \right) J^2 + \\ & + \left(\frac{\partial \bar{H}^1}{\partial I_2} \right) I_2 + \left(\frac{\partial \bar{H}^1}{\partial I_4} \right) I_4 + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}^1 \rho(\epsilon, \vartheta, \vec{J}_g, J, \dot{J}) = & \bar{T}^1 \rho + \frac{\partial (\bar{H}^1 \rho)}{\partial J} J + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (\bar{H}^1 \rho)}{\partial J^2} J^2 + \\ & + \frac{\partial (\bar{H}^1 \rho)}{\partial I_2} I_2 + \frac{\partial (\bar{H}^1 \rho)}{\partial I_4} I_4 + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Si ahora sustituimos las ecuaciones (14), (15), -- (16) y (17) en (9), (10) y (11) se obtiene que a primer orden en las variables no-consevasdas,

$$\Theta^{-1} \mathcal{U} \vec{\alpha}_1 = \mathcal{U} \alpha_{10} \bar{T}^{-1} \vec{J}_q \quad (9')$$

$$\Theta^{-1} \mathcal{U} \vec{\alpha}_2 = \mathcal{U} \alpha_{20} \bar{T}^{-1} \underline{U} + \mathcal{U} \alpha_{21} \bar{T}^{-1} \underline{\dot{J}} \quad (11')$$

$$\Theta^{-1} \mathcal{U} \alpha_0 = \mathcal{U} \alpha_{00} J \bar{T}^{-1} + \mathcal{U} \bar{T}^{-1} \alpha_{01} J^2 \quad (10')$$

Finalmente si sustituimos (17), (18), (9'), (11') y (10') en

$$ds = \Theta^{-1} d\epsilon + \Theta^{-1} \mathcal{P} d\mathcal{U} + \Theta^{-1} \mathcal{U} \alpha_0 dJ + \Theta^{-1} \mathcal{U} \vec{\alpha}_1 \cdot d\vec{J}_q + \Theta^{-1} \mathcal{U} \vec{\alpha}_2 : d\underline{\dot{J}}$$

también a primer orden en las variables no-conservadas se obtiene la siguiente expresión,

$$T ds = d\epsilon + p d\mathcal{U} + \mathcal{U} \alpha_{10} \vec{J}_q \cdot d\vec{J}_q + \mathcal{U} \alpha_{21} \underline{\dot{J}} : d\underline{\dot{J}} + \mathcal{U} \alpha_{00} J dJ$$

(19)

Luego la ecuación de Gibbs de TIL es reemplazada por la expresión (19) en donde aparecen las variables no-conservadas subconjunto $\mathcal{U}, \vec{J}_q, J, \underline{\dot{J}}$ las cuales no están determinadas.

La tercera hipótesis de esta teoría está básicamente conec
tada con la validéz de la ecuación de balance de entropía
es decir se desea construir la igualdad,

$$\rho \frac{ds}{dt} + \text{div } \vec{J}_s = \sigma \quad (20)$$

donde las cantidades $\vec{J}_s$ y σ deben de ser determinadas.

Ahora, para un fluído isotrópico se supondrá que el
flujo de entropía $\vec{J}_s$ puede ser construído a partir del -
conjunto $\mathcal{F}$ de la manera siguiente,

$$\vec{J}_s = \beta_0 \vec{J}_q + \beta_1 \vec{J} \cdot \vec{J}_q + \beta_2 J \vec{J}_q + \beta_3 \vec{J}^2 \cdot \vec{J}_q + \text{términos de orden superior.} \quad (21)$$

donde las cantidades $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ etc., son funciones
de ϵ , v y de los invariantes escalares luego,

$$\beta_0 = \beta_{00} + \beta_{01} J + \dots + \text{términos de orden superior}$$

$$\beta_1 = \beta_{10} + \beta_{12} J + \dots + \text{términos de orden superior}$$

$$\beta_2 = \beta_{20} + \beta_{22} J + \dots + \text{términos de orden superior} \quad (22)$$

y las β_{ij} son funciones de ϵ y ϑ y son únicamente evaluadas en el equilibrio.

Si se compara con la (TIL) y por razones obvias de consistencia con la misma, se escoge β_{00} igual a T^{-1} , entonces para términos hasta segundo orden en las variables $\mathcal{R}$, la expresión (21) resulta que es,

$$\vec{J}_s = \frac{1}{\eta} \vec{J}_q + \beta_{01} T \vec{J}_q + \beta_{10} \dot{\vec{J}} \cdot \vec{J}_q + \dots \quad (23)$$

Substituyendo las ecuaciones (23) y (19) en la expresión (20) se llega a la definición de σ para esta teoría que en el caso de un fluido con coeficientes de transporte independientes de la posición, está dada por

$$\begin{aligned} \sigma = & T \left(\beta_{01} \text{div} \vec{J}_q - \frac{1}{\eta} \text{div} \vec{u} + \frac{1}{\eta} \alpha_{00} \frac{dT}{dt} \right) + \\ & + \vec{J}_q \cdot \left(\text{Grad} T + \frac{\alpha_{10}}{\eta} \frac{d\vec{J}_q}{dt} + \beta_{01} \text{grad} T + \frac{3}{2} \beta_{10} \text{div} \dot{\vec{J}} \right) + \\ & + \dot{\vec{J}} \cdot \left[\frac{1}{\eta} (\text{Grad} \vec{u})^s + \frac{\alpha_{21}}{\eta} \frac{d\dot{\vec{J}}}{dt} + \frac{3}{2} \beta_{10} (\text{Grad} \vec{J}_q)^s \right] \end{aligned} \quad (24)$$

De la expresión (24) se puede observar que la propiedad de σ en la que se puede escribir de acuerdo con la (TIL) como una combinación lineal de flujos y fuerzas se pierde completamente aquí. Además la expresión (24) esca-

samente se asemeja a la expresión de la (TIL) es decir a,

$$\sigma = - \frac{\vec{J}_q}{\eta^2} \cdot \text{grad } T - \frac{T}{\eta} : (\text{Grad } \vec{u})^s - \frac{T}{\eta} \text{div } \vec{u}$$

puesto que dentro de cada uno de los paréntesis de (24) contienen todavía derivadas temporales de las variables $\mathcal{R}$ que son desconocidas.

Ahora consideramos una manera alternativa de calcular la producción de entropía σ de la manera siguiente: -

Si se tiene en mente que σ es un escalar definido en $\mathcal{R}$, entonces el escalar más general que puede ser construido a partir de los invariantes escalares implícitos -- por el conjunto de variables en $\mathcal{R}$ tiene la siguiente forma,

$$\sigma = X_0 T + \vec{X}_1 \cdot \vec{J}_q + \underline{\underline{X}}_2 : \underline{\underline{J}} \quad (25)$$

donde

$$\begin{aligned} X_0 &= \mu_{00} + \mu_{01} T + \mu_{02} T^2 + \mu_{03} \vec{J}_q \cdot \vec{J}_q + \dots \\ \vec{X}_1 &= \mu_{10} \vec{J}_q + \mu_{11} T \vec{J}_q + \mu_{12} \vec{J}_q \cdot \underline{\underline{J}} + \dots \\ \underline{\underline{X}}_2 &= \mu_{21} \underline{\underline{J}} + \mu_{22} \underline{\underline{J}} \cdot \underline{\underline{J}} + \mu_{23} (\vec{J}_q \vec{J}_q)^s + \mu_{24} T \underline{\underline{J}} \end{aligned} \quad (26)$$

donde las μ_{ij} son funciones de ϵ y U evaluadas en el estado de equilibrio.

Si además se impone la condición de que σ sea mayor e igual a cero y se requiere que en la aproximación lineal las ecuaciones (25) y (26) sean consistentes con la (TIL) entonces se puede disponer de algunos de los coeficientes μ_{ij} que aparecen en las ecuaciones (26) y después que han sido substituídos en la ecuación (25). Si se toman términos de primer orden en las variables $\mathcal{R}$ y que cumplan $\sigma > 0$ se tiene

$$\sigma = \mu_{10} \vec{J}_q^2 + \mu_{01} J^2 + \mu_{21} (\vec{J} : \vec{J}) > 0 \quad (27)$$

y por consiguiente

$$\begin{aligned} \mu_{10} &> 0 \\ \mu_{01} &> 0 \\ \text{y } \mu_{21} &> 0 \end{aligned}$$

Sin embargo si en el cálculo que conduce a σ está dominado por términos de segundo orden en $\mathcal{R}$ de las ecuaciones (26), entonces la condición $\sigma > 0$ no es tan beneficiosa como en el caso discutido anteriormente, puesto que en la igualdad que aparece en vez de la expresión (27) es de tercer orden en las variables $\mathcal{R}$ y entonces se tiene la posibilidad de tener términos individuales negativos -- sin que violen el carácter no-negativo de σ .

Tomando en cuenta esta posibilidad y escribiendo σ conteniendo términos de tercer orden en las variables $\mathcal{R}$ e

igualando la expresión resultante con la ecuación (24) conduce a las expresiones buscadas de las derivadas temporales de $\vec{J}$, $\dot{\vec{J}}$ y $\vec{J}_q$ respectivamente

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{\pi}{\alpha_{00}} \left(\mu_{01} \vec{J} + \frac{1}{\pi} \text{div} \vec{u} - \beta_{01} \text{div} \vec{J}_q + \mu_{02} J^2 + \right. \\ \left. + \mu_{03} \vec{J}_q \cdot \vec{J}_q + \mu_{04} \dot{\vec{J}} \cdot \dot{\vec{J}} \right)$$

(28)

$$\frac{d\vec{J}_q}{dt} = \frac{\pi}{\alpha_{10}} \left(\mu_{10} \vec{J}_q + \frac{1}{\pi^2} \text{grad} \pi - \beta_{01} \text{grad} J + \frac{3}{2} \beta_{10} \text{div} \dot{\vec{J}} + \right. \\ \left. + \mu_{11} J \vec{J}_q + \mu_{12} \dot{\vec{J}} \cdot \vec{J}_q \right)$$

$$\frac{d\dot{\vec{J}}}{dt} = \frac{\pi}{\alpha_{21}} \left[\mu_{21} \dot{\vec{J}} + \frac{1}{\pi} (\text{grad} \vec{u})^s - \frac{3}{2} \beta_{10} (\text{grad} \vec{J}_q)^s + \right. \\ \left. + \mu_{22} (\dot{\vec{J}} \cdot \dot{\vec{J}})^s + \mu_{23} (\vec{J}_q \vec{J}_q)^s + \mu_{24} J \dot{\vec{J}} \right]$$

Las ecuaciones (28) son precisamente del tipo Maxwell-Cattaneo. Por ejemplo si en el conjunto de ecuaciones (28) se toma la aproximación lineal más simple, las ecuaciones constitutivas generalizadas que describen la evolución de los flujos disipativos se reducen a las ecuaciones llamadas de Maxwell-Cattaneo o ecuaciones de relajación,

$$\dot{\vec{J}}_q = -\tau^{-1} (\vec{J}_q + \lambda \nabla T) \quad (29)$$

$$\dot{J} = -\tau_0^{-1} (J + \zeta \nabla \cdot \vec{u}) \quad (30)$$

$$\dot{\vec{J}} = -\tau_z^{-1} [\vec{J} + 2\mu (Grad \vec{u})^s] \quad (31)$$

Aquí las τ 's son los tiempos de relajación de los respectivos flujos. Las ecuaciones de Maxwell-Cattaneo se reducen a las ecuaciones clásicas de Newton-Fourier, en el límite estacionario. Es decir

$$\vec{J}_q = -\kappa T^{-2} \nabla T \quad (32)$$

$$J = -\eta_v T^{-1} \nabla \cdot \vec{u} \quad (33)$$

$$\vec{J} = -\eta T^{-1} (Grad \vec{u})^s \quad (34)$$

Donde los coeficientes κ , η_v y η son generalmente funciones de la densidad y de la temperatura, y hay relaciones con la conductividad térmica λ , la viscosidad volumé-

trica ξ y la viscosidad cortante μ respectivamente a --
través de

$$K = \lambda T^2$$

$$\eta_v = \xi T$$

$$\eta = 2\mu T$$

La segunda Ley de la Termodinámica impone que la producción de la entropía es positiva definida de ahí que $K > 0$, $\eta_v > 0$ y $\eta > 0$.

Además el conjunto de ecuaciones (3), (4), (5) y (28) de termina la evolución en el tiempo de todas las variables que subtienden al espacio $\mathcal{E}$.

REFERENCIAS

- 1.- L. S. García-Colín, "Some Recent Ideas in Non-Linear -- Irreversible Thermodynamycs". Proceedings of the first Escuela Mexicana de Física Estadística S.M.F. (1981). 1-25 (1981).
- 2.- D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon. "A Dynamical Interpretation of Second-Order Constitutive Equations of Hydrodynamics", J. non-equilibrium Thermodyn., 4, 349-62, (1979).
- 3.- S. R. de Groot and P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics, (North-Holland Publishing Company 1969).

III. FUNDAMENTACION CINETICA

i) Método de H. Grad

Alrededor de un período de casi treinta años (1915-1945) la principal preocupación en Teoría Cinética fué el cálculo de los coeficientes de transporte para diferentes potenciales intermoleculares siguiendo los métodos de S. Chapman y de D. Enskog.

El problema básico de resolver directamente la ecuación de L. Boltzmann para la función f , más bien que de determinar los coeficientes de transporte no parece interesante durante este período. También se dejaron sin contestar preguntas que pertenecen a las propiedades de soluciones normales a la ecuación de L. Boltzmann, ya que existen regímenes donde la solución normal a la ecuación de L. Boltzmann no pueda esperarse que sea válida, v. gr., el choque fuerte de una onda o una capa límite, también falla en la descripción convencional de un termo-fluido.

El primero que atacó estos problemas fué J. C. Maxwell⁽¹⁾ y anticipó los trabajos de S. Chapman y de D. Enskog. En dicho trabajo J. C. Maxwell, para resolver la ecuación de L. Boltzmann hace un fuerte uso de las propiedades de las moléculas que hoy son denominadas Maxwellianas y por consiguiente carece de la generalidad suficiente para una teoría satisfactoria.

No fué hasta (1949) en que dos métodos diferentes fueron publicados para resolver la ecuación de L. Boltzman; uno de ellos fué esencialmente una simplificación de cálculo del procedimiento de Chapman-Enskog, propuesto --

por el físico Japonés T. Kihara, y el otro método fué el del matemático Americano Harold Grad, que en lo que sigue trataremos de elucidar ya que es muy importante puesto -- que propone una teoría general de soluciones no-normales a la ecuación de L. Boltzmann. El trabajo de H. Grad -- abrió una nueva era en la teoría cinética, concerniente -- con la solución explícita a la ecuación de L. Boltzmann -- para problemas de flujo específico.

El método de H. Grad^(2,3) es muy simple en concepción pero ingenuamente complicado en el trabajo de prestar atención es su detalle. Dicho método está basado en el desarrollo de la función f en un conjunto de tensores cartesianos n-dimensionales que son equivalentes a los llamados polinomios de N. J. Sonine.

Los tensores polinomialales de Hermite en n-dimensiones desarrollados por H. Grad⁽⁴⁾ son generalizaciones de los polinomios de Hermite ordinarios. Los primeros polinomios son,

$$\mathcal{H}^{(0)} = 1$$

$$\mathcal{H}_i^{(1)} = v_i$$

$$\mathcal{H}_{ij}^{(2)} = v_i v_j - \delta_{ij} \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{ijk}^{(3)} = v_i v_j v_k - (v_i \delta_{jk} + v_j \delta_{ik} + v_k \delta_{ij})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ijkl}^{(4)} = & v_i v_j v_k v_l - (v_i v_j \delta_{kl} + v_i v_k \delta_{jl} + v_i v_l \delta_{jk} + \\ & + v_j v_k \delta_{il} + v_j v_l \delta_{ik} + v_k v_l \delta_{ij} + \\ & + (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})) \end{aligned}$$

cada componente del tensor $\mathcal{H}_i^{(n)}$ es un producto de tres polinomios de Hermite ordinarios, con un grado total igual a n . Para una n dada todos los polinomios $\mathcal{H}_i^{(n)}$ son independientes y ortogonales excepto en el caso trivial - de permutación de los subíndices. Específicamente cualquier componente de $\mathcal{H}_i^{(m)}$ a menos que $n=m$.

Si se toma en cuenta a la distribución Maxwelliana

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{(2\pi RT)^{3/2}} e^{-\frac{C^2}{2RT}} \quad (2)$$

donde $\vec{C}(\vec{v}, \vec{r}, t) = \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$.

Antes de desarrollar a f es conveniente introducir la velocidad adimensional

$$\vec{v} = \frac{\vec{C}}{\sqrt{RT}} \quad (3)$$

y la función de distribución adimensional

$$g = \frac{(RT)^{3/2}}{\rho} f \quad (4)$$

Las definiciones de ρ , $\vec{u}$ y T implican las siguientes condiciones sobre g

$$\left. \begin{aligned} \int g d\vec{v} &= 1 \\ \int \vec{v} g d\vec{v} &= 0 \\ \int v^2 g d\vec{v} &= 3 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

La función Maxwelliana $g^{(0)}$ está dada por

$$g^{(0)} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-v^2/2} \quad (6)$$

y desarrollando g en polinomios de Hermite,

$$g(\vec{v}, \vec{v}, t) = g^{(0)}(\vec{v}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_i^{(n)}(\vec{v}, t) \mathcal{H}_i^{(n)}(\vec{v}). \quad (7)$$

Para f se tiene que

$$f = f^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_i^{(n)} \mathcal{H}_i^{(n)} \quad (8)$$

Los coeficientes $a_i^{(n)}$ son también tensores de orden n .

La fórmula de inversión para los coeficientes $a_i^{(n)}$ es,

$$a_i^{(n)} = \int q \mathcal{H}_i^{(n)} d\vec{v} = \frac{1}{\rho} \int f \mathcal{H}_i^{(n)} d\vec{v} \quad (9)$$

Los primeros coeficientes $a_i^{(n)}$ expresados en términos de los momentos elementales son;

$$a^{(0)} = 1$$

$$a_{\lambda}^{(1)} = 0$$

$$a_{ij}^{(2)} = -\frac{p_{ij}}{p} \quad (10)$$

$$a_{ijk}^{(3)} = \frac{\mathcal{S}_{ijk}}{p \sqrt{RT}}$$

$$a_{ijkl}^{(4)} = \frac{Q_{ijkl}}{pRT} - \frac{1}{p} (p_{ij} \delta_{kl} + p_{ik} \delta_{jl} + p_{il} \delta_{jk} + p_{jk} \delta_{il} + p_{jl} \delta_{ik} + p_{kl} \delta_{ij}) - (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

Estos son combinaciones de momentos que desaparecen (excepto para $a^{(0)}$) cuando f es Maxwelliana.

Por contracción de $a^{(3)}$, se tiene que

$$a_j^{(3)} = a_{i r r}^{(3)} = \frac{z q_i}{p \sqrt{RT}} \quad (11)$$

Luego se puede observar que los primeros coeficientes de Hermite no triviales son formas adimensionales del tensor de los esfuerzos p_{ij} y del flujo de calor q_i .

Si ahora se substituye (8) en la ecuación de Boltzmann y se igualan los coeficientes de $\mathcal{H}_i^{(n)}$, el resultado es - una secuencia infinita de ecuaciones diferenciales en los coeficientes $a_i^{(n)}$. Como un ejemplo se puede escribir la ecuación para $a_i^{(2)}$ de la manera siguiente,

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{ij}^{(2)}}{\partial t} + u_r \frac{\partial a_{ij}^{(2)}}{\partial x_r} + a_{i r}^{(2)} \frac{\partial u_j}{\partial x_r} + a_{r j}^{(2)} \frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \\ + (a_{ij}^{(2)} + \delta_{ij}) \frac{1}{RT} \frac{dRT}{dt} + \end{aligned}$$

$$+ \sqrt{RT} \frac{\partial a_{ij}^{(3)}}{\partial \chi_r} + \frac{\sqrt{RT}}{\rho} a_{ij}^{(3)} \frac{\partial \rho}{\partial \chi_r} +$$

$$+ \frac{3}{2RT} a_{ij}^{(3)} \frac{\partial RT}{\partial \chi_r} + \frac{\partial u_i}{\partial \chi_j} + \frac{\partial u_j}{\partial \chi_i} = J_{ij}^{(2)}$$

(12)

La ecuación en la que $\frac{\partial a_i^{(n)}}{\partial t}$ ocurre contiene una contribución del término de colisiones el cual está dado por

$$\bar{J}_i^{(n)} = \frac{\rho}{2} \sum_{r,s=0}^{\infty} \beta_{ijk}^{(nrs)} a_j^{(r)} a_k^{(s)} \quad (13)$$

$$i = (i_1, \dots, i_n), \quad j = (j_1, \dots, j_n), \quad k = (k_1, \dots, k_n)$$

Los coeficientes $\beta^{(nrs)}$ están dados por,

$$\beta_{ijk}^{(nrs)} = \frac{1}{r! s!} \int \frac{1}{m} B(\theta, V) g^{(r)}(\vec{V}) g^{(s)}(\vec{V}_1) \mathcal{H}_i^{(n)}(\vec{V}) \times$$

$$\times [\mathcal{H}_j^{(r)}(\vec{V}) \mathcal{H}_k^{(s)}(\vec{V}_1)] d\theta d\epsilon d\vec{V} d\vec{V}_1. \quad (14)$$

donde $[\varphi] = \varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1$

Estas expresiones se obtienen por una simple aplica-

ción de relaciones de simetría. En general $J^{(n)}$ es una -
 suma infinita cuadrática de coeficientes de Hermite. Los
 coeficientes β son funciones de la temperatura porque -
 $B(\theta, V) = B(\theta, |\vec{V}_1 - \vec{V}| \sqrt{RT})$.

Por ejemplo si suponemos que deseamos mantener térmi-
 nos de tercer orden entonces un estado está definido espe-
 cificando $a_{ij}^{(2)}(\vec{r})$ y $a_{ijk}^{(3)}(\vec{r})$ así como también
 $\rho(\vec{r})$, $u_i(\vec{r})$ y $T(\vec{r})$. La variación en el tiempo -
 de estas variables de estado está gobernado por un conjun-
 to de veinte ecuaciones diferenciales (y se puede reducir
 en problemas con simetría). O se puede decidir mantener -
 únicamente la parte de tercer orden llamada $a_i^{(3)}$ y en -
 este caso se prefiere describir las trece variables de es-
 tado en términos de los momentos dimensionales p_{ij} y q_i
 junto con ρ , u_i y T . Entonces en esta aproximación
 tiene la siguiente forma.

$$f = f^{(0)} \left\{ 1 + \frac{p_{ij}}{2\rho RT} c_i c_j - \frac{q_i}{\rho RT} c_i \left(1 - \frac{c^2}{5RT} \right) \right\} \quad (15)$$

y las ecuaciones para p_{ij} y q_i son,

$$\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_r} (u_r p_{ij}) + \frac{2}{5} \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \right) +$$

(16)

$$+ p_{ir} \frac{\partial u_j}{\partial x_r} + p_{jr} \frac{\partial u_i}{\partial x_r} - \frac{2}{3} \delta_{ij} p_{rs} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} +$$

$$\begin{aligned}
& + p \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right) + \beta p p_{ij} = 0. \\
& \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_r} (u_r q_i) + \frac{7}{5} q_r \frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \frac{2}{5} q_r \frac{\partial u_r}{\partial x_i} + \\
& + \frac{2}{5} q_i \frac{\partial u_r}{\partial x_r} + R T \frac{\partial p_{ir}}{\partial x_r} + \frac{7}{2} p_{ir} \frac{\partial R T}{\partial x_r} - (17). \\
& - \frac{p_{ir}}{\rho} \frac{\partial \rho_{rs}}{\partial x_s} + \frac{5}{2} p \frac{\partial R T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \beta p q_i = 0.
\end{aligned}$$

y el parámetro β está dado por

$$\beta(RT) = \frac{2}{5} \sqrt{2\pi} \int_0^\infty x^6 e^{-\frac{1}{2}x^2} \left\{ \int_m^1 B(\theta, x \sqrt{2RT}) \sin^2 \theta \cos^3 \theta d\theta \right\} dx \quad (18)$$

Ahora la idea es aplicar a la ecuación en momentos el método de obtención normal de Chapman-Enskog.

Los desarrollos de f y de $\frac{\partial f}{\partial t}$ pueden ser fácilmente trasladados en desarrollos para varios momentos de f . La solución para $f^{(1)}$ en términos de $\dot{f}^{(0)}$ $[2J(f^{(0)}, f^{(1)}) = f^{(1)}]$ es equivalente a escribir $p_{ij}^{(1)}$ y $q_i^{(1)}$ sobre

el lado derecho de (16) y (17) mientras se reemplazan todas las cantidades del lado izquierdo por sus valores locales Maxwellianos y se obtiene que,

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \beta \rho p_{ij}^{(1)} = 0. \quad (19)$$

$$\frac{5}{2} \rho \frac{\partial RT}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \beta \rho q_i^{(1)} = 0. \quad (20)$$

Y estas son las ecuaciones constitutivas de Navier-Stokes, en las que se identifican los coeficientes de viscosidad y conductividad de la manera siguiente

$$\mu(RT) = \frac{\rho}{\beta \rho} = \frac{RT}{\beta(RT)}. \quad (21)$$

$$\lambda(RT) = \frac{15}{4} \frac{\rho R}{\beta \rho} = \frac{15}{4} R \mu \quad (22)$$

$$\therefore \lambda(RT) = -\frac{5}{2} C_v \mu.$$

Las soluciones normales de mayor orden son también fáciles de verificar e interpretar en términos de las ecuaciones de momentos para el caso de moléculas Maxwellianas. En el lado derecho se tiene $p_{ij}^{(2)}, p_{ij}^{(3)} \dots$ y $q_i^{(2)}, q_i^{(3)} \dots$ y en el lado izquierdo se substituyen los resultados previos del orden deseado de p_{ij} y q_i en términos de las derivadas espaciales, pero es ligeramente más complicado para los términos $\frac{\partial p_{ij}}{\partial t}$ y $\frac{\partial q_i}{\partial t}$. Esto quiere decir que es un proceso de iteración en el que se resuelve para el lado derecho en términos del lado izquierdo. Es fácil ve-

rificar que para el regimen de Burnett es decir el cálculo de $p_i^{(2)}$ y $q_i^{(2)}$ están contenidos dentro de las ecuaciones de aproximación de los trece momentos.

Si ahora se escribe la generalización de

$$\frac{da^{(n)}}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x_i} q_i^{(n)} + \frac{n}{2RT} \frac{dRT}{dt} a^{(n)} + \dots + = J^{(n)} \quad (23)$$

y tomamos el caso de moléculas Maxwellianas las β 's son números independientes de la temperatura. Puesto que $B(b, v)$ también son independientes de la velocidad $\vec{v}$, debido a las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Hermite. Entonces las β 's deberán desaparecer a menos de - que $n = \gamma + S$, así que en este caso $J^{(n)}$ contiene una suma cuadrática finita de coeficientes de orden que no excede a n . Sin embargo para potenciales de interpartículas $J^{(n)}$ incluye todos los coeficientes $a^{(k)}$, $k = 1, 2, 3, \dots, n, n+1, \dots$.

Existen dos problemas distintos que aparecen al resolver las ecuaciones para $a^{(n)}$. Primero el lado izquierdo de este conjunto de ecuaciones siempre contiene un término con $a^{(n+1)}$ y segundo para moléculas no-Maxwellianas el lado derecho $J^{(n)}$ contiene todas las $a^{(k)}$. Esto implicó un procedimiento para cerrar estas ecuaciones a saber el desarrollo para f se trunca después de un número dado de términos, y se conservan n -términos en el desarrollo, las $J^{(n)}$ para $\gamma = n$, $S = n$ y no aparecen términos de orden superior para este término. Para moléculas Maxwellianas esta truncación es innecesaria debido a las propiedades de ortogonalidad de $\mathcal{H}^{(n)}$. Luego para completar la cerradura de las ecuaciones se quitan los térmi-

nos $a^{(n+1)}$ que aparecen del lado izquierdo de $a^{(n)}$, (23). Entonces para una n -dada se tiene un conjunto cerrado de ecuaciones para $a^{(k)}$, $k = 0, 1, 2, \dots, n$.

También de (15) se observa explícitamente la dependencia de f sobre sus momentos $\rho, \vec{u}, T, b_{ij}, Q_{ijk}$ en contradicción a la forma de Chapman-Enskog en la que f depende únicamente de $\rho, \vec{u}, T$.

Si en el momento Q_{ijk} se tiene interés en la parte que se refiere al flujo de calor ($q_i = \frac{Q_{i22}}{2}$), entonces en esta representación f depende de 13-cantidades $\rho, \vec{u}, T, q_i, b_{ij}$; luego el flujo de calor y el tensor de los esfuerzos aparecen como variables independientes. En conclusión este método describe al fenómeno un poco más general que el método convencional de Chapman-Enskog, en donde el flujo de calor y el tensor de los esfuerzos se expresan como gradientes de la temperatura o campo de velocidad respectivamente pero no ambos.

REFERENCIAS

- 1.- S. G. Brush. "Kinetic Theory". Vol., 2 Irreversible Processes. Pergamon Press (1966).
- 2.- H. Grad. "On the Kinetic Theory of Rarefied gases". Commun. Pure Appl. Maths., 2, 331-407 (1949).
- 3.- H. Grad. "Principles of the Kinetic Theory of Gases". Encyclopedia of Physics. Vol. XII Springer-Verlag pp 205-94 (1958).
- 4.- H. Grad. "Note on N-dimensional Hermite polynomials". Commun. Pure Appl., Maths. 2, 325 (1949).

(iii) UNA DEDUCCION CINETICA DE LOS POSTULADOS DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA⁽¹⁾ (TIE).

Esta sección está dedicada a una deducción de los postulados de la (TIE) discutidas en el capítulo II, usando como modelo a un gas monoatómico cuyos átomos interaccionan entre sí a través de un potencial $\Phi(r) \sim r^{-5}$ es decir se comportan como moléculas de Maxwell.

La deducción está basada en una aplicación directa del método de los trece momentos de Grad presentado en la sección (i) para resolver la ecuación de Boltzmann. Recordemos que en estas condiciones la función de distribución está dada por:

$$f = f^{(0)} \left[1 + \frac{\vec{J}_{\alpha\beta}}{2pRT} C_\alpha C_\beta - \frac{J_\alpha C_\alpha}{2pRT} \left(1 - \frac{C^2}{5RT} \right) \right] \quad (1)$$

donde $\vec{C} = \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$ es la velocidad térmica, p , es la presión local y R la constante del gas. La temperatura T está definida como en tratamiento de Chapman-Enskog a través de

$$\left\{ \begin{array}{l} p \\ \vec{u} \\ \epsilon \end{array} \right\} = \int f^{(0)} \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ m \vec{u} \\ \frac{1}{2} m C^2 \end{array} \right\} d\vec{C} \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{3}{2} RT, \quad p = \rho RT.$$

Recordando que la ecuación de Boltzmann conduce a $\rho \dot{\vec{s}} + \text{div} \vec{J}_s = 0$, si se toma en cuenta que

$$p_s = -k \int f(\ln f - 1) d\vec{C}$$

$$\vec{J}_s = -k \int \vec{C} f(\ln f - 1) d\vec{C} \quad (3)$$

$$\therefore \sigma = -k \int J(f f) \ln f d\vec{C}$$

y si ahora se substituye (1) en (3) y se evalúan las integrales se encuentra que, la producción de entropía por unidad de masa es,

$$T ds = T ds^{(a)} + \frac{1}{6RT^2} \dot{J} : \dot{J} + \frac{4}{5} \frac{1}{(\rho RT)^2} \vec{J}_q \cdot \dot{J}_q \quad (4)$$

donde $ds^{(a)}$ es la diferencial de entropía para el gas ideal monoatómico. La cual tiene la forma de la expresión del capítulo II.

Luego la expresión (4) es un caso particular de la Pfaffiana generalizada por la TIE en el espacio $\mathcal{E}$ compuesta de la suma de dos pfaffiana; una en el espacio $\mathcal{E}$ y la otra en el espacio $\mathcal{R}$. Se observa que comparando (4) con (19), del capítulo II se obtiene que,

$$\alpha_{10} = \frac{4}{5\rho(RT)^2} \quad (5)$$

Ahora para el flujo de entropía $\vec{J}_s$ se tiene que

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_q}{T} - \frac{4}{5} \frac{\vec{J}_q \cdot \dot{J}}{\rho RT} \quad (6)$$

el cual tiene la forma de la expresión (23) del capítulo II con

$$\beta_{11} = -\frac{4}{5pRT} \quad (7)$$

Finalmente la producción de entropía tiene la siguiente forma

$$\sigma = \mu_{10} \vec{J}_q \cdot \vec{J}_q + \mu_{20} \vec{J} : \vec{J} \quad (8)$$

donde

$$\mu_{10} = \frac{1}{(pRT)^2} \iint d\vec{c} d\vec{c}' B(\Omega) d\Omega g \vec{c} \cdot \left(\frac{\vec{c}^2}{5RT} - 1 \right) [\vec{c}, \vec{c}'] \quad (9)$$

y una expresión similar para μ_{20} en el que $[\vec{c}, \vec{c}']$ es substituída por $[\vec{c}\vec{c}, \vec{c}'\vec{c}']$ y el término $\vec{c}$ en el integrando es también $\vec{c}\vec{c} \cdot B(\Omega) d\Omega$ es diferencial de la sección transversal dispersada y

$$[A, B] = A(\vec{c}') + A(\vec{c}'_1) - A(\vec{c}) - A(\vec{c}_1) \quad (10)$$

siendo $\vec{c}$ y $\vec{c}_1$ antes de la colisión y $\vec{c}'$ y $\vec{c}'_1$ las velocidades después de la colisión.

Así el método de H. Grad para resolver la ecuación de L. Boltzmann y en esencia la introducción de las variables $\mathcal{R}$ en la descripción del estado del gas conducen a una explicación cinética para los postulados básicos de la TIE.

Los tiempos de relajación son pequeños en el método de Grad para gases de acuerdo con las predicciones de Maxwell, v.gr.; en el cloro cuyas propiedades son predichas por el modelo de Maxwell de esferas blandas y tomando el valor experimental de la viscosidad a temperatura ambiente que es $1218 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ para evaluar $(2m/K)^{1/2}$ se encuentra que θ , η y θ_η son del orden 10^{-10} seg . Surge una pregunta. ¿Cuál es entonces el uso de un modelo de gas diluido cuya descripción microscópica de una teoría por lo menos para tal sistema conduce a estas consideraciones?.

La respuesta a esta pregunta es paralela a la misma -- que puede ser planteada por la TIL, en efecto el único modelo microscópico a nivel de teoría cinética a partir del cual se es capaz de extraer las hipótesis básicas de la TIL es el gas diluido y las mezclas de gas diluidas usando por lo menos versiones ligeramente modificadas de la ecuación de Boltzmann. Pero la TIL es aplicable a una clase mucho más extensa de sistemas y su validéz reposa principalmente en concordancia entre la teoría y el experimento.

Aquí se tiene una situación semejante aunque no se -- puede pregonar sobre la validéz absoluta de la TIE ya que esta puede ser explicada a partir de la ecuación Boltzmann, y el resultado debe de dar alguna seguridad sobre sus postulados. Ahora queda buscar sistemas de naturaleza apropiada cuyo comportamiento requiera que de introducción de variables no-conservadas adicionales y de encontrar si la ecuación fenomenológica y su predicción se encuentra dentro de la estructura de la TIE. Siguiendo la sugerencia de Maxwell dichos sistemas deberán de tener variables de estado con tiempos de relajación no despreciable tal como los sólidos viscoelásticos, fluídos reológicos, etc.

Quedando pendiente encontrar si la TIE es una estructura para predecir y describir su comportamiento.

REFERENCIAS

- 1.- L. S. García-Colín y G.J. Fuentes-Martínez "A Kinetic Derivation of Extended Irreversible Thermodynamics". J. Statistical Phys. 29, 387-96 (1982).
- 2.- D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon, "A Dynamical Interpretations of Second-Order Constitutive Equations of Hydrodynamics" J. non-equilibrium Thermodyn. 4, 349-62 (1979).

IV. CRITICA AL TRABAJO DE V.I. ROLDUGIN SOBRE "EL METODO DE CHAPMAN-ENSKOG Y TERMODINAMICA FUERA DEL EQUILIBRIO"

Recientemente V. I. Roldugin⁽¹⁾ publicó un trabajo en el que se trata de demostrar que el procedimiento de Chapman-Enskog es consistente con los principios de la termodinámica fuera-del equilibrio. Según este autor, se supone un flujo de gas-simple que está variando lentamente en el espacio y en el tiempo. La función de distribución de velocidad $f(\vec{r}, \vec{v})$ de las moléculas en este caso puede representarse por

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}) \quad (1)$$

donde $f^{(0)}$ es una función de distribución local Maxwelliana, cuyos parámetros dependen de las coordenadas y del tiempo y los términos de $f^{(n)}$ en la serie (1) se encuentran de la serie de ecuaciones integrales

$$\sum_{k=0}^{n-1} D^{(k)} f^{(n-k-1)} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(n-1)}}{\partial \vec{r}} = I(f^{(n)}) \quad (2)$$

donde $\vec{v}$ es la velocidad de las moléculas $\vec{r}$ es el vector de las coordenadas espaciales $I(f^{(n)})$ es la integral de colisión linealizada $D^{(k)}$ son operadores cuya forma puede ser encontrada por métodos estándares⁽²⁾ por solución directa de la serie de ecuaciones (2).

La producción de entropía en el gas tiene la bien cono-

cida forma (los factores de normalización son omitidos).

$$\sigma_R \equiv \Delta S = \int f I(f) d\vec{v} \quad (3)$$

Si ahora se substituye la expresión (1) y usando (2) se obtiene la siguiente expresión para la producción de entropía.

$$\sigma_R = \Delta S = \sum_{n=1}^{\infty} \int f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}) \left[\sum_{k=0}^{n-1} D^{(k)} f^{(n-1-k)} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(n-1)}}{\partial \vec{r}} \right] d\vec{v} \quad (4)$$

donde el $\left[\right]$ en el esquema de Chapman-Enskog es una combinación bilineal de polinomios en la velocidad molecular y derivadas de diferentes órdenes en, la velocidad $\vec{u}$, densidad ρ y la temperatura T del gas con respecto a las coordenadas.

Esta combinación bilineal puede ser representada como un producto escalar del vector $\vec{P}^{(n)}$ compuesto de polinomios en las velocidades moleculares, y el vector $\vec{F}^{(n)}(\vec{u}, \rho, T)$ formado de derivadas de $\vec{u}, \rho, T$ $[\vec{P}^{(n)} \cdot \vec{F}^{(n)}(\vec{u}, \rho, T)]$.

Entonces la expresión para la producción de entropía se puede escribir como,

$$\sigma_R = \Delta S = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\langle f, \vec{P}^{(n)} \rangle \cdot \vec{F}^{(n)}(\vec{u}, \rho, T) \right) \quad (5)$$

donde $\langle f, \vec{P}^{(n)} \rangle = \int f \cdot \vec{P}^{(n)} d\vec{v}$ es un vector del -

mismo grado que $\vec{P}^{(n)}$, y sus elementos son integrales de velocidad del vector $\vec{P}^{(n)}$.

Luego la σ_R puede ser representada en la forma de - una suma de flujos y fuerzas

$$\begin{aligned} \langle f, \vec{P}^{(n)} \rangle &= \text{flujos} \\ \vec{F}^{(n)}(\vec{u}, p, T) &= \text{fuerzas.} \end{aligned}$$

De acuerdo con los principios generales de la termodinámica fuera del equilibrio y de (5) se puede escribir las - ecuaciones fenomenológicas

$$\vec{J}^{(n)} = \langle f, \vec{P}^{(n)} \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} L^{(n,k)} \vec{F}^{(k)}(\vec{u}, p, T) \quad (6)$$

Este conjunto de ecuaciones incluye como casos espe--ciales las leyes de Newton y Fourier, para el tensor de es fuerzo-viscoso y el flujo de calor. Cuando se considera - en el método de Chapman-Enskog la aproximación a segundo - orden entonces aparecen las componentes de Burnett para el flujo de calor y los esfuerzos-viscosos.

En este caso la estructura de estas componentes pue--den ser determinadas sin encontrar la función de distribu--ción $f^{(2)}$, luego sólo se necesita conocer el lado izquier--do de la expresión (2).

A continuación mostraremos que este procedimiento es incorrecto y por lo tanto las afirmaciones del autor no es--tan fundamentadas.

Escribamos la expresión (3) para la producción de entropía de la siguiente manera,

$$\sigma_R = \int \ln f J(ff) d\vec{v} \quad (7)$$

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots = f^{(0)} \left(1 + \frac{f^{(1)}}{f^{(0)}} + \frac{f^{(2)}}{f^{(0)}} + \dots \right)$$

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

$$\ln f = \ln f^{(0)} + \ln(1 + X)$$

$$\text{donde } X \equiv \frac{f^{(1)}}{f^{(0)}} + \frac{f^{(2)}}{f^{(0)}} + \dots$$

entonces,

$$\ln f = \ln f^{(0)} + X - \frac{1}{2} X^2 + \dots$$

luego

$$\sigma_R = \int \ln f^{(0)} J(ff) d\vec{v} + \int \left(\frac{f^{(1)}}{f^{(0)}} + \frac{f^{(2)}}{f^{(0)}} + \dots \right) J(ff) d\vec{v} + \dots \quad (8)$$

$$\sigma_R = \int \ln f^{(0)} J(ff) d\vec{v} + \int (\Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} + \dots) J(ff) d\vec{v} + \dots$$

donde

$$f^{(1)} = f^{(0)} \Phi^{(1)}, \quad f^{(2)} = f^{(0)} \Phi^{(2)}, \quad \dots$$

$$y \quad J(ff) = \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} \right) + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{v}} \right) + \dots$$

$$\begin{aligned}
\sigma_R = & \int n f^{(0)} \left[\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} \right) + \dots \right] d\vec{v} + \\
& + \int \Phi^{(1)} \left[\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} \right) + \dots \right] d\vec{v} + \quad (9) \\
& + \int \Phi^{(2)} \left[\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} \right) + \dots \right] d\vec{v} + \dots
\end{aligned}$$

Para el caso a primer-orden i.e. Navier-Stokes se tiene,

$$\sigma_R^{(1)} = \int \Phi^{(1)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} d\vec{v} + \int \Phi^{(1)} \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{v} \quad (10)$$

donde

$$\Phi^{(1)} = -\frac{1}{n} \frac{A}{T} \vec{c} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} - \frac{m}{n k T} \underline{\underline{c c}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \quad (11)$$

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2 k T} c^2} \quad (12)$$

se obtiene que,

$$\begin{aligned}
\sigma^{(1)} = & \frac{\gamma^{3/2}}{T^2} \left(\frac{5}{2} \int A c^2 e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} d\vec{c} - k \gamma \int A c^4 e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} d\vec{c} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) - \\
& - \frac{2}{3} \frac{m}{k^2 T^2} \gamma^{3/2} \int B c^4 e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} d\vec{c} \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) \quad (13)
\end{aligned}$$

que es la bien conocida producción de entropía para el régimen de Navier-Stokes⁽³⁾, donde $\gamma = \frac{m}{2kT}$ y $\alpha = \frac{m}{2kT}$

Para el siguiente régimen es decir para Burnett

$$\sigma_R^{(2)} = \int \Phi^{(1)} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} d\vec{c} + \int \Phi^{(1)} \vec{c} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \sigma_R^{(2)} = & C_1 \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + C_2 \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \left(\vec{u} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) + \\ & + C_3 \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) \left(\vec{u} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) + C_4 \left(\vec{u} \cdot \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \right) \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) + \\ & + C_5 \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{u} \right) + C_6 \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \right) \frac{\partial T}{\partial t} + {}^{(15)} C_7 \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right) \frac{\partial n}{\partial t} + \\ & + C_8 \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \frac{\partial T}{\partial t} + C_9 \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \left(\vec{u} \cdot \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \right) \end{aligned}$$

donde $C_1 \equiv \frac{m}{n k T^3} \gamma^{3/2} I_4 - \frac{\gamma^{3/2}}{n T^2} I_2$, $C_2 = -\frac{\gamma^{3/2}}{n T^3} I_4 - \frac{5}{2} \frac{\gamma^{3/2}}{n T^3} I_2 + \frac{\gamma^{3/2}}{2 n T^2} I_3$

$$C_3 = -\frac{\gamma^{3/2}}{n T} \left(\frac{m}{k T} \right)^2 I_8 + \frac{\gamma^{3/2}}{n} \left(\frac{m}{k T} \right)^2 I_7 - \frac{5}{3} \frac{\gamma^{3/2}}{n T} \left(\frac{m}{k T} \right)^2 I_9$$

$$C_4 = \frac{2}{3} \frac{\gamma^{3/2}}{n} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 I_5$$

$$C_5 = \frac{2}{9} \frac{\gamma^{3/2}}{n} \left(\frac{m}{kT} \right)^3 I_8$$

$$C_6 = -\frac{5}{2} \frac{\gamma^{3/2}}{n \tau^3} I_2 + \frac{\gamma^{3/2}}{2n \tau^2} I_3 + \frac{\gamma^{5/2}}{n \tau^3} I_4$$

$$C_7 = \frac{2}{3} \frac{\gamma^{3/2}}{n} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 I_5$$

$$C_8 = -\frac{5}{3} \frac{\gamma^{3/2}}{n \tau} \left(\frac{m}{kT} \right) I_6 + \frac{2}{3} \frac{\gamma^{3/2}}{n} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 I_7 + \frac{2}{3} \frac{\gamma^{5/2}}{n \tau} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 I_8$$

$$C_9 = \frac{1}{2} \frac{\gamma^{3/2}}{n \tau^2} I_1$$

$$I_1 = \int \left(\frac{\partial A^2}{\partial n} \right) e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_2 = \int A^2 C^2 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_3 = \int \left(\frac{\partial A^2}{\partial T} \right) C^2 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_4 = \int A^2 C^4 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_5 = \int B^2 \left(\frac{\partial B}{\partial n} \right) C^4 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_6 = \int B^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) C^4 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_7 = \int B \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) C^4 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_8 = \int B^2 C^6 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$I_9 = \int B^2 C^4 e^{-\alpha C^2} d\vec{C}$$

$$\gamma \equiv \frac{m}{2\pi kT} \quad \text{and} \quad \alpha \equiv \frac{m}{2\pi kT}$$

y al compararlo con el resultado fenomenológico de L. S. - García-Colín⁽⁴⁾ et.al., dicho cálculo coincide solamente - en términos lineales. Por consiguiente se puede decir que el método propuesto por I.V. Roldugin es inconsistente con los métodos conocidos de termodinámica fuera de equilibrio.

REFERENCIAS

- 1.- V.I. Roldugin, "The Chapman-Enskog method and non--equilibrium thermodynamics" Sov., Dokl., 27 (3), 244-45 (1982).
- 2.- S. Chapman and T.G.Cowling. "The mathematical theory of non-uniform gases". Third edition (1970).
- 3.- S.R. de Groot and P. Mazur. "Non-equilibrium thermodynamics" North-Holland Publishing Company (1969).
- 4.- L. S. García-Colín, J. A. Robles-Domínguez and G. J. Fuentes-Martínes. Physics Letters 84A, 169-171 (1981).

V. CONCLUSIONES

Se puede inferir de este trabajo que la fundamentación cinética de la termodinámica irreversible extendida TIE sigue siendo en general un problema a resolver. En efecto existen dificultades de identificación de algunos términos de (28) del capítulo II con respecto al método de H. Grad para potenciales diferentes de r^{-5} . Pero no obstante ambas teorías conducen a las ecuaciones de Burnett de la hidrodinámica, luego en alguna forma deben de ser equivalentes. Esto es un problema abierto.

También se requiere buscar sistemas de naturaleza -- apropiada cuyo comportamiento requiera de introducción de variables del conjunto $\mathcal{R}$ y de encontrar si la ecuación fenomenológica y su predicción se encuentra dentro de la estructura de la TIE. Siguiendo la sugerencia de J. C. Maxwell dichos sistemas deberán de tener variables de estado con tiempos de relajación no despreciables tal como los sólidos viscoelásticos, las reacciones químicas, etc.. Queda pues pendiente encontrar si la TIE es una estructura para predecir y describir su comportamiento.