

**LAS RELACIONES DE  
ONSAGER EN EL  
RÉGIMEN DE BURNETT**

TESIS QUE PRESENTA

**MAURICIO ROMERO BASTIDA**

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

**MAESTRO EN FÍSICA**

Junio de 1994

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Rosa Ma. Velasco Belmont el haber dirigido este trabajo de tesis, así como su paciencia y dedicación durante la realización del mismo.

Agradezco a mis padres, Guillermo y Lidia por todos los años de amor y apoyo desinteresado que me han dado.

Agradezco también al Dr. Antonio Aguilar Aguilar por haberme guiado en mis primeros pasos en el mundo de la investigación.

A mi novia Alejandra Márquez Sanchez le agradezco el haberme acompañado durante los años en los que realicé esta tesis, así como el haberme dado su amor y comprensión en los tiempos más difíciles.

A mi primo Jorge Alejandro Garay le agradezco el haberme dado la tranquilidad que necesitaba para poder realizar este trabajo.

También le agradezco a Jose Luis Escamilla Reyes su amistad durante mis años de estudiante de Licenciatura y de Maestría.

Finalmente, deseo agradecer al CONACyT su apoyo económico durante la realización de esta tesis.

## INDICE

<b>Introducción</b> . . . . .	1
<b>I. La Ecuación de Boltzmann</b> . . . . .	5
I.1 Deducción de la Ecuación de Boltzmann . . . . .	6
I.1.1 Ecuaciones de Transporte . . . . .	8
I.2 El Método de Solución de Chapman-Enskog . . . . .	10
I.2.1 La Aproximación de Primer Orden (Navier-Stokes) . . . . .	11
I.2.2 La Aproximación de Segundo Orden (Burnett) . . . . .	14
I.3 El Método de Grad . . . . .	16
I.3.1 Ecuaciones Constitutivas . . . . .	18
I.4 Operadores de Proyección . . . . .	20
I.4.1 Solución de la Ecuación Linealizada de Boltzmann . . . . .	21
I.4.2 Ecuaciones de Conservación . . . . .	22
I.4.3 La Solución Normal . . . . .	24
I.4.4 Ecuaciones Constitutivas . . . . .	26
I.5 Comparación Entre los Diferentes Métodos . . . . .	27
I.5.1 Comparación entre los Métodos de Chapman-Enskog y Grad . . . . .	28
I.5.2 Comparación entre los Métodos de Grad y de Proyectores . . . . .	30
<b>II. Violación de las Relaciones de Onsager</b> . . . . .	34
II.1 Las Relaciones de Reciprocidad de Onsager . . . . .	34
II.2 Violación de las Relaciones de Onsager . . . . .	37
II.3 Esquema de Hubmer y Titulaer . . . . .	40
II.3.1 Observaciones Preliminares . . . . .	40
II.3.2 Violación de las Relaciones de Onsager . . . . .	43
II.3.3 Restauración de la Validez de las Relaciones de Onsager . . . . .	46
II.4 Status del Problema hasta 1988 . . . . .	48
<b>III. Recuperación de la Simetría en las Relaciones de Onsager</b> . . . . .	50
III.1 Ampliación del Espacio de Variables . . . . .	51
III.2 Construcción de la Entropía para la Aproximación de Burnett . . . . .	53
III.3 Las Fuerzas Termodinámicas . . . . .	55
III.4 Las Relaciones de Onsager en el Espacio Ampliado de Variables . . . . .	58
<b>IV. Comparación con Otros Trabajos</b> . . . . .	61
IV.1 Análisis del Esquema de Hubmer y Titulaer . . . . .	62
IV.2 El Método de Proyectores en el Espacio Ampliado de Variables . . . . .	64
IV.2.1 El Nuevo Operador de Proyección . . . . .	65
IV.2.2 Solución a la Ecuación Linealizada de Boltzmann . . . . .	66
IV.2.3 Ecuaciones de Evolución . . . . .	68
<b>V. Conclusiones y Perspectivas</b> . . . . .	71
<b>VI. Bibliografía</b> . . . . .	73

## INTRODUCCION

La Teoría Cinética fue el primer intento exitoso, empezado a fines del siglo pasado, por deducir las propiedades macroscópicas de la materia a partir de sus características microscópicas. Para el caso de gases diluidos se parte de la ecuación de evolución para la función de distribución de las moléculas del gas y de ella se obtienen las ecuaciones de conservación para las cantidades que se conservan localmente, tales como las densidades de masa, de momento y de energía interna. Dentro del esquema de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) estas ecuaciones de evolución temporal son las ecuaciones locales de conservación. Una característica importante de ellas es que no son lineales en las variables de estado debido al término  $\mathbf{u} \cdot \nabla$  que aparece en las derivadas temporales  $\frac{D}{Dt}$ . Otro punto importante es que estas ecuaciones deben complementarse con un conjunto de ecuaciones constitutivas que nos den a los flujos termodinámicos en términos de las variables de estado[1]. Al linealizar las ecuaciones de conservación alrededor del equilibrio local o global éstas quedan expresadas de una forma en la que pueden describir a una gran cantidad de fenómenos que ocurren en los fluidos[2].

Las expresiones para las ecuaciones constitutivas pueden obtenerse, incluso a nivel de Burnett, a partir de argumentos fenomenológicos[3,4,5]; sin embargo, no nos detendremos en estas deducciones, puesto que nuestra metodología en este trabajo estará basada en la Teoría Cinética. Las ecuaciones constitutivas relevantes expresan al flujo de calor y al tensor viscoso en función de potencias de los gradientes espaciales y derivadas temporales de las variables de estado. Sustituyendo a las ecuaciones constitutivas hasta cierto orden de aproximación en las ecuaciones de conservación resulta en distintos conjuntos de ecuaciones hidrodinámicas. A orden cero tenemos las ecuaciones de Euler para un fluido ideal; a primer orden, las de Navier-Stokes; a segundo orden, las ecuaciones de Burnett. Estas ecuaciones fueron obtenidas por primera vez en forma completa por D. Burnett en 1935 a partir de la solución de Chapman-Enskog a la ecuación de Boltzmann[6]. Aunque no explícitamente deducidas, las ecuaciones de Burnett pueden obtenerse a partir del desarrollo en 13 momentos de la ecuación de Boltzmann propuesta por Grad[7,8] en 1949. Posteriormente, en 1970, Ernst[9] encontró una nueva forma de obtener las expresiones lineales para las ecuaciones constitutivas hasta la aproximación de Burnett usando el método de proyectores de Zwanzig. Sin embargo, no fue sino hasta 1974 cuando McLennan[10] encontró que las ecuaciones de Burnett no satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager, que son uno de los resultados más importantes de la TIL. Poco se ha hecho por remediar esta situación, muy probablemente debido a que las ecuaciones de Burnett sólo se han aplicado al estudio de la dinámica de gases enrarecidos, además de que algunos autores cuestionan incluso su validez matemática[11].

Consideramos que no es satisfactorio este estado de cosas por varias razones. La primera es de orden práctico y tiene que ver con el hecho de que las correcciones dadas por los términos de Burnett no son del todo despreciables para varios fenómenos de interés. Por ejemplo, en el estudio de la velocidad de propagación de ondas sonoras de alta frecuencia en gases enrarecidos se encuentra que la corrección a la expresión para la velocidad del sonido dada por los términos de Burnett es del 20%, por lo que la aproximación hasta el orden dado por las ecuaciones de Navier-Stokes no puede considerarse como correcta. De igual forma, para una onda de choque unidimensional se encuentra que la velocidad de la misma

cambia significativamente al añadir términos de Burnett, aún para números de Mach bajos ( $\sim 1$ )[12]. Hay que mencionar, sin embargo, que una confirmación experimental de estos fenómenos está virtualmente ausente.

La principal dificultad de los fenómenos descritos en el párrafo anterior radica en que los flujos de calor y de momento en el régimen de Burnett tienen la misma dirección que los flujos hidrodinámicos, lo cual hace muy difícil su medición experimental. Pero si a un gas poliatómico enrarecido se le aplica un campo magnético, se inducen componentes en los términos de los flujos correspondientes al régimen de Burnett que no están en la dirección de los flujos hidrodinámicos, por lo que se pueden medir experimentalmente. Ejemplos de estos fenómenos son el flujo de calor y el flujo de difusión viscomagnético, la torca termomagnética (efecto Scott) y otros[13].

Los efectos producidos por la inclusión de términos de Burnett, en ciertas circunstancias, pueden dar lugar a resultados sorprendentes. Por ejemplo, si se introduce un cuerpo calentado uniformemente a una temperatura mayor que la del fluido en el cual se introduce, entonces aparecen términos en el tensor de esfuerzos que corresponden al régimen de Burnett. Si la diferencia de temperaturas entre el fluido y el cuerpo es considerable (digamos, 10 veces), entonces el arrastre sobre el cuerpo se vuelve negativo[14].

Recientemente también han habido trabajos teóricos y computacionales que estudian fenómenos en el régimen de Burnett. Dentro de los primeros cabe mencionar el cálculo de coeficientes de transporte para mezclas binarias usando términos de Burnett. Para el caso de mezclas en las que una de las especies es más masiva que la otra, las correcciones correspondientes al régimen de Burnett no son despreciables[15]. Los estudios computacionales también refuerzan la suposición de que las contribuciones del régimen de Burnett no son despreciables en situaciones donde se creía lo contrario. Simulaciones recientes que usan dinámica molecular[16] han mostrado que la inclusión de términos correspondientes al régimen de Burnett en las ecuaciones hidrodinámicas mejora los resultados obtenidos para los perfiles del flujo de calor y de momento al comparar con resultados obtenidos con simulaciones de Monte-Carlo para gases de esferas duras.

La otra razón, ésta de carácter más fundamental, para estudiar este problema es que las relaciones de Onsager juegan un papel muy importante en el esquema general de la TIL. Sería muy extraño que de un caso particular resultara la violación de un resultado tan fundamental. Además, en un esquema general propuesto recientemente[17] se encuentra que las relaciones de Onsager tienen validez más allá del dominio de aplicabilidad de la TIL, lo cual es una motivación muy fuerte para investigar cual es el problema que existe en el régimen de Burnett que evita que se cumplan las relaciones de Onsager.

En esta tesis se propone encontrar una solución satisfactoria y que sea consistente con los resultados ya existentes en la literatura sobre el tema. Concretamente, se propone una ampliación del espacio de variables relevantes que corresponda al régimen de Burnett y que permita deducir un nuevo conjunto de ecuaciones hidrodinámicas que si satisfagan la reciprocidad de Onsager. Este es un enfoque novedoso al problema en cuestión, ya que, como se verá más adelante, la mayoría de los intentos que han propuesto resolver el problema siempre intentan redefinir las fuerzas termodinámicas que se usan para reescribir a las ecuaciones de la hidrodinámica, pero dejando a estas últimas intactas. Otro punto importante que hay que resaltar es que, aunque una ampliación del espacio de variables

como la que proponemos ya ha sido mencionada en la literatura[5], el incluir a las ecuaciones de evolución de las nuevas variables en la descripción del régimen de Burnett es una propuesta original.

El plan de esta tesis es el siguiente. En el primer capítulo empezaremos dando una deducción heurística de la ecuación de Boltzmann, que es la ecuación cinética que describe a un gas monatómico diluido. A continuación se hará un resumen de los métodos cinéticos relevantes para obtener, a partir de la ecuación de Boltzmann, las ecuaciones constitutivas en el régimen de Burnett. En particular, se estudiarán los métodos de Chapman-Enskog, de Grad y de Proyectores. Puesto que en esta etapa estamos interesados en hacer una comparación entre los tres métodos ya mencionados, nos concentraremos en obtener a las ecuaciones constitutivas para el flujo de calor y el tensor viscoso. Mostraremos entonces que los coeficientes de transporte calculados por cualquiera de los tres métodos reseñados son los mismos. Con esto nos aseguramos que, tomando las aproximaciones adecuadas en cada uno de los métodos usados, siempre estemos trabajando en el régimen de Burnett. Para el método de Chapman-Enskog la aproximación necesaria se obtiene al escribir a la función de distribución para una partícula como  $f = f^{(0)}(1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)})$ . En el caso del método de Grad la aproximación consiste en cortar el desarrollo en los primeros 13 momentos, lo que equivale a elevar al flujo de calor y al tensor viscoso al rango de variables independientes, y tomar después la aproximación para tiempos hidrodinámicos (mucho más grandes que el tiempo libre medio) y el segundo orden en el número de Knudsen en esas mismas ecuaciones. Finalmente, para el método de proyectores es necesario definir el proyector en términos de las variables conservadas, con lo que se obtienen expresiones muy generales (no lineales y no locales) para el flujo de calor y el tensor de presiones. Tomando la aproximación de tiempos hidrodinámicos se obtienen las ecuaciones constitutivas ya obtenidas con los dos métodos anteriores.

En el segundo capítulo empezaremos dando un breve resumen de la versión de la TIL que desarrolló Onsager en 1930 y estableceremos las relaciones de reciprocidad que se aplican a nuestro problema en particular. Debemos notar que en nuestro caso es necesario tomar en cuenta explícitamente las paridades de las variables involucradas. A continuación se reescriben a las ecuaciones de Burnett como un conjunto de flujos relacionados a un conjunto de fuerzas termodinámicas a través de una matriz de coeficientes cinéticos que dependen de gradientes espaciales y derivadas temporales. Siguiendo muy de cerca el argumento original de McLennan se muestra como la parte de la matriz de coeficientes de transporte que corresponde al régimen de Burnett no satisface los requerimientos de simetría impuestos por las relaciones de Onsager. Finalmente se hace una reseña del último intento de que tenemos noticia encaminado a resolver el problema que ahora nos concierne[18,19]. La solución que proponen los autores de este enfoque consiste en redefinir a las fuerzas termodinámicas que se utilizan para obtener la matriz de coeficientes cinéticos. Para conseguir esto, redefinen a la entropía de tal manera que las contribuciones pares e impares en las velocidades moleculares aparezcan por separado en la definición de esta cantidad. Se finaliza el capítulo haciendo un análisis crítico de este enfoque.

En el tercer capítulo se encuentra el resultado principal de esta tesis. Nuestra propuesta se basa principalmente en los resultados del método de Grad, ya que éste establece que, para estudiar fenómenos que se encuentran más allá del equilibrio local, se necesita

aumentar el número de variables que se toman en cuenta en la descripción. En principio el método de Grad permite una descripción en términos de un número infinito de momentos, hecho que se ha usado en el esquema general ya mencionado anteriormente. Sin embargo, como estamos interesados en el estudio del régimen de Burnett, sólo será necesario tomar los momentos relevantes para la descripción de dicho régimen, y son precisamente los primeros 13 momentos de la función de distribución los que nos permiten obtener la descripción que necesitamos. Puesto que en el capítulo I demostramos la equivalencia con el método de Chapman-Enskog y de Proyectores al tomar la aproximación adecuada, entonces consideramos que las variables relevantes son las variables conservadas junto con el flujo de calor y el tensor viscoso. El conjunto de ecuaciones hidrodinámicas se amplía entonces para incluir a las ecuaciones de relajamiento que obedecen las nuevas variables relevantes. A continuación se calcula la entropía que corresponde a estados fuera del equilibrio local a partir de la función de distribución en 13 momentos, con lo que se obtiene una expresión equivalente a otra ya reportada en la literatura[20]. Usando este resultado se calculan las fuerzas termodinámicas correspondientes a las nuevas variables relevantes, las cuales, junto con las fuerzas apropiadas para las variables conservadas, nos permiten expresar al conjunto de ecuaciones hidrodinámicas en términos de fuerzas y flujos, como ya se mencionó anteriormente. Por último, se muestra que la matriz de coeficientes cinéticos resultante si obedece las relaciones de reciprocidad de Onsager, quedando entonces resuelto el problema inicialmente planteado.

El cuarto y último capítulo está dedicado a completar la discusión de los capítulos precedentes discutiendo y ampliando los resultados ya obtenidos. En primer lugar se analiza el intento ya antes mencionado[18] de resolver el problema de la no reciprocidad de las ecuaciones de Burnett, resultando que la redefinición de las fuerzas termodinámicas antes mencionada es equivalente a tomar la aproximación de 13 momentos de Grad. De esto se deduce que este esfuerzo va en la dirección correcta pero es incompleto, ya que se siguen utilizando a las variables conservadas como variables relevantes, además de que las ecuaciones hidrodinámicas siguen siendo las mismas que en la discusión original de McLennan. Por último, se presenta una extensión de método de Proyectores de Ernst para que incluya a las variables no conservadas que usamos en la discusión anterior. Incluyéndolas en la definición del proyector y aplicando éste a la ecuación linealizada de Boltzmann se obtiene un conjunto de ecuaciones que incluye a las de conservación, junto con las ecuaciones de relajamiento para los momentos no conservados. Estas últimas son idénticas a las obtenidas usando el método de Grad. A partir de la solución de la ecuación linealizada de Boltzmann se obtienen también expresiones para los flujos no conservados de orden superior a aquellos incluidos en la descripción. Estas expresiones son no lineales, no locales y dependen fuertemente de las condiciones iniciales del problema. Su estructura nos sugiere que pueden ser la base para la descripción de una hidrodinámica fluctuante apropiada para el régimen de Burnett[2].

# CAPITULO I

## La Ecuación de Boltzmann

En este trabajo nos concentraremos en el estudio de un gas monatómico diluido. Lo anterior nos permite suponer que la mayor parte del tiempo las moléculas del gas se mueven como partículas libres. Además, la baja densidad hace que las colisiones entre partículas ocurran mayoritariamente por pares. Este esquema nos hace ver que hay varias escalas de tiempo asociadas al problema, a saber

- a) El tiempo  $t_c$  que sería el tiempo que dura una colisión (o en el que recorre una distancia microscópica)
- b) El “tiempo libre medio”  $\tau$ , que es el tiempo entre colisiones, y
- c) El tiempo  $t_M$ , que es el tiempo en que una partícula recorre una distancia macroscópica.

Ahora bien, la existencia de estas escalas de tiempo permite describir cualitativamente la evolución del sistema en una serie de etapas bien definidas, que son

- a) La *etapa cinética*, que es el objetivo de este trabajo, ocurre para tiempos  $t_c < t < \tau$ . En esta etapa la dinámica está dominada por los procesos rápidos. La descripción se realiza en términos de la ecuación de Boltzmann, que es una ecuación de evolución para la función de distribución de una partícula  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ . Donde  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)d\mathbf{c}d\mathbf{r}$  nos da la probabilidad de encontrar a una partícula en el elemento de volumen  $d\mathbf{c}d\mathbf{r}$  centrado en  $(\mathbf{r}, \mathbf{c})$  al tiempo  $t$ . La ecuación de Boltzmann contiene la hipótesis del “caos molecular”, que establece que las colisiones binarias no están correlacionadas.
- b) La *etapa hidrodinámica* ocurre cuando  $t \gg \tau$ , es decir, a tiempos para los cuales ya han ocurrido muchas colisiones. En esta etapa la evolución del sistema está dominada por procesos lentos que admiten una descripción en términos de variables macroscópicas. Estas son variables que no cambian en las colisiones, tales como las variables conservadas  $\rho(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  y  $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$  (densidad de masa, velocidad hidrodinámica y la densidad de energía interna).
- c) Finalmente, para tiempos  $t \gg t_M$ , el sistema alcanza el *equilibrio termodinámico*, donde  $\rho \neq \rho(t)$ ,  $\mathbf{u} = 0$  y  $\varepsilon \neq \varepsilon(t)$ .

Con estos antecedentes procedemos a construir la ecuación de Boltzmann en la siguiente sección.

## §I.1 Deducción de la Ecuación de Boltzmann

Nuestro propósito será establecer la ecuación de evolución de la función de distribución  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ . En general podemos escribir que

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{int}}. \quad (\text{I.1})$$

El lado izquierdo de (I.1) cuantifica el cambio de  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  debido a que la partícula se mueve con velocidad  $\mathbf{c}$  en presencia de una fuerza externa  $\mathbf{F}$  (este término se le conoce como término de arrastre). El lado derecho nos dice cuanto cambia  $f$  debido a interacciones entre pares de moléculas. Es aquí donde introduciremos las hipótesis mencionadas en la sección anterior.

El término  $(\partial f / \partial t)_{\text{int}}$  cuantifica el cambio en el número de partículas en un volumen fase  $d\mathbf{c}d\mathbf{r}$  debido a colisiones, el cual podemos escribir en la siguiente forma

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{int}} d\mathbf{c} = \left\{ \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)^{(+)} - \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)^{(-)} \right\} d\mathbf{c}, \quad (\text{I.2})$$

donde la diferencia entre el número de partículas que entran (+) y el que sale (-) es lo que nos da el valor buscado. Suponiendo que las velocidades antes de la colisión de 2 partículas son  $\mathbf{c}, \mathbf{c}_1$  y después de la colisión  $\mathbf{c}', \mathbf{c}'_1$ , tenemos que  $\mathbf{c}_1 - \mathbf{c} = g\hat{\mathbf{e}}$  y  $\mathbf{c}' - \mathbf{c}'_1 = g'\hat{\mathbf{e}}'$ , donde  $g = |\mathbf{c} - \mathbf{c}_1|$ ,  $g' = |\mathbf{c}' - \mathbf{c}'_1|$  y  $\hat{\mathbf{e}}, \hat{\mathbf{e}}'$  son los vectores unitarios en las direcciones correspondientes. De la conservación del momento y energía durante la colisión es posible deducir que  $g = g'$  y

$$d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 d\hat{\mathbf{e}} = d\mathbf{c}' d\mathbf{c}'_1 d\hat{\mathbf{e}}'. \quad (\text{I.3})$$

Si las partículas con velocidades  $\mathbf{c}$  y  $\mathbf{c}_1$  entran al volumen fase  $d\mathbf{c}d\mathbf{r}$  debido a la colisión, entonces habrá un cambio en  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  que es

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)^{(+)} = \int d\mathbf{c}' \int d\mathbf{c}'_1 \int d\hat{\mathbf{e}}' \sigma(\hat{\mathbf{e}} \rightarrow \hat{\mathbf{e}}', g') g' f(\mathbf{c}', \mathbf{r}, t) f(\mathbf{c}'_1, \mathbf{r}, t) \quad (\text{I.4})$$

donde  $\sigma$  es la sección transversal de colisión.

Por otra parte, si salen debido a la colisión tenemos

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)^{(-)} = \int d\mathbf{c} \int d\mathbf{c}_1 \int d\hat{\mathbf{e}} \sigma(\hat{\mathbf{e}}' \rightarrow \hat{\mathbf{e}}, g) g f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{c}_1, \mathbf{r}, t). \quad (\text{I.5})$$

Si el potencial de interacción entre las moléculas es esféricamente simétrico,  $\sigma$  sólo depende del ángulo de dispersión  $\chi$  y de la magnitud de la velocidad relativa, por lo que

$$\sigma(\hat{\mathbf{e}} \rightarrow \hat{\mathbf{e}}', g') = \sigma(\hat{\mathbf{e}}' \rightarrow \hat{\mathbf{e}}, g) = \sigma(\chi, g). \quad (\text{I.6})$$

Sustituyendo (I.4) y (I.5) en (I.2) y usando (I.3) y (I.6) obtenemos la expresión completa para  $(\partial f / \partial t)_{\text{int}}$  como

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{int}} \equiv J(f, f) = \int d\mathbf{c}_1 \int d\chi \sigma(\chi, g) g [f(\mathbf{c}') f(\mathbf{c}'_1) - f(\mathbf{c}) f(\mathbf{c}_1)].$$

esta última expresión es lo que en la literatura se conoce como el operador de colisión. Con esto, la ecuación de Boltzmann se escribe de la siguiente forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f = J(f, f). \quad (\text{I.7})$$

Es conveniente mencionar que, para poder escribir (I.4) y (I.5), se usó la hipótesis del “caos molecular” mencionada anteriormente. Lo que nos dice es que las velocidades de dos partículas son estadísticamente independientes. Esto es, si tenemos una partícula con velocidad  $\mathbf{c}$  en el volumen del espacio de configuración  $d\mathbf{r}$  y otra con velocidad  $\mathbf{c}'$  en el mismo elemento de volumen  $d\mathbf{r}$ , entonces la función de distribución de dos partículas  $f(\mathbf{c}, \mathbf{c}')$  (omitiendo argumentos en  $\mathbf{r}$  y  $t$ ) puede factorizarse como

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{c}') d\mathbf{c} d\mathbf{c}' = f(\mathbf{c}) f(\mathbf{c}') d\mathbf{c} d\mathbf{c}'.$$

Es claro que esta hipótesis es fundamental en el desarrollo de la ecuación de Boltzmann, puesto que en (I.4) y (I.5) debería aparecer una función de distribución de dos partículas  $f(\mathbf{c}_1, \mathbf{r}_1, t; \mathbf{c}_2, \mathbf{r}_2, t)$ . Este punto se ve claramente en las deducciones de la ecuación de Boltzmann a partir de la ecuación de Liouville[21].

Por último, es importante mencionar que (I.7) no es invariante ante inversiones temporales y es posible demostrar el llamado Teorema H de Boltzmann. Aunque no entraremos en los detalles de su demostración, hay que mencionar que da la condición para que el gas alcance el estado de equilibrio. Este teorema establece que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

para una funcional definida como

$$H(t) = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{c} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) [\ln f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) - 1].$$

La existencia de esta desigualdad implica que los fenómenos descritos por la ecuación de Boltzmann son irreversibles.

### §I.1.1 Ecuaciones de Transporte

Puede obtenerse un conjunto importante de ecuaciones a partir de la ecuación de Boltzmann. Sea  $\phi(\mathbf{c})$  cualquier función de las velocidades moleculares. Multiplicando (I.7) por  $\phi d\mathbf{c}$  e integrando respecto a las velocidades nos da como resultado

$$\int d\mathbf{c} \phi \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f \right) = \int d\mathbf{c} \phi J(f, f). \quad (\text{I.8})$$

La ecuación (I.8) es una ecuación de transporte para el promedio de  $\phi$  sobre las velocidades moleculares. Ahora, si esta función es tal que el lado derecho de (I.8) se anula, entonces tenemos una ecuación de conservación para el promedio mencionado anteriormente. Como  $J(f, f)$  cuantifica el cambio en la función de distribución debido a las colisiones, una función  $\phi$  que anule al lado derecho de (I.8) debe ser tal que no cambie durante esas colisiones. Estas funciones se conocen como invariantes colisionales y, para cualquier gas monoatómico, estas son

$$\phi = 1, \quad \phi = m\mathbf{c}, \quad \phi = \frac{1}{2} m\mathbf{c}^2.$$

Para el caso  $\phi = 1$  la ecuación (I.8) se transforma

$$\frac{Dn}{Dt} + n\nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

donde

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{c}$$

es la densidad numérica y

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \mathbf{c} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{c}$$

es la velocidad hidrodinámica. Definiendo la densidad de masa como  $\rho = nm$  obtenemos

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (\text{I.9})$$

que es la ecuación de conservación de la masa en hidrodinámica clásica. Con  $\phi = m\mathbf{c}$  obtenemos la ecuación de balance de momento

$$\nabla \cdot \mathcal{P} - \rho \left( \mathbf{F} - \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \right) = 0. \quad (\text{I.10})$$

$\mathcal{P}$  es el tensor de presiones que está definido en términos de la velocidad peculiar  $\mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{u}$  como

$$\mathcal{P} = \int d\mathbf{c} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) m \mathbf{C} \mathbf{C}. \quad (\text{I.11})$$

Este tensor puede separarse en una parte diagonal, proporcional al tensor unitario  $\mathcal{U}$  y que va a identificarse con la presión hidrostática  $p$ , y en una parte sin traza  $\overset{\circ}{\mathcal{P}}$  conocida como el tensor viscoso, de manera que

$$\mathcal{P} = p\mathcal{U} + \overset{\circ}{\mathcal{P}}.$$

El superíndice (o) sobre un tensor indica que no tiene traza.

Finalmente, cuando  $\phi = \frac{1}{2}mC^2$  se obtiene la ecuación de balance de la energía interna  $E$ , que se escribe como

$$\frac{D(nE)}{Dt} + nE\nabla \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathcal{P}:\nabla \mathbf{u} = 0, \quad (\text{I.12})$$

siendo  $\mathbf{q}$  el flujo de calor

$$\mathbf{q} = \int d\mathbf{c} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \left( \frac{1}{2}mC^2 - \frac{5}{2}K_B T \right) \cdot \mathbf{C}$$

el caso de un gas diluido, podemos definir a la temperatura local como

$$\int d\mathbf{c} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \frac{1}{2}mC^2 = \frac{3}{2}K_B n(\mathbf{r}, t) T(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) E(\mathbf{r}, t). \quad (\text{I.13})$$

Observemos que las ecuaciones (I.9), (I.10) y (I.12) están expresadas en función de variables macroscópicas que son relevantes durante la etapa hidrodinámica mencionada al principio de este capítulo. Estas ecuaciones también se pueden obtener de una descripción fenomenológica de un fluido que no está en su estado de equilibrio. Podemos entonces considerarlas como otra manifestación de la irreversibilidad que ya presenta la ecuación de Boltzmann.

Si regresamos a la expresión de la funcional  $H$  de Boltzmann y a la desigualdad que obedece, podemos deducir la expresión de la Maxwelliana local, que es una solución de la parte homogénea de la ecuación de Boltzmann  $J(f^{(0)}, f^{(0)}) = 0$  para estados de equilibrio cuando  $T$ ,  $n$  son constantes con  $\mathbf{u} = 0$ , y de equilibrio local si son las variables locales correspondientes. Esta función es

$$f^{(0)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi K_B T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{K_B T} (\mathbf{c} - \mathbf{u})^2},$$

donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann. Es claro que ella nos conduce a la igualdad en el teorema H, ya que  $\ln f^{(0)}$  está formada por las funciones que son invariantes en una colisión. La función de distribución Maxwelliana local es la base de los métodos de solución de la ecuación cinética de Boltzmann que a continuación estudiaremos.

## §I.2 El Método de Solución de Chapman-Enskog

El método de solución más empleado en la literatura es el de Chapman-Enskog. Este método para resolver la ecuación de Boltzmann consiste en tomar aproximaciones sucesivas a la función de distribución  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ . Esto es, se buscan soluciones especiales de la forma

$$\begin{aligned} f &= f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots \\ &= f^{(0)}(1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} + \dots), \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

donde  $f^{(0)}$  es la Maxwelliana local, mientras que las funciones  $\phi^{(r)}$  miden la desviación del sistema respecto del estado de equilibrio local. Además, estamos suponiendo que la serie (I.14) converge uniformemente.

Aparte de la hipótesis anterior, este método supone que  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  depende del tiempo únicamente a través de los 5 primeros momentos (la densidad  $n(\mathbf{r}, t)$ , las componentes de la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  y la densidad de energía interna  $\varepsilon(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)E(\mathbf{r}, t)$ ) y de sus gradientes, o sea

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = f(\mathbf{c}, \mathbf{r} | n(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \varepsilon(\mathbf{r}, t); \nabla n, \nabla \mathbf{u}, \nabla \varepsilon, \dots) \quad (\text{I.15})$$

Para que esta hipótesis sea válida es necesario trabajar dentro del régimen hidrodinámico (tiempos mucho más grandes que el tiempo entre colisiones) y con gradientes pequeños en las variables  $n$ ,  $\mathbf{u}$  y  $\varepsilon$ .

Si la serie (I.14) se toma hasta  $f^{(0)}$  se obtienen las ecuaciones de Euler; hasta  $f^{(1)}$ , las ecuaciones de Navier-Stokes; y hasta  $f^{(2)}$  tenemos las ecuaciones de Burnett. Para nuestro caso de un gas diluido, la aproximación  $f^{(2)}$  debería poder mejorar la descripción de fenómenos en los que los gradientes no son pequeños, tales como ondas de choque. Esta hipótesis parece estar corroborada por simulaciones recientes donde se usa dinámica molecular[16].

Hacemos notar que las ecuaciones de transporte asociadas a las variables conservadas son las mismas que las obtenidas en la sección anterior. A su vez, las contribuciones al flujo de calor y al tensor viscoso en los diferentes órdenes de aproximación pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(i)} &= \int d\mathbf{c} f^{(i)} \left( \frac{1}{2} m C^2 - \frac{5}{2} K_B T \right) \mathbf{C} \\ \mathcal{P}^{(i)} &= \int d\mathbf{c} f^{(i)} m \mathbf{C} \mathbf{C} \end{aligned}$$

Ahora bien, la solución a orden cero nos da, para el flujo de calor,

$$\mathbf{q}^{(0)} = 0.$$

Por otra parte, para el tensor de presiones se tiene que

$$\mathcal{P}^{(0)} = p \mathcal{U},$$

es decir, se reduce a la presión hidrostática y el tensor viscoso se anula, con lo cual comprobamos que tenemos un fluido de Euler, pues no hay disipación. Si se hace el cálculo explícitamente se encuentra que

$$p(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) K_B T(\mathbf{r}, t),$$

siendo ésta la ecuación local del gas ideal, como era de esperarse.

### §I.2.1 La Aproximación a Primer Orden (Navier-Stokes)

El primer orden en el método de Chapman-Enskog se obtiene al sustituir

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

en la ecuación de Boltzmann (I.7). Ésta se linealiza con respecto a  $\phi^{(1)}$  que está definida por  $f^{(1)} = f^{(0)}\phi^{(1)}$ , dando por resultado la ecuación linealizada de Boltzmann que se escribe como

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f^{(0)} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f^{(0)} = -n^2 I(\phi^{(1)}), \quad (\text{I.16})$$

donde  $I(\phi^{(1)})$  se conoce en la literatura como el operador de colisión linealizado de Boltzmann y que, para cualquier función  $\phi^{(r)}(\mathbf{c})$ , está definido por

$$n^2 I(\phi^{(r)}) = -f^{(0)}(\mathbf{c}) \int d\mathbf{c}_1 \int d\chi g\sigma(\chi) f^{(0)}(\mathbf{c}_1) [\phi^{(r)}(\mathbf{c}') + \phi^{(r)}(\mathbf{c}'_1) - \phi^{(r)}(\mathbf{c}) - \phi^{(r)}(\mathbf{c}_1)].$$

Podemos reescribir a la ecuación (I.16) en términos de la velocidad peculiar  $\mathbf{C}$  como

$$\frac{D_0 f^{(0)}}{Dt} + \mathbf{C} \cdot \nabla f^{(0)} + \left( \mathbf{F} - \frac{D_0 \mathbf{u}}{Dt} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{C}} f^{(0)} - (\nabla_{\mathbf{C}} f^{(0)}) \mathbf{C} : \nabla \mathbf{u} = -n^2 I(\phi^{(1)}) \quad (\text{I.17})$$

donde

$$\frac{D_0}{Dt} \equiv \frac{\partial_0}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$$

es la primera aproximación al operador de derivada hidrodinámica  $\frac{D}{Dt} (= \partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla)$ . Cuando se sustituye la función de distribución Maxwelliana local, la ecuación (I.17) puede escribirse en la siguiente forma

$$-f^{(0)} \left\{ \left( \frac{mC^2}{2K_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C} \cdot \nabla \ln T + \frac{m}{K_B T} \mathbf{C} \mathbf{C} : \nabla \mathbf{u} \right\} = n^2 I(\phi^{(1)}). \quad (\text{I.18})$$

De la teoría de ecuaciones integrales podemos ver que la solución a esta última ecuación va a depender de los gradientes de las variables conservadas y de funciones de la velocidad peculiar.

La solución de (I.18) tiene la forma

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= -\frac{1}{n} f^{(0)} \left\{ \left( \frac{2K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{A} \cdot \nabla \ln T + 2\mathcal{B} : \nabla \mathbf{u} \right\} \\ &= -\left( \frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mC^2}{2K_B T}} \left\{ \left( \frac{2K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mathbf{A}}{T} \cdot \nabla T + 2\mathcal{B} : \nabla \mathbf{u} \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

donde

$$\mathbf{A} = A(v)\mathbf{v} \quad \text{y} \quad \mathcal{B} = \mathbf{v}\mathbf{v}B(v)$$

son funciones de la velocidad adimensional  $\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2K_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}$  y de la temperatura  $T$ .

Con la forma de (I.19) podemos calcular la expresión general para la primera aproximación a  $\mathbf{q}$  y a  $\dot{\mathcal{P}}$ . Para el caso del flujo de calor tenemos que

$$\mathbf{q}^{(1)} = \int d\mathbf{c} f^{(1)} \left( \frac{1}{2} m \mathbf{C}^2 - \frac{5}{2} K_B T \right) \mathbf{C}.$$

Sustituyendo el valor de  $f^{(1)}$  dado por (I.19) se obtiene que

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\frac{2K_B^2 T}{3m} [\mathbf{A}, \mathbf{A}] \nabla T, \quad (\text{I.20})$$

donde se ha usado la definición de “paréntesis de colisión” para dos funciones cualesquiera de la velocidad molecular,  $\mathbf{r}$  y  $t$

$$[\phi, \psi] \equiv \int d\mathbf{c} \psi I(\phi).$$

De esta manera, si

$$\lambda = \frac{2K_B^2 T}{3m} [\mathbf{A}, \mathbf{A}],$$

podemos escribir al flujo de calor a primer orden en términos del coeficiente de conductividad térmica  $\lambda$ , con lo cual se tiene que

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\lambda \nabla T. \quad (\text{I.21})$$

Por otra parte, en la aproximación a orden cero vimos que  $\dot{\mathcal{P}}^{(0)} = 0$ . Por lo tanto

$$\dot{\mathcal{P}}^{(i)} = \dot{\mathcal{P}}^{(i)} \quad \forall \quad i > 0$$

Entonces la primera aproximación  $\dot{\mathcal{P}}^{(1)}$  al tensor viscoso se obtiene de forma semejante a  $\mathbf{q}^{(1)}$ , pero ahora sustituyendo (I.19) en

$$\dot{\mathcal{P}}^{(1)} = \int d\mathbf{c} f^{(1)} m \mathbf{C} \mathbf{C},$$

dando como resultado

$$\dot{\mathcal{P}}^{(1)} = -\frac{4}{5} K_B T [\mathcal{B}, \mathcal{B}] \dot{\mathcal{E}}. \quad (\text{I.22})$$

Aquí se ha introducido la notación

$$\dot{\mathcal{E}}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\nabla_{\alpha} u_{\beta} + \nabla_{\beta} u_{\alpha}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \nabla_{\epsilon} u_{\epsilon}$$

para el tensor de rapidez de deformación cortante y estamos tomando la convención de suma sobre los índices repetidos. Si definimos a

$$\mu = \frac{2}{5} K_B T [\mathcal{B}, \mathcal{B}]$$

como la viscosidad cortante, podemos escribir la ecuación (I.22) como

$$\dot{\mathcal{P}}^{(1)} = -2\mu\dot{\mathcal{E}}. \quad (\text{I.23})$$

Nótese que para un gas diluido la viscosidad volumétrica es cero.

Las cantidades  $\mathbf{A}$  y  $\mathcal{B}$  pueden calcularse a partir de un desarrollo en polinomios de Sonine  $S_m^{(n)}(x)$  [4]. Esto es,

$$\mathbf{A} \equiv A(v)\mathbf{v} = \sum_{p=1}^{\infty} S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(v^2)\mathbf{v} \quad (\text{I.24})$$

$$\mathcal{B} \equiv B(v)\mathbf{v}\mathbf{v} = \sum_{p=1}^{\infty} S_{\frac{5}{2}}^{(p-1)}(v^2)\mathbf{v}\mathbf{v}. \quad (\text{I.25})$$

La primera aproximación ( $p = 1$ ) da como resultado las siguientes expresiones

$$\mathbf{A} = \frac{3\mu}{2K_B T} \left( \frac{7}{2} \right) \mathbf{v} \quad \mathcal{B} = \frac{\mu}{K_B T} \mathbf{v}\mathbf{v},$$

las cuales, si se vuelven a escribir en función de  $\mathbf{C}$  y las sustituimos en (I.19), nos dan otra expresión para  $f^{(1)}$

$$f^{(1)} = A'(C)\mathbf{C} \cdot \nabla T + B'(C)\mathbf{C}\mathbf{C} : \nabla \mathbf{u} \quad (\text{I.26})$$

donde

$$A'(C) = -\left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\mu}{2K_B T^2} \left(\frac{mC^2}{2K_B T} - \frac{5}{2}\right) e^{-\frac{mC^2}{2K_B T}}$$

y

$$B'(C) = -\left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu m}{(K_B T)^2} e^{-\frac{mC^2}{2K_B T}}$$

Es importante notar que las expresiones obtenidas para el tensor viscoso y el flujo de calor corresponden a las ecuaciones constitutivas de Navier-Newton y Fourier respectivamente, donde además tenemos una expresión para calcular a los coeficientes de transporte  $\mu$  y  $\lambda$  en términos de las características de la interacción entre partículas durante la colisión.

### §I.2.2 La Aproximación de Segundo Orden (Burnett)

El siguiente orden en el desarrollo de Chapman-Enskog se obtiene al sustituir

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)}$$

en la ecuación de Boltzmann, resultando una ecuación para  $\phi^{(2)}$  (recordar que  $f^{(2)} = f^{(0)}\phi^{(2)}$ ) que se escribe como

$$\frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f^{(1)} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{c}} f^{(1)} - J(f^{(1)}, f^{(1)}) = -n^2 I(\phi^{(2)}).$$

Al sustituir  $f^{(0)}$  y  $f^{(1)}$ , esta última ecuación puede ponerse en la forma

$$\begin{aligned} -n^2 I(\phi^{(2)}) = & -\frac{1}{p} f^{(0)} \left( \frac{mC^2}{3k_B T} - 1 \right) (\dot{\mathcal{P}}^{(1)} : \nabla \mathbf{u} + \nabla \cdot \mathbf{q}^{(1)}) + \frac{1}{\rho} A' \nabla p \cdot \nabla T \\ & - \frac{1}{p} f^{(0)} \mathbf{C} \nabla : \dot{\mathcal{P}}^{(1)} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \left( T \frac{\partial A'}{\partial T} + C^2 \frac{\partial A'}{\partial C^2} \right) (\mathbf{C} \cdot \nabla T) \\ & + A' \mathbf{C} \cdot \left( \frac{D_0 \nabla T}{Dt} - (\nabla \mathbf{u}) \cdot (\nabla T) \right) + \frac{2}{\rho} \frac{\partial B'}{\partial C^2} (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) (\mathbf{C} \cdot \nabla p) \\ & + \frac{2}{\rho} B' (\mathbf{C} \nabla p) : \dot{\mathcal{E}} + B' \mathbf{C} \cdot \nabla (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) \\ & + \left( \frac{\partial B'}{\partial T} - 2 \frac{\partial A'}{\partial C^2} \right) (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) (\mathbf{C} \cdot \nabla T) - J(A' \mathbf{C} \cdot \nabla T, B'_1 \mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1 : \dot{\mathcal{E}}) \\ & - J(B' \mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}, A'_1 \mathbf{C}_1 \cdot \nabla T) \\ & - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \left( T \frac{\partial B'}{\partial T} + C^2 \frac{\partial B'}{\partial C^2} \right) (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) + B' \mathbf{C} \mathbf{C} : \left( \frac{D_0 \dot{\mathcal{E}}}{Dt} - 2 \dot{\mathcal{E}} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) \\ & + A' \mathbf{C} \mathbf{C} : \nabla (\nabla T) + \frac{2}{\rho} \frac{\partial A'}{\partial C^2} \mathbf{C} \mathbf{C} : \nabla p \nabla T \\ & + \frac{\partial A'}{\partial T} \mathbf{C} \mathbf{C} : \nabla T \nabla T - J(A' \mathbf{C} \cdot \nabla T, A'_1 \mathbf{C}_1 \cdot \nabla T) \\ & - 2 \frac{\partial B'}{\partial C^2} (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) (\mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}) - J(B' \mathbf{C} \mathbf{C} : \dot{\mathcal{E}}, B'_1 \mathbf{C}_1 \mathbf{C}_1 : \dot{\mathcal{E}}) \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

donde  $A' = A'(C)$ ,  $A'_1 = A'(C_1)$ ,  $B' = B'(C)$  y  $B'_1 = B'(C_1)$ .

La segunda aproximación al flujo de calor,  $\mathbf{q}^{(2)}$ , se calcula a partir de (I.27), ya que

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(2)} &= \int d\mathbf{c} f^{(2)} \left( \frac{1}{2} m C^2 - \frac{5}{2} K_B T \right) \mathbf{C} \\ &= p \left( \frac{2K_B T}{m} \right)^{1/2} \int d\mathbf{c} \mathbf{A} I(\phi^{(2)}) \end{aligned}$$

El resultado final es

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(2)} = & \theta_1 \frac{\mu^2}{\rho T} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \nabla T + \theta_2 \frac{\mu^2}{\rho T} \left( \frac{D_0 (\nabla T)}{Dt} - (\nabla \mathbf{u}) \cdot \nabla T \right) + \theta_3 \frac{\mu^2}{\rho p} (\nabla p) \cdot \dot{\mathcal{E}} \\ & + \theta_4 \frac{\mu^2}{\rho} \nabla \cdot \dot{\mathcal{E}} + \theta_5 \frac{3\mu^2}{\rho T} (\nabla T) \cdot \dot{\mathcal{E}} \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

Los coeficientes  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$  y  $\theta_5$  son cantidades adimensionales.

Para el tensor viscoso  $\mathring{P}$  hacemos una transformación semejante a la anterior

$$\begin{aligned}\mathring{p}^{(2)} &= \int dc f^{(2)} m \mathring{C} \mathring{C} \\ &= 2p \int dc BI(\phi^{(2)})\end{aligned}$$

con la que se obtiene

$$\begin{aligned}\mathring{p}^{(2)} &= \omega_1 \frac{\mu^2}{p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathring{\mathcal{E}} + \omega_2 \frac{\mu^2}{p} \left( \frac{D_0 \mathring{\mathcal{E}}}{Dt} - 2(\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathring{\mathcal{E}} \right) + \omega_3 \frac{\mu^2}{\rho T} \nabla \nabla T \\ &+ \omega_4 \frac{\mu^2}{\rho p T} \nabla p \nabla T + \omega_5 \frac{\mu^2}{\rho T^2} \nabla T \nabla T + \omega_6 \frac{\mu^2}{p} \mathring{\mathcal{E}} \cdot \mathring{\mathcal{E}}\end{aligned}\quad (I.29)$$

Se ha introducido la notación  $\overline{W}$  (siendo  $W$  un tensor) para denotar

$$\overline{W}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}).$$

Al igual que en el caso anterior,  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5$  y  $\omega_6$  son cantidades adimensionales.

Para finalizar, recordemos que, a lo largo de este trabajo, trabajaremos con ecuaciones locales, por lo que no usaremos las expresiones completas para  $\mathbf{q}$  y  $\mathring{P}$ . Si eliminamos términos cuadráticos y superiores en los gradientes de las variables involucradas en (I.28) y (I.29), obtenemos

$$\mathbf{q}^{(2)} = \theta_2 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial \nabla T}{\partial t} + \theta_4 \frac{\mu^2}{\rho} \nabla \cdot \mathring{\mathcal{E}} \quad (I.30)$$

y

$$\mathring{p}^{(2)} = \omega_2 \frac{\mu^2}{p} \frac{\partial \mathring{\mathcal{E}}}{\partial t} + \omega_3 \frac{\mu^2}{\rho T} \nabla \nabla T, \quad (I.31)$$

mientras que las expresiones completas para el tensor viscoso  $\mathring{P} = \mathring{P}^{(1)} + \mathring{P}^{(2)}$  y el flujo de calor  $\mathbf{q} = \mathbf{q}^{(1)} + \mathbf{q}^{(2)}$  toman la forma

$$\mathring{P} = -2\mu \mathring{\mathcal{E}} + \psi_{CE} \nabla \nabla T + \xi_{CE} \frac{\partial \mathring{\mathcal{E}}}{\partial t} \quad (I.32)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \chi_{CE} \nabla \cdot \mathring{\mathcal{E}} + \gamma_{CE} \frac{\partial \nabla T}{\partial t}, \quad (I.33)$$

donde

$$\psi_{CE} = \frac{3\mu^2}{\rho T}, \quad \xi_{CE} = 2 \frac{\mu^2}{p} \quad (I.34a, b)$$

$$\chi_{CE} = 3 \frac{\mu^2}{\rho}, \quad \gamma_{CE} = \frac{45}{8} \frac{\mu^2}{\rho T} \quad (I.35a, b)$$

En estas expresiones hemos sustituido los valores que reporta Chapman & Cowling [6] (Sec. 15.4 y 15.41) para los factores numéricos involucrados en (I.28) y (I.29)

$$\omega_2 = 2, \quad \omega_3 = 3, \quad \theta_2 = \frac{45}{8}, \quad \theta_4 = 3.$$

Las ecuaciones (I.32) y (I.33) corresponden a las ecuaciones constitutivas de Burnett linealizadas.

### §I.3 El Método de Grad

Otro método que existe en la literatura para resolver la ecuación de Boltzmann es el método de Grad[7,8]. Éste intenta encontrar soluciones generales a la ecuación de Boltzmann desarrollando la función de distribución en términos de un conjunto completo de funciones ortonormales. Este conjunto de funciones depende de la variable adimensional

$\mathbf{v} = \left(\frac{m}{K_B T}\right)^{1/2} \mathbf{C}$  y toma como función de peso a la Maxwelliana local. Los primeros polinomios son

$$\begin{aligned} H^{(0)} &= 1 \\ H_i^{(1)} &= v_i \\ H_{ij}^{(2)} &= v_i v_j - \delta_{ij} \\ H_{ijk}^{(3)} &= v_i v_j v_k - (v_i \delta_{jk} + v_j \delta_{ik} + v_k \delta_{ij}). \end{aligned}$$

donde el superíndice indica el orden tensorial del polinomio correspondiente. Los siguientes pueden obtenerse de una fórmula recursiva general[19,20]. Estos polinomios se conocen como los polinomios tensoriales de Hermite. Debido a su carácter tensorial, los coeficientes en el desarrollo tendrán que ser funciones de variables del mismo orden que el polinomio correspondiente. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, podemos escribir el desarrollo de la función de distribución como

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = f^{(0)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} a^{(r)}(\mathbf{r}, t) H^{(r)}(\mathbf{c}). \quad (\text{I.36})$$

Los coeficientes  $a^{(r)}$  se conocen como los momentos de Grad. Están relacionados con promedios de la función de distribución y, en general, son combinaciones de variables físicas.

Aunque la serie (I.36) es en principio infinita, se tiene que cortar para poder obtener una expresión manejable. Todavía es un problema abierto el encontrar un criterio general para cortar la serie y obtener con ello una cierta descripción fenomenológica, por lo que en lo sucesivo usaremos la aproximación de 13 momentos. Esta consiste en tomar la serie hasta  $a^{(3)}$  y despreciar los momentos de orden superior; esto hace que la descripción sea equivalente a la encontrada por el método de Chapman-Enskog.

De las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Hermite obtenemos que

$$a^{(0)} = 1 \quad \text{y} \quad a^{(1)} = 0.$$

Los siguientes coeficientes son

$$\begin{aligned} a_{ij}^{(2)} &= \frac{\hat{P}_{ij}}{p} \\ a_{ijk}^{(3)} &= \hat{a}_{ijk}^{(3)} - \frac{2}{5}(q_i \delta_{jk} + q_j \delta_{ik} + q_k \delta_{ij}). \end{aligned}$$

En la aproximación de 13 momentos  $\hat{a}_{ijk}^{(3)} = 0$  y  $a^{(n)} = 0$  para  $n \geq 4$ . De aquí puede verse que la función de distribución correspondiente a esta aproximación dependerá del tensor

viscoso  $\dot{\mathcal{P}}$  y del flujo de calor  $\mathbf{q}$ . Entonces podemos decir que estos son los momentos relevantes para la descripción del estado del fluido.

La función de distribución para la aproximación de 13 momentos es

$$f = f^{(0)} \left[ 1 + \frac{m}{2pK_B T} \dot{\mathcal{P}} : \dot{\mathbf{C}}\dot{\mathbf{C}} + \frac{2}{5} \frac{m}{pK_B T} \left( \frac{mC^2}{2K_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{q} \cdot \mathbf{C} \right] \quad (\text{I.37})$$

Observemos que ahora  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  son variables independientes, por lo que debemos encontrar las ecuaciones de movimiento que obedecen estos momentos, para lo cual podemos seguir dos caminos. El más general consiste en sustituir (I.36) en la ecuación de Boltzmann directamente. Este procedimiento conduce a un conjunto infinito de ecuaciones para los coeficientes  $a^{(r)}$ . El otro camino consiste en usar el mismo procedimiento que en I.1.2 para obtener las ecuaciones de transporte, solo que ahora usaremos las funciones  $m\dot{\mathbf{C}}\dot{\mathbf{C}}$  y  $\left( \frac{mC^2}{2} - \frac{5}{2}K_B T \right) \mathbf{C}$  en la ecuación (I.8). Siguiendo este camino tenemos entonces que

$$\int dc m\dot{\mathbf{C}}\dot{\mathbf{C}} \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f \right) = \int dc m\dot{\mathbf{C}}\dot{\mathbf{C}} J(f, f) \quad (\text{I.38})$$

$$\int dc \left( \frac{1}{2}mC^2 - \frac{5}{2}K_B T \right) \mathbf{C} \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f \right) = \int dc \left( \frac{1}{2}mC^2 - \frac{5}{2}K_B T \right) \mathbf{C} J(f, f), \quad (\text{I.39})$$

donde hemos considerado que no hay fuerzas externas actuando sobre el sistema.

El lado derecho de (I.38) y (I.39) puede ponerse en términos de los paréntesis de colisión introducidos en I.2.1 y de los momentos correspondientes. En cada caso se hace uso de las propiedades de simetría del sistema y de las propiedades de los polinomios de Hermite que intervienen. Esto nos da como resultado

$$\begin{aligned} \int dc m\dot{\mathbf{C}}\dot{\mathbf{C}} J(f, f) &= -\frac{8}{5} n \Omega^{(2,2)} \dot{\mathcal{P}} \\ \int dc \left( \frac{1}{2}mC^2 - \frac{5}{2}K_B T \right) \mathbf{C} J(f, f) &= -\frac{16}{15} n \Omega^{(2,2)} \mathbf{q}, \end{aligned}$$

donde  $\Omega^{(2,2)}$  ya aparece tabulada en la literatura (ver Sec. I.5.1 para la relación entre  $\Omega^{(2,2)}$  y los paréntesis de colisión  $[\mathbf{A}, \mathbf{A}]$  y  $[\mathcal{B}, \mathcal{B}]$  del método de Chapman-Enskog). El lado izquierdo de (I.38) y (I.39) se evalúa de forma directa, aunque un tanto tediosa, usando la forma explícita (I.37) para la función de distribución en 13 momentos. El resultado es el siguiente

$$\frac{\partial \dot{\mathcal{P}}}{\partial t} + 2p(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \nabla \dot{\mathcal{P}} + (\nabla \cdot \mathbf{u}) \dot{\mathcal{P}} + \frac{4}{5}(\nabla \cdot \mathbf{q}) = -\frac{8}{5} n \Omega^{(2,2)} \dot{\mathcal{P}} \quad (\text{I.40})$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \dot{\mathcal{P}} + \nabla \cdot \left( \frac{K_B T}{m} \dot{\mathcal{P}} \right) + \nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{q}) + \mathbf{q} \cdot (\nabla \mathbf{u}) + \frac{4}{5} \mathbf{q} \cdot \mathcal{E} \\ + \frac{2}{5} \mathbf{q} (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \frac{5pK_B}{2m} \nabla T + \frac{5K_B}{2m} (\nabla T) \cdot \dot{\mathcal{P}} + \mathbf{u} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \dot{\mathcal{P}} = -\frac{16}{15} n \Omega^{(2,2)} \mathbf{q}, \end{aligned} \quad (\text{I.41})$$

donde ya hemos usado la aproximación de 13 momentos y hemos expresado los momentos de orden superior en términos de ellos.

Si a este último par de ecuaciones las linealizamos (eliminando términos cuadráticos y superiores en los momentos y sus derivadas) obtenemos

$$\frac{\partial \dot{\mathcal{P}}}{\partial t} + 2p(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \frac{4}{5}(\nabla \cdot \mathbf{q}) = -\frac{8}{5}n\Omega^{(2,2)}\dot{\mathcal{P}} \quad (\text{I.42})$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \frac{K_B T}{m} \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} + \frac{5pK_B}{2m} \nabla T = -\frac{16}{15}n\Omega^{(2,2)}\mathbf{q}, \quad (\text{I.43})$$

que son ecuaciones de relajamiento para las variables  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ , respectivamente.

### §I.3.1 Ecuaciones Constitutivas

Una vez obtenidas las ecuaciones de evolución para  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ , tenemos que extraer de ellas las expresiones para el tensor viscoso y el flujo de calor de tal forma que las ecuaciones de balance (para las variables conservadas) formen un conjunto cerrado.

Para hacer lo anterior, primero nos vamos al límite de tiempos hidrodinámicos (tiempos grandes). En este caso la solución a la ecuación de Boltzmann será del tipo normal (ec. I.15). Para nuestro caso particular esto implica sustituir en el lado derecho de (I.42) y (I.43) a  $\dot{\mathcal{P}}^{(1)}$  y  $\mathbf{q}^{(1)}$  respectivamente, mientras que, en el lado izquierdo, hay que sustituir los valores correspondientes al equilibrio local.

Para el caso de (I.42) esto nos da

$$2p(\nabla \cdot \mathbf{u}) = -\frac{8}{5}n\Omega^{(2,2)}\dot{\mathcal{P}}^{(1)}.$$

Si además usamos  $p = nK_B T$  (válida en el equilibrio local), obtenemos inmediatamente

$$\dot{\mathcal{P}}^{(1)} = -2\mu(\nabla \cdot \mathbf{u}), \quad (\text{I.44})$$

donde

$$\mu = \frac{5}{8} \frac{K_B T}{\Omega^{(2,2)}} \quad (\text{I.45})$$

es la viscosidad cortante.

Aplicando el mismo razonamiento a (I.43) resulta en

$$\frac{5pK_B}{2m}(\nabla T) = -\frac{16}{15}n\Omega^{(2,2)}\mathbf{q}^{(1)}$$

o bien,

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\lambda(\nabla T), \quad (\text{I.46})$$

siendo

$$\lambda = \frac{75}{32} \frac{K_B^2 T}{m\Omega^{(2,2)}} \quad (\text{I.47})$$

la conductividad térmica.

Las expresiones (I.45) y (I.47) nos permiten reescribir a las ecuaciones de evolución para  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  (I.42 y I.43) como

$$\frac{\partial \dot{\mathcal{P}}}{\partial t} + 2p(\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) + \frac{4}{5}(\nabla \cdot \dot{\mathbf{q}}) = -\frac{p}{\mu} \dot{\mathcal{P}} \quad (\text{I.48})$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \frac{K_B T}{m} \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} + \frac{5}{2} \frac{p K_B}{m} \nabla T = -\frac{5}{2} \frac{p K_B}{m \lambda} \mathbf{q} \quad (\text{I.49})$$

Antes de continuar, observemos que (I.44) y (I.46) son las relaciones constitutivas de Navier-Newton y de Fourier, respectivamente. Puesto que  $\Omega^{(2,2)}$  depende directamente del potencial molecular, tenemos expresiones para  $\mu$  y  $\lambda$  que provienen directamente de la microscopía del sistema. Observemos además que  $\dot{\mathcal{P}}^{(1)}$  y  $\mathbf{q}^{(1)}$  son lineales en los gradientes. Recordando la forma de la solución normal (I.15), notamos que el siguiente orden de aproximación a  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  involucrará a términos cuadráticos en los gradientes espaciales, derivadas temporales o combinaciones de ambas. En nuestro caso particular, esta aproximación se obtiene de sustituir a  $\dot{\mathcal{P}}^{(1)}$  y  $\mathbf{q}^{(1)}$  en los términos que contengan la derivada temporal y al gradiente de estas variables en las ecuaciones de evolución (I.48) y (I.49). Con este procedimiento se obtienen las siguientes relaciones constitutivas

$$\dot{\mathcal{P}} = -2\mu(\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) + \frac{4}{5} \frac{\lambda \mu}{p} (\nabla \cdot \nabla T) + \frac{2\mu^2}{p} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) \quad (\text{I.50})$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \frac{4}{5} \frac{\mu \lambda T}{p} \nabla \cdot (\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) + \frac{2}{5} \frac{m \lambda^2}{p K_B} \frac{\partial \nabla T}{\partial t} \quad (\text{I.51})$$

O bien,

$$\dot{\mathcal{P}} = -2\mu(\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) + \psi_G (\nabla \cdot \nabla T) + \xi_G \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) \quad (\text{I.52})$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \chi_G \nabla \cdot (\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}}) + \gamma_G \frac{\partial}{\partial t} \nabla T \quad (\text{I.53})$$

siendo

$$\psi_G = \frac{4}{5} \frac{\lambda \mu}{p}, \quad \xi_G = \frac{2\mu^2}{p} \quad (\text{I.54a, b})$$

$$\chi_G = \frac{4}{5} \frac{\mu \lambda T}{p}, \quad \gamma_G = \frac{2}{5} \frac{m \lambda^2}{p K_B} \quad (\text{I.55a, b})$$

los coeficientes de transporte en el régimen de Burnett. Aunque aparentemente estas expresiones para los coeficientes de transporte no coincidan con (I.34a,b) y (I.35a,b), en la sección (I.5) se mostrará que sí son idénticas. Asimismo se demostrará la igualdad de estos coeficientes de transporte con los que obtendremos a continuación usando el método de operadores de proyección.

## §I.4 Operadores de Proyección

La ecuación linealizada de Boltzmann puede resolverse de manera formal por medio del uso de los operadores de proyección[9]. Estos operadores actúan sobre una función arbitraria de las velocidades, proyectándola en un espacio subtendido por los invariantes colisionales. La idea central es la de proyectar la ecuación linealizada de Boltzmann en este espacio, con lo cual se vuelve muy fácil resolver la ecuación proyectada.

A diferencia del método de Chapman-Enskog, la linealización de la ecuación de Boltzmann se hace alrededor del equilibrio total, y no del equilibrio local. La distribución Maxwelliana es entonces

$$f_0 = n_0 \left( \frac{m}{2\pi K_B T_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2K_B T_0}}$$

donde  $n_0$  y  $T_0$  denotan densidad numérica y temperatura en el equilibrio termodinámico. La función de distribución toma la forma

$$f = f_0(1 + \phi) \quad (\text{I.56})$$

siendo  $\phi(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  una función que cuantifica la desviación de  $f$  del equilibrio termodinámico. Además, la velocidad peculiar será idéntica a la velocidad molecular, i.e.  $\mathbf{C} = \mathbf{c}$ .

Sustituyendo (I.56) en la ecuación de Boltzmann resulta que la ecuación linealizada a resolver es

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + L\phi = 0, \quad (\text{I.57})$$

donde se ha definido el operador

$$L = \mathbf{c} \cdot \nabla + n_0 \Omega$$

con la ayuda del operador de colisión linealizado  $n_0 \Omega$  que, en este caso, se escribe como

$$n_0 \Omega \phi = - \int d\mathbf{c}_1 \int d\chi g \sigma(\chi, g) f_0(\mathbf{c}_1) [\phi(\mathbf{c}') + \phi(\mathbf{c}'_1) - \phi(\mathbf{c}) - \phi(\mathbf{c}_1)].$$

Como el objetivo es proyectar a (I.57) en el espacio subtendido por

$$\mathbf{a} = \left( 1, \mathbf{c}, \left( \frac{mc^2}{3K_B T_0} \right) - 1 \right), \quad (\text{I.58})$$

entonces  $\phi$  nos permite definir el promedio

$$\langle a, \phi \rangle \equiv \frac{1}{n_0} \int d\mathbf{c} f_0(\mathbf{c}) \phi(\mathbf{c}) a(\mathbf{c}) \quad (\text{I.59})$$

de la cantidad microscópica  $a(\mathbf{c})$ , que cuantifica la desviación de su valor promedio en equilibrio termodinámico. En particular, para cada una de las componentes de  $\mathbf{a}$  obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta n}{n_0} &= \langle 1, \phi \rangle \\ \mathbf{u} &= \langle \mathbf{c}, \phi \rangle \\ \frac{\delta T}{T_0} &= \left\langle \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1, \phi \right\rangle \end{aligned}$$

En estas expresiones  $\delta n$  y  $\delta T$  denotan las desviaciones de  $n$  y  $T$  con respecto a sus valores en equilibrio, i.e.  $n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \delta n$  y  $T(\mathbf{r}, t) = T_0 + \delta T$ .

A continuación definimos el operador de proyección que vamos a usar. Con la ayuda de las variables  $\mathbf{a}$ , el proyector  $P$  aplicado a una función arbitraria  $\psi(\mathbf{c})$  toma la forma

$$\begin{aligned} P\psi &= \sum_{i=1}^3 \langle a_i, a_i \rangle^{-1} a_i(\mathbf{c}) \langle a_i, \psi \rangle \\ &= \langle 1, \psi \rangle + \frac{3}{2} \left( \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1 \right) \left\langle \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1, \psi \right\rangle + \frac{m}{K_B T_0} \mathbf{c} \cdot \langle \mathbf{c}, \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.60})$$

Este proyector satisface las siguientes propiedades

- a)  $P a_i = a_i$
- b)  $P^2 = P$
- c)  $\langle \psi, P\phi \rangle = \langle \phi, P\psi \rangle \quad \forall \quad \psi(\mathbf{c})$  y  $\phi(\mathbf{c})$

Es necesario hacer notar que la condición b) implica la existencia de  $P_\perp = 1 - P$ , siendo este un operador de proyección complementario a  $P$  y que proyecta a  $\psi(\mathbf{c})$  en un espacio ortogonal al hidrodinámico.

#### §1.4.1 Solución de la Ecuación Linealizada de Boltzmann

Para resolver (I.57) usando el método de proyectores es necesario separar a  $\phi$  en dos partes,

$$\phi = \phi_h + \Delta\phi$$

tales que

$$P\phi = \phi_h$$

es la parte proyectada en el espacio de variables conservadas y

$$P_\perp \phi = \Delta\phi$$

corresponde a la proyección en el espacio ortogonal.

A continuación vamos a determinar las ecuaciones de movimiento para las funciones  $\phi_h$  y  $\Delta\phi$ . Para hacer esto aplicamos a la ecuación (I.57)  $P$  y  $P_\perp$ , de lo cual se obtienen

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + PL \right) \phi_h = -PL\Delta\phi \quad (\text{I.61})$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + P_\perp L P_\perp \right) \Delta\phi = -P_\perp L \phi_h. \quad (\text{I.62})$$

Puesto que  $P$  proyecta a  $\phi$  en el espacio subtendido por el conjunto de los invariantes colisionales, entonces (I.61) representa a las ecuaciones de conservación. Por otro lado, como  $P_\perp$  proyecta a  $\phi$  en el complemento del espacio hidrodinámico, entonces (I.62) representa a las ecuaciones de evolución de los momentos restantes, tales como el flujo de calor y el tensor viscoso.

Usando la transformada de Fourier, la solución de la ecuación (I.62) puede escribirse en la siguiente forma

$$\Delta\phi(t) = e^{-t\hat{L}}\Delta\phi(0) - \int_0^t d\tau e^{-\tau\hat{L}}P_{\perp}L\phi_h(t-\tau), \quad (\text{I.63})$$

donde

$$\hat{L} = P_{\perp}LP_{\perp}.$$

Cuando este resultado se sustituye en la ecuación (I.61), se obtiene una ecuación para  $\phi_h$ . Sin embargo, para obtener las ecuaciones de conservación y las ecuaciones constitutivas, sólo es necesario calcular  $P_{\perp}L\phi_h$ , como se verá más adelante. Usando las definiciones de  $\phi_h$ ,  $L$  y  $P_{\perp}$  junto con las propiedades de los operadores de proyección, se puede mostrar que

$$P_{\perp}L\phi_h = \frac{1}{K_B T_0} \mathbf{J} \cdot \nabla \delta T + \frac{1}{K_B T_0} \mathcal{I} : \nabla \mathbf{u}, \quad (\text{I.64})$$

siendo

$$\mathbf{J} = \left( \frac{1}{2} m c^2 - \frac{5}{2} K_B T_0 \right) \mathbf{c} \quad \text{y} \quad \mathcal{I} = m \dot{\mathbf{c}} \mathbf{c} \quad (\text{I.65a, b})$$

los flujos microscópicos que darán origen al flujo de calor y al tensor viscoso, respectivamente.

#### §I.4.2 Ecuaciones de Conservación

Como ya se había mencionado anteriormente, la ecuación (I.61) representa a las ecuaciones hidrodinámicas (de conservación). Tomando el producto interior con cada uno de los ejes del espacio en el que es válida obtenemos las ecuaciones deseadas. Esto es, haciendo

$$\partial_t \langle a_i, \phi_h \rangle + \langle a_i, PL\phi_h \rangle = -\langle a_i, PL\Delta\phi \rangle,$$

donde

$$\mathbf{a} = \left( n_0, n_0 m \mathbf{c}, n_0 \left( \frac{1}{2} m c^2 - \frac{3}{2} K_B T_0 \right) \right)$$

nos da como resultado

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = -n_0 \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (\text{I.66})$$

$$n_0 m \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla \delta p - \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} \quad (\text{I.67})$$

$$\frac{3}{2} n_0 K_B \frac{\partial \delta T}{\partial t} = -n_0 K_B T_0 \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (\text{I.68})$$

siendo  $\delta p = \delta n K_B T_0 + n_0 K_B \delta T$  la desviación de la presión local con respecto al equilibrio,  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  el tensor viscoso y el flujo de calor, respectivamente. En nuestro caso

$$\dot{\mathcal{P}} = n_0 \langle \mathcal{I}, \Delta\phi \rangle \quad (\text{I.69})$$

y

$$\mathbf{q} = n_0 \langle \mathbf{J}, \Delta\phi \rangle \quad (\text{I.70})$$

Las expresiones para  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  se obtienen al sustituir (I.63), que es precisamente la ecuación que describe la evolución de los momentos no contenidos en el espacio hidrodinámico, en (I.69) y (I.70) obteniéndose

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{P}} = & -\frac{n_0}{K_B T_0^2} \int_0^t d\tau \langle \mathcal{I}, e^{-\tau \hat{L}} \mathbf{J} \rangle \cdot \nabla \delta T(\mathbf{r}, t - \tau) \\ & - \frac{n_0}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \langle \mathcal{I}, e^{-\tau \hat{L}} \mathcal{I} \rangle : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, t - \tau) + \mathcal{R}_{\dot{\mathcal{P}}}(t) \end{aligned} \quad (\text{I.71})$$

y

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = & -\frac{n_0}{K_B T_0^2} \int_0^t d\tau \langle \mathbf{J}, e^{-\tau \hat{L}} \mathbf{J} \rangle \cdot \nabla \delta T(\mathbf{r}, t - \tau) \\ & - \frac{n_0}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \langle \mathbf{J}, e^{-\tau \hat{L}} \mathcal{I} \rangle : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, t - \tau) + \mathbf{R}_{\mathbf{q}}(t) \end{aligned} \quad (\text{I.72})$$

donde

$$\mathcal{R}_{\dot{\mathcal{P}}} = n_0 \langle \mathcal{I}, e^{-t \hat{L}} \Delta\phi(0) \rangle \quad \text{y} \quad \mathbf{R}_{\mathbf{q}} = n_0 \langle \mathbf{J}, e^{-t \hat{L}} \Delta\phi(0) \rangle \quad (\text{I.73a, b})$$

contienen a las condiciones iniciales del problema. Como puede verse, estas expresiones para el tensor viscoso y el flujo de calor tienen un carácter no local, no instantáneo y que depende de la distribución inicial a través de (I.73a,b). Aunque ésta es la solución formal del problema, lo que nos interesa es comparar este resultado con los obtenidos a través de los métodos de Chapman-Enskog y Grad. Esto se logra tomando la aproximación de tiempos hidrodinámicos ( $\tau \ll t$ ) en las expresiones (I.71) y (I.72) como a continuación se muestra.

### §I.4.3 La Solución Normal

Una solución de la ecuación de Boltzmann que no dependa explícitamente de las condiciones iniciales ni del tiempo se conoce como una solución normal. Esta condición es equivalente a la que se usó en el método de Chapman-Enskog, por lo que la solución normal es válida dentro de régimen hidrodinámico. Para trabajar en este régimen, primero necesitamos modificar el operador  $e^{-t\hat{L}}$ , ya que éste contiene la dinámica del problema. Como primer paso reescribimos a  $\hat{L}$  como

$$\hat{L} = P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} + P_{\perp} n_0 \Omega P_{\perp}$$

y notamos que el operador  $e^{-t\hat{L}}$  nos sirve para calcular cantidades del tipo  $\langle \psi, e^{-t\hat{L}} \chi \rangle$ . Si desarrollamos la exponencial en serie de potencias vemos que las cantidades que debemos evaluar son de la forma  $\langle \psi, (P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} + P_{\perp} n_0 \Omega P_{\perp}) \chi \rangle$ . Si en el segundo sumando de esta última expresión sustituimos  $P_{\perp} = 1 - P$  y usamos la definición (I.60) del proyector  $P$  obtenemos

$$\langle \psi, P_{\perp} n_0 \Omega P_{\perp} \chi \rangle = \langle \psi, n_0 \Omega \chi \rangle.$$

Esta última igualdad nos permite escribir al operador  $\hat{L}$  de la forma

$$\hat{L} = n_0 \Omega + P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp}$$

Ahora, si desarrollamos el operador  $e^{-tP_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp}}$  y nos quedamos con términos lineales en los gradientes obtenemos, para  $e^{-t\hat{L}}$ , que

$$e^{-t\hat{L}} \approx e^{-tn_0\Omega} - te^{-tn_0\Omega} P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp}$$

Aplicando la transformada de Laplace a esta última expresión y usando

$$\mathcal{L}(-te^{-tn_0\Omega}) = -\frac{1}{(s + n_0\Omega)^2}$$

resulta

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(e^{-t\hat{L}}) &= \mathcal{L}(e^{-tn_0\Omega}) + \mathcal{L}(-te^{-tn_0\Omega}) P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} \\ &= \mathcal{L}(e^{-tn_0\Omega}) - \frac{1}{(s + n_0\Omega)^2} P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} \\ &= \mathcal{L}(e^{-tn_0\Omega}) - \frac{1}{(s + n_0\Omega)^2} P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} \frac{1}{(s + n_0\Omega)^2}. \end{aligned}$$

El último paso se justifica porque el operador  $P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp}$  actúa sobre funciones de la velocidad molecular  $\mathbf{c}$  y de las coordenadas  $\mathbf{r}$ . Entonces

$$\mathcal{L}(e^{-t\hat{L}}) = \mathcal{L}(e^{-tn_0\Omega}) - \mathcal{L}[(e^{-tn_0\Omega}) P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} (e^{-tn_0\Omega})].$$

Tomando la transformada inversa de esta última expresión nos da

$$e^{-t\hat{L}} = e^{-tn_0\Omega} - \int_0^t d\tau e^{-\tau n_0\Omega} P_{\perp} \mathbf{c} \cdot \nabla P_{\perp} e^{-(t-\tau)n_0\Omega}. \quad (\text{I.74})$$

Como  $n_0\Omega\mathbf{a} = 0$  cuando  $\mathbf{a}$  es un invariante colisional, es claro que el primer eigenvalor de  $n_0\Omega$  es 0. Si el eigenvalor más pequeño y no nulo es  $\omega_1$ , entonces todos los términos de (I.74) se comportan como

$$e^{-tn_0\Omega} \longrightarrow e^{-\omega_1 t}.$$

Utilizando la aproximación  $\omega \sim \tau^{-1}$  [7] ( $\tau =$  tiempo libre medio), tenemos que

$$\lim_{\tau \ll t} e^{-t\dot{L}} \Delta\phi(0) \sim \lim_{\tau \ll t} e^{t/\tau} \Delta\phi(0) = 0,$$

por lo que (I.63) toma la forma

$$\Delta\phi_N(t) = - \int_0^\infty d\tau e^{-\tau\dot{L}} P_\perp L\phi_h(t - \tau) \quad (\text{I.75})$$

El límite superior se extendió a infinito porque  $\tau \ll t$ . Además, por la misma razón que nos llevó a eliminar a las condiciones iniciales,  $\mathbf{R}_q = \mathcal{R}_p = 0$ , lo que coincide con la suposición de la existencia de una solución normal (después de muchas colisiones, el sistema olvida su estado inicial).

Para obtener una expresión más sencilla de la solución normal tenemos que desarrollar a la ecuación (I.75) en potencias de los gradientes y derivadas temporales, quedándonos con los términos lineales. Para conseguir esto, sustituimos a

$$P_\perp L\phi_h(t - \tau) \approx P_\perp L(\phi_h(t) - \tau\partial_t\phi_h(t))$$

y a (I.74) en (I.75), con lo que obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta\phi_N = & -(n_0\Omega)^{-1} P_\perp L\phi_h(t) + (n_0\Omega)^{-2} P_\perp L\partial_t\phi_h(t) \\ & + (n_0\Omega)^{-1} P_\perp \mathbf{c} \cdot \nabla P_\perp (n_0\Omega)^{-1} P_\perp L\phi_h(t) \end{aligned} \quad (\text{I.76})$$

Esta última expresión contiene todas las aproximaciones necesarias para el caso en que  $\tau \ll t$ . Además, se usaron los siguientes resultados

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau n_0\Omega} &= -(n_0\Omega)^{-1} e^{-\tau n_0\Omega} \Big|_0^\infty = (n_0\Omega)^{-1} \\ \int_0^\infty d\tau \tau e^{-\tau n_0\Omega} &= -(n_0\Omega)^{-1} e^{-\tau n_0\Omega} (\tau + (n_0\Omega)^{-1}) \Big|_0^\infty = (n_0\Omega)^{-2} \end{aligned}$$

#### §I.4.4 Ecuaciones Constitutivas

Las expresiones para el tensor viscoso y el flujo de calor en el límite hidrodinámico se obtienen de sustituir a (I.76) en las ecuaciones (I.69) y (I.70). Para el caso del tensor viscoso tenemos

$$\begin{aligned}\dot{P}_{\alpha\beta} &= n_0 \langle I_{\alpha\beta}, \Delta\phi_N \rangle \\ &= -\frac{1}{K_B T_0} \langle I_{\alpha\beta}, \Omega^{-1} I_{\epsilon\delta} \rangle \nabla_\delta u_\epsilon + \frac{1}{n_0 K_B T_0} \langle I_{\alpha\beta}, \Omega^{-2} I_{\epsilon\delta} \rangle \partial_t \nabla_\delta u_\epsilon \\ &\quad + \frac{1}{n_0 K_B T_0^2} \langle I_{\alpha\beta}, \Omega^{-1} P_\perp c_\delta P_\perp \Omega^{-1} J_\gamma \rangle \nabla_\delta \nabla_\gamma \delta T\end{aligned}\quad (I.77)$$

Puesto que  $\Omega$  es un operador isotrópico en el espacio de las velocidades, se cumple que

$$\langle I_{\alpha\beta}, \Omega^{-s} I_{\epsilon\delta} \rangle = \frac{1}{10} \langle \mathcal{I}; \Omega^{-s} \mathcal{I} \rangle \left( \delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\epsilon} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\epsilon\delta} \right)$$

y

$$\langle I_{\alpha\beta}, \Omega^{-1} P_\perp c_\delta P_\perp \Omega^{-1} J_\gamma \rangle = \frac{1}{10} \langle \mathcal{I}; \Omega^{-1} P_\perp c P_\perp \Omega^{-1} \mathcal{J} \rangle \left( \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\delta\gamma} \right).$$

Sustituyendo estas dos últimas expresiones en (I.77) nos da como resultado

$$\dot{P} = -2\mu \dot{\mathcal{E}} + \psi_p \overline{\nabla \nabla \delta T} + \xi_p \frac{\partial \dot{\mathcal{E}}}{\partial t}\quad (I.78)$$

donde  $\mu$  es la viscosidad cortante expresada como

$$\mu = \frac{1}{10 K_B T_0} \langle \mathcal{I}; \Omega^{-1} \mathcal{I} \rangle,\quad (I.79)$$

mientras que  $\psi_p$  y  $\xi_p$  son los coeficientes de transporte que corresponden a coeficientes de Burnett y que quedan escritos en términos de los paréntesis de colisión de la forma

$$\xi_p = \frac{1}{5 n_0 K_B T_0} \langle \mathcal{I}; \Omega^{-2} \mathcal{I} \rangle\quad (I.80)$$

$$\psi_p = \frac{1}{5 n_0 K_B T_0^2} \langle \mathcal{I}; \Omega^{-1} P_\perp c P_\perp \Omega^{-1} \mathcal{J} \rangle\quad (I.81)$$

De igual forma sustituimos a (I.76) en (I.70) para obtener la expresión para el flujo de calor, que es

$$\begin{aligned}q_\alpha &= n_0 \langle J_\alpha, \Delta\phi_N \rangle \\ &= -\frac{1}{K_B T_0^2} \langle J_\alpha, \Omega^{-1} J_\beta \rangle \nabla_\beta \delta T + \frac{1}{n_0 K_B T_0^2} \langle J_\alpha, \Omega^{-2} J_\beta \rangle \partial_t \nabla_\beta \delta T \\ &\quad + \frac{1}{n_0 K_B T_0} \langle J_\alpha, \Omega^{-1} P_\perp c_\beta P_\perp \Omega^{-1} I_{\gamma\delta} \rangle \nabla_\beta \nabla_\delta u_\gamma\end{aligned}\quad (I.82).$$

Si ahora sustituimos

$$\langle J_\alpha, \Omega^{-s} J_\beta \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{J} \cdot \Omega^{-s} \mathbf{J} \rangle \delta_{\alpha\beta}$$

y

$$\langle J_\alpha, \Omega^{-1} P_\perp c_\beta P_\perp \Omega^{-1} I_{\gamma\delta} \rangle = \frac{1}{10} \langle \mathbf{J} \Omega^{-1} P_\perp \mathbf{c} P_\perp \Omega^{-1} : \mathcal{T} \rangle \left( \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right)$$

en (I.82), obtenemos la ecuación constitutiva para el flujo de calor

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla \delta T + \chi_p \nabla \cdot \dot{\mathcal{E}} + \gamma_p \frac{\partial \nabla \delta T}{\partial t}, \quad (\text{I.83})$$

siendo

$$\lambda = \frac{1}{3K_B T_0^2} \langle \mathbf{J} \cdot \Omega^{-1} \mathbf{J} \rangle \quad (\text{I.84})$$

la conductividad térmica y

$$\chi_p = \frac{1}{5n_0 K_B T_0} \langle \mathbf{J} \Omega^{-1} P_\perp \mathbf{c} P_\perp \Omega^{-1} : \mathcal{I} \rangle \quad (\text{I.85})$$

$$\gamma_p = \frac{1}{3n_0 K_B T_0^2} \langle \mathbf{J} \cdot \Omega^{-2} \mathbf{J} \rangle \quad (\text{I.86})$$

los coeficientes de transporte en el régimen de Burnett.

### §I.5 Comparación entre los Diferentes Métodos

Para concluir este capítulo sólo nos falta comprobar que los valores de los coeficientes de transporte obtenidos con los tres métodos antes esbozados coinciden. Esto es importante porque, como ya mencionábamos, las expresiones (I.34a,b) y (I.35a,b) obtenidas con el método de Chapman-Enskog no tienen la misma forma que las expresiones (I.54a,b) y (I.55a,b) obtenidas usando el método de Grad. Asimismo, como están escritas en términos del operador de proyección  $P$ , las expresiones (I.80,81,85,86) no parecen tener semejanza con aquellas obtenidas usando los dos métodos ya antes mencionados.

Puesto que la integral de colisión  $\Omega^{(2,2)}$  ya está tabulada en la literatura [6,21,24], la estrategia más práctica será tratar de escribir a todos los coeficientes de transporte hasta el momento obtenidos en función de esta cantidad, como a continuación se muestra.

### §I.5.1 Comparación entre los Métodos de Chapman-Enskog y Grad

Nuestro primer paso será demostrar que la viscosidad cortante y el coeficiente de conductividad térmica son idénticos en ambos métodos.

Para el coeficiente de conductividad térmica obtenido por medio del método de Chapman-Enskog

$$\lambda = \frac{2K_B^2 T}{3m} [\mathbf{A}, \mathbf{A}]$$

escribimos el paréntesis de colisión  $[\mathbf{A}, \mathbf{A}]$ , usando (I.24), como

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}, \mathbf{A}] &= \left[ \sum_{p=1}^{\infty} a_p S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(v^2) \mathbf{v}, \mathbf{A} \right] \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} a_p [S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(v^2) \mathbf{v}, \mathbf{A}] \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} a_p \alpha_p \end{aligned} \quad (\text{I.87})$$

donde

$$\alpha_p = [S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(v^2) \mathbf{v}, \mathbf{A}] \quad (\text{I.88})$$

Utilizando la definición del paréntesis de colisión encontramos que

$$\alpha_p = \begin{cases} -\frac{15}{4}, & \text{si } p = 1; \\ 0, & \text{si } p \neq 1, \end{cases} \quad (\text{I.89})$$

por lo que escribimos a (I.88) como

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}] = -\frac{15}{4} a_1 \quad (\text{I.90})$$

Utilizando otra vez la definición (I.24) en (I.88) obtenemos

$$\sum_{q=1}^{\infty} a_q a_p = \alpha_p, \quad (\text{I.91})$$

siendo

$$a_{qp} \equiv [S_{\frac{3}{2}}^{(q)}(v^2) \mathbf{v}, S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(v^2) \mathbf{v}] \quad (\text{I.92})$$

Puesto que cantidades como (I.92) ya están tabuladas en la literatura, tenemos que (I.91) es un conjunto infinito de ecuaciones cuyas incógnitas son el conjunto infinito de coeficientes  $a_q$ . Para resolverla tomamos una aproximación hasta cierto orden. Esto es, en lugar de (I.91), resolvemos

$$\sum_{q=1}^m a_q^{(m)} a_{pq} = \alpha_p$$

hasta el orden  $m$  de aproximación que se desee. Para  $m = 1$  obtenemos la aproximación de más bajo orden, la cual, usando (I.89) y (I.92) se escribe como

$$a_1^{(1)} = -\frac{15}{4} \frac{1}{[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(v^2)\mathbf{v}, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(v^2)\mathbf{v}]} \quad (\text{I.93})$$

Según Chapman & Cowling[6] tenemos que

$$[S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(v^2)\mathbf{v}, S_{\frac{3}{2}}^{(1)}(v^2)\mathbf{v}] = 4\Omega^{(2,2)},$$

por lo que, al sustituir (I.93) en (I.90) resulta

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}] = \left(\frac{15}{4}\right)^2 \frac{1}{4\Omega^{(2,2)}}.$$

Usando este resultado en la expresión para el coeficiente de conductividad térmica se obtiene

$$\lambda = \frac{75}{32} \frac{K_B T}{m\Omega^{(2,2)}},$$

que resulta idéntica a la expresión (I.47) obtenida por el método de Grad.

Por un razonamiento totalmente análogo, encontramos que el paréntesis de colisión  $[\mathcal{B}, \mathcal{B}]$  que aparece en la expresión para la viscosidad constante

$$\mu = \frac{2}{5} K_B T [\mathcal{B}, \mathcal{B}]$$

se relaciona con  $\Omega^{(2,2)}$  por medio de

$$[\mathcal{B}, \mathcal{B}] = \left(\frac{5}{2}\right)^2 \frac{1}{4\Omega^{(2,2)}},$$

lo que nos permite escribir

$$\mu = \frac{5}{8} \frac{K_B T}{\Omega^{(2,2)}},$$

siendo esta expresión idéntica a (I.45) obtenida también usando el método de Grad.

Ahora, de las expresiones para  $\lambda$  y  $\mu$  es inmediato que

$$\lambda = \frac{15K_B}{4m} \mu.$$

Usando esta igualdad junto con  $p = nK_B T$ , es fácil mostrar que

$$\begin{aligned} \psi_{\text{CE}} = \psi_{\text{G}} &= \frac{4}{5} \frac{\mu\lambda}{p}, \\ \xi_{\text{CE}} = \xi_{\text{G}} &= \frac{2\mu^2}{p}, \\ \chi_{\text{CE}} = \chi_{\text{G}} &= \frac{4}{5} \frac{\mu\lambda T}{p}, \\ \gamma_{\text{CE}} = \gamma_{\text{G}} &= \frac{2}{5} \frac{m\lambda^2}{K_B p}. \end{aligned}$$

Estas igualdades demuestran que ambos métodos dan los mismos resultados.

### §I.5.2 Comparación entre los Métodos de Grad y de Proyectores

Para poder hacer la comparación, primero tenemos que expresar a los coeficientes de transporte  $\lambda_p$ ,  $\mu_p$ ,  $\psi_p$ ,  $\xi_p$ ,  $\chi_p$  y  $\gamma_p$  dados por las expresiones (I.79-81,84-86) en una forma que no involucre directamente a los operadores de proyección  $P$ . Primero hacemos notar que (I.64)

$$P_{\perp}L\phi_h = \left( \frac{\mathbf{J}}{K_B T_0^2} \right) \cdot \nabla \delta T + \left( \frac{\mathcal{I}}{K_B T_0} \right) : \nabla \mathbf{u},$$

es la ecuación linealizada de Boltzmann (I.18), que en nuestro caso escribimos como

$$\left( \frac{\mathbf{J}}{K_B T_0^2} \right) \cdot \nabla \delta T + \left( \frac{\mathcal{I}}{K_B T_0} \right) : \nabla \mathbf{u} = n_0 \Omega \psi, \quad (\text{I.94})$$

y cuya solución tiene la forma[24]

$$\psi = \frac{1}{n} \mathbf{A} \cdot \nabla \delta T + \frac{1}{n} \mathcal{B} : \nabla \mathbf{u} + \alpha \cdot \mathbf{a},$$

siendo  $\alpha \cdot \mathbf{a}$  una combinación lineal de los cinco modos adicionales. Si sustituimos esta solución en (I.94), usamos  $n_0 \Omega \mathbf{a} = 0$  e igualamos términos, obtenemos

$$\Omega \mathbf{A} = \frac{1}{K_B T_0^2} \mathbf{J} \quad , \quad \Omega \mathcal{B} = \frac{1}{K_B T_0} \mathcal{I}. \quad (\text{I.95a, b})$$

Sustituyendo estas ecuaciones en las expresiones para los coeficientes de transporte (I.79-81) y (I.84-86) nos da como resultado, para la conductividad térmica y la viscosidad cortante,

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{A} \rangle \quad , \quad \mu = \frac{1}{10} \langle \mathcal{I} : \mathcal{B} \rangle \quad (\text{I.96})$$

y, para el resto de los coeficientes de transporte,

$$\psi_p = \frac{K_B T_0}{5n_0} \langle \mathcal{B} : \mathbf{c} \mathbf{A} \rangle, \quad \xi_p = \frac{K_B T_0}{5n_0} \langle \mathcal{B} : \mathcal{B} \rangle \quad (\text{I.97a, b})$$

$$\chi_p = \frac{K_B T_0^2}{5n_0} \langle \mathbf{A} \mathbf{c} : \mathcal{B} \rangle, \quad \gamma_p = \frac{K_B T_0^2}{3n_0} \langle \mathbf{A} : \mathbf{A} \rangle \quad (\text{I.98a, b})$$

Además de (I.95), se hizo uso de la simetría de  $\Omega$  ( $\langle \psi, \Omega \phi \rangle = \langle \phi, \Omega \psi \rangle \quad \forall \phi, \psi$ ) y de las relaciones

$$P_{\perp} \mathbf{A} = \mathbf{A} \quad \text{y} \quad P_{\perp} \mathcal{B} = \mathcal{B}$$

Si recordamos que  $\mathbf{A}$  y  $\mathcal{B}$  pueden expresarse en términos de los polinomios de Sonine, tenemos que la expresión de más bajo orden ( $p = 1$  en las ecuaciones I.24 y I.25) se puede escribir en términos de las corrientes microscópicas (I.65a,b) como

$$\mathbf{A} = a_{\lambda} \mathbf{J} \quad \text{y} \quad \mathcal{B} = a_{\mu} \mathcal{I} \quad (\text{I.99})$$

Si sustituimos estas expresiones en (I.95a) y (I.95b) obtenemos las expresiones para  $a_\lambda$  y  $a_\mu$ , que son

$$a_\lambda = \frac{1}{K_B T_0^2} \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle}{\langle \mathbf{J} \cdot \Omega \mathbf{J} \rangle} \quad \text{y} \quad a_\mu = \frac{1}{K_B T_0} \frac{\langle \mathcal{I} : \mathcal{I} \rangle}{\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle}, \quad (\text{I.100})$$

donde los denominadores de estas ecuaciones están relacionados por

$$\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle = \left( \frac{2m}{K_B T_0} \right) \langle \mathbf{J} \cdot \Omega \mathbf{J} \rangle. \quad (\text{I.101})$$

Sabiendo que

$$\langle c^6 \rangle = 105 \left( \frac{K_B T_0}{m} \right)^3, \quad \langle c^4 \rangle = 15 \left( \frac{K_B T_0}{m} \right)^2 \quad \text{y} \quad \langle c^2 \rangle = 3 \left( \frac{K_B T_0}{m} \right)$$

es fácil calcular, de (I.65a,b), las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle &= \frac{15(K_B T_0)^3}{2m}, \quad \langle \mathcal{I} : \mathcal{I} \rangle = 10(K_B T_0)^2 \\ \text{y} \quad \langle \mathcal{I} : \Omega \mathbf{J} \mathbf{c} \rangle &= 10 \frac{(K_B T_0)^3}{m}. \end{aligned} \quad (\text{I.102})$$

Por último,  $\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle$  se relaciona con la integral de colisión por medio de

$$\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle = 4(2K_B T_0)^2 \Omega^{(2,2)} \quad (\text{I.103})$$

Haciendo uso de (I.100-I.103) podemos calcular a todos los coeficientes de transporte en función de  $\Omega^{(2,2)}$ . Para la viscosidad cortante tendremos

$$\begin{aligned} \mu_p &= \frac{1}{10} \langle \mathcal{I} : \mathcal{B} \rangle \\ &= \frac{1}{10 K_B T_0} \frac{\langle \mathcal{I} : \mathcal{I} \rangle^2}{\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle} \\ &= \frac{5 K_B T_0}{8 \Omega^{(2,2)}} \\ &= \mu_G, \end{aligned}$$

mientras que, para el flujo de calor,

$$\begin{aligned} \lambda_p &= \frac{1}{3} \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{A} \rangle \\ &= \frac{2}{3} \frac{m}{T_0 (K_B T_0)^2} \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle^2}{\langle \mathcal{I} : \Omega \mathcal{I} \rangle} \\ &= \frac{75}{32} \frac{K_B^2 T_0}{m \Omega^{(2,2)}} \\ &= \lambda_G. \end{aligned}$$

Para los coeficientes de transporte correspondientes al tensor viscoso tenemos

$$\begin{aligned}
 \psi_p &= \frac{K_B T_0}{5n_0} \langle \mathcal{B} : \mathbf{cA} \rangle \\
 &= \frac{K_B T_0}{5n_0} (a_\mu a_\lambda \langle \mathcal{I} : \mathbf{cJ} \rangle) \\
 &= \frac{K_B T_0}{5n_0} \left( \frac{1500}{256} \frac{K_B}{m(\Omega^{(2,2)})^2} \right) \\
 &= \frac{4}{5p_0} \lambda \mu \\
 &= \psi_G
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 \xi_p &= \frac{K_B T_0}{5n_0} \langle \mathcal{B} : \mathcal{B} \rangle \\
 &= \frac{K_B T_0}{5n_0} (a_\mu^2 \langle \mathcal{I} : \mathcal{I} \rangle) \\
 &= \frac{K_B T_0}{5n_0} \left( \frac{1000}{256} \frac{1}{m(\Omega^{(2,2)})^2} \right) \\
 &= \frac{2}{p_0} \mu^2 \\
 &= \xi_G,
 \end{aligned}$$

donde hemos usado  $\lambda_{CE} = \lambda_G \equiv \lambda$  y  $\mu_{CE} = \mu_G \equiv \mu$ , puesto que ya hemos demostrado su igualdad en los tres esquemas.

Para los coeficientes de Burnett correspondientes al flujo de calor resulta

$$\begin{aligned}
 \chi_p &= \frac{K_B T_0^2}{5n_0} \langle \mathbf{Ac} : \mathcal{B} \rangle \\
 &= \frac{K_B T_0^2}{5n_0} \left( \frac{1500}{256} \frac{K_B}{m(\Omega^{(2,2)})^2} \right) \\
 &= \frac{4}{5p_0} \lambda \mu T_0 \\
 &= \chi_G
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 \gamma_p &= \frac{K_B T_0^2}{3n_0} \langle \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \rangle \\
 &= \frac{K_B T_0^2}{3n_0} (a_\lambda^2 \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle) \\
 &= \frac{K_B T_0^2}{3n_0} \left( \frac{13500}{2048} \frac{K_B}{mT_0(\Omega^{(2,2)})^2} \right) \\
 &= \frac{2}{5} \frac{m\lambda^2}{K_B p_0} \\
 &= \gamma_G,
 \end{aligned}$$

con lo que se demuestra la equivalencia entre los métodos de proyectores y de Grad.

Como en cualquiera de los métodos el resultado es el mismo, podemos entonces escribir las expresiones generales para  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  de la siguiente manera

$$\dot{\mathcal{P}} = -2\mu\dot{\mathcal{E}} + \psi\nabla\dot{\nabla}T + \xi\frac{\partial\dot{\mathcal{E}}}{\partial t} \quad (\text{I.104})$$

$$\mathbf{q} = -\lambda\nabla T + \chi\nabla\cdot\dot{\mathcal{E}} + \gamma\frac{\partial\nabla T}{\partial t}, \quad (\text{I.105})$$

donde los coeficientes de transporte están dados por

$$\psi = \frac{4}{5}\frac{\mu\lambda}{p}, \quad \xi = \frac{2\mu^2}{p} \quad (\text{I.106a, b})$$

$$\chi = \frac{4}{5}\frac{\mu\lambda T}{p}, \quad \gamma = \frac{2}{5}\frac{m\lambda^2}{K_B p} \quad (\text{I.107a, b})$$

## CAPITULO II

### Violación de las Relaciones de Onsager

En el capítulo anterior dimos una descripción de la Teoría Cinética de gases diluidos, que es una teoría mesoscópica de los fenómenos irreversibles que ocurren en estos sistemas. De este esquema pudimos calcular las ecuaciones de conservación y las ecuaciones constitutivas, con los coeficientes de transporte expresados en función de parámetros que dependen del potencial intermolecular. Existen, sin embargo, teorías fenomenológicas que describen esos mismos fenómenos y, por lo tanto, debemos encontrar de que forma se relacionan ambos esquemas. Para hacerlo, primero haremos una exposición de la teoría macroscópica que usaremos de aquí en adelante. Ésta se conoce como la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) y aquí daremos la versión que desarrolló Onsager en 1931[25,26,27].

Como a continuación veremos, las relaciones de reciprocidad de Onsager van a jugar un papel central en toda nuestra discusión, pues parece que las ecuaciones derivadas de la microscopía del sistema no satisfacen estas relaciones macroscópicas. Sin embargo, éstas dependen directamente de la invariancia ante inversiones temporales que las ecuaciones de movimiento de las partículas individuales del sistema poseén. Por eso, nuestro primer objetivo será entender el contenido de estas relaciones en el contexto de la Termodinámica Irreversible Lineal.

#### §II.1 Las Relaciones de Reciprocidad de Onsager

Nuestro punto de partida será definir el estado termodinámico de un sistema fuera de equilibrio por medio de un conjunto de variables macroscópicas extensivas e independientes, denotadas por  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ . Por simplicidad supondremos que éstas son funciones pares del tiempo. Esto es, si  $t \rightarrow -t$ , entonces  $\alpha_i(t) = \alpha_i(-t)$ . Si los valores de estas variables en el equilibrio son  $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$ , las desviaciones del equilibrio se escriben como  $\delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\alpha_n$  y cumplen con la siguiente relación

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \delta\alpha_i. \quad (\text{II.1})$$

Tenemos entonces que la entropía  $S(\alpha)$  puede expresarse como

$$S = S_0 + \Delta S, \quad (\text{II.2})$$

donde  $S_0$  es la entropía de equilibrio, en la cual  $\delta\alpha_i = 0$ , mientras que  $\Delta S$  es la entropía asociada a las fluctuaciones y que se puede escribir como

$$\Delta S = \Delta S(\delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\alpha_n). \quad (\text{II.3})$$

A continuación supondremos que las fluctuaciones alrededor del equilibrio local son suficientemente pequeñas como para desarrollar a  $S$  alrededor de  $S_0$ , de tal manera que podemos escribir

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_0 \delta\alpha_i \delta\alpha_j$$

o bien, definiendo la matriz simétrica  $g$  como

$$g_{ij}^{-1} \equiv \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_0,$$

tenemos

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij}^{-1} \delta \alpha_i \delta \alpha_j. \quad (\text{II.4})$$

De esta expresión para la entropía podemos calcular las fuerzas termodinámicas, que son las responsables de llevar al sistema a su estado de equilibrio. Éstas se definen como

$$X_i = -\frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \alpha_i}, \quad (\text{II.5})$$

y si usamos la definición (II.4) para la entropía resulta

$$X_i = \sum_j g_{ij}^{-1} \delta \alpha_j.$$

Si despejamos a  $\delta \alpha$  de la ecuación anterior tenemos

$$\delta \alpha_i = \sum_j g_{ij} X_j. \quad (\text{II.6})$$

Volviendo a las fluctuaciones  $\delta \alpha_i$ , supondremos que las ecuaciones fenomenológicas que obedecen son lineales. Esto es, son de la forma

$$\frac{\partial \delta \alpha_i}{\partial t} = -\sum_j M_{ij} \delta \alpha_j \quad (\text{II.7})$$

Ahora, si sustituimos (II.6) en (II.7) obtenemos una relación sumamente importante

$$\frac{\partial \delta \alpha_i}{\partial t} = -\sum_j L_{ij} X_j, \quad (\text{II.8})$$

donde  $L_{ij} = M_{ik} g_{kj}$ . Si se definen los flujos  $J_i$  producidos por las fuerzas termodinámicas como

$$J_i \equiv \frac{\partial \delta \alpha_i}{\partial t},$$

vemos que (II.8) establece que hay una relación lineal entre fuerzas y flujos termodinámicos.

Para completar el esquema de Onsager hay que calcular la producción de entropía. Para hacerlo definimos la velocidad con la cual se produce la entropía como  $\sigma \equiv \Delta \dot{S} = \frac{d\Delta S}{dt}$ . De acuerdo con las ecuaciones (II.3) y (II.5) esta cantidad se calcula de inmediato

$$\sigma = \sum_i \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \alpha_i} \right) \delta \dot{\alpha}_i = -\sum_i X_i J_i.$$

Esta expresión será fundamental para calcular las fuerzas termodinámicas en el siguiente capítulo.

El teorema de Onsager establece que la matriz  $\mathcal{L}$  que aparece en (II.8) satisface la siguiente propiedad de simetría

$$L_{ij} = L_{ji}^* \quad (\text{II.9})$$

La validez de esta relación puede establecerse usando argumentos fenomenológicos[25], aunque también puede darse una deducción microscópica[1,26] en la cual se usa la paridad de las variables  $\vec{\alpha}$ .

Ahora, ¿qué ocurre si también hay variables impares involucradas? Para variables impares (i.e.  $\beta_i(-t) = -\beta_i(t)$ ) el resultado (II.9) no se altera significativamente y el proceso de obtención es casi idéntico al aquí mostrado, sólo que incluyendo las variables  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m$ . En este caso sustituimos a (II.9) por

$$L_{ij}^{\alpha\alpha} = L_{ji}^{\alpha\alpha} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n), \quad (\text{II.10})$$

$$L_{ij}^{\alpha\beta} = -L_{ji}^{\beta\alpha} \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m) \quad (\text{II.11})$$

$$L_{ij}^{\beta\beta} = L_{ji}^{\beta\beta} \quad (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (\text{II.12})$$

Las tres ecuaciones anteriores constituyen el "Teorema de Onsager" cuando hay variables pares e impares, simultáneamente[28]. Éste puede expresarse de una forma más compacta si definimos la variable  $\tau_k$  como

$$\tau_k = \begin{cases} +1 & \text{si } \tau_k = \alpha_k; \\ -1 & \text{si } \tau_k = \beta_k. \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Dicho de otra manera, la matriz  $\tau$  refleja las paridades de todas las variables involucradas en el problema. Haciendo uso de estas variables definimos a continuación a la matriz  $\tau$  como

$$\tau = \begin{pmatrix} \tau_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tau_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \tau_{mn} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.14})$$

Entonces las ecuaciones (II.10-12) pueden escribirse de la forma

$$L_{ji}^* = \tau_{ik} L_{kl} \tau_{lj} \quad (\text{II.15})$$

y en notación matricial como

$$\mathcal{L}^\dagger = \tau \mathcal{L} \tau. \quad (\text{II.16})$$

Esta última ecuación es el resultado más importante de esta sección, pues es precisamente esta relación la que no satisfacen las ecuaciones de Burnett, como a continuación se muestra.

## §II.2 Violación de las Relaciones de Onsager

En esta sección demostraremos que las ecuaciones hidrodinámicas (I.9,10,12), escritas en la forma (II.8), violan las relaciones de reciprocidad de Onsager (II.16) si se toman las expresiones del tensor de presiones y el vector de flujo de calor hasta la aproximación de Burnett. Nuestra demostración sigue esencialmente, aunque con ligeras excepciones, el trabajo de McLennan[10].

Las ecuaciones de conservación (en ausencia de fuerzas externas) son

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\nabla\cdot\mathbf{u} \quad (\text{II.17})$$

$$\frac{D(nE)}{Dt} = -nE\nabla\cdot\mathbf{u} - \nabla\cdot\mathbf{q} - \mathcal{P}:\nabla\mathbf{u} \quad (\text{II.18})$$

$$\rho\frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla\cdot\mathcal{P} \quad (\text{II.19})$$

que fueron obtenidas en el capítulo I.

Puesto que nos interesan las ecuaciones de evolución lineales para las fluctuaciones de la densidad  $\rho$ , de la densidad de energía  $\varepsilon = nE$  y de la densidad de momento  $\mathbf{p} = \rho\mathbf{u}$ , primero tenemos que sustituir

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho \quad , \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon$$

en (II.17-19) y eliminar productos cuadráticos en las fluctuaciones, lo que nos da

$$\frac{\partial\delta\rho}{\partial t} = -\rho_0\nabla\cdot\mathbf{u} \quad (\text{II.20})$$

$$\frac{\partial\delta\varepsilon}{\partial t} = -h_0\nabla\cdot\mathbf{u} - \nabla\cdot\mathbf{q} \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{\partial\mathbf{p}}{\partial t} = -\nabla\delta p - \nabla\cdot\mathring{\mathcal{P}} \quad (\text{II.22})$$

hacemos notar que, como la velocidad hidrodinámica es nula en el equilibrio,  $\delta\mathbf{u} = \mathbf{u}$ . Como se usó la definición (I.13) para la energía y  $p = nK_B T$ , también fue necesario introducir las fluctuaciones definidas por

$$p = p_0 + \delta p \quad , \quad n = n_0 + \delta n \quad \text{y} \quad T = T_0 + \delta T.$$

Por último, se usó la definición de entalpía  $h_0 = \frac{5}{2}p_0$ .

Las ecuaciones hidrodinámicas, en la aproximación de Burnett, se obtienen al sustituir las expresiones (I.104) y (I.105) para  $\mathring{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  en (II.20-22). Sin embargo, como nos interesa el comportamiento de las fluctuaciones y los coeficientes de transporte están dados en función de las variables de estado, es necesario hacer algunas simplificaciones.

En las expresiones (I.104) y (I.105) para el tensor viscoso y el flujo de calor sustituimos los valores de los coeficientes de transporte, realizamos un desarrollo alrededor del estado de equilibrio y eliminamos términos cuadráticos o superiores en las fluctuaciones, resulta

$$\mathring{\mathcal{P}} = -2\mu\mathring{\mathcal{E}} + \psi_0(\nabla\nabla\delta T) + \xi_0\frac{\partial\mathring{\mathcal{E}}}{\partial t} \quad (\text{II.23})$$

$$\mathbf{q} = -\lambda\nabla\delta T + \chi_0\nabla\cdot\mathring{\mathcal{E}} + \gamma_0\frac{\partial(\nabla\delta T)}{\partial t} \quad (\text{II.24})$$

donde  $\psi_0$ ,  $\xi_0$ ,  $\chi_0$  y  $\gamma_0$  están evaluados en el equilibrio. Sustituyendo (II.24) y usando

$$\nabla \cdot (\nabla \cdot \dot{\mathcal{E}}) = \frac{2}{3} \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{u})$$

en (II.21) y, de igual manera, sustituyendo (II.23) y usando

$$2\nabla \cdot \dot{\mathcal{E}} = \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u})$$

$$\nabla \cdot (\nabla \nabla \delta T) = \frac{2}{3} \nabla^2 \nabla \delta T$$

en (II.22) obtenemos las ecuaciones hidrodinámicas en la aproximación de Burnett, que se escriben como

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -h_0 \nabla \cdot \mathbf{u} + \lambda \nabla^2 \delta T - \frac{2}{3} \chi_0 \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \gamma_0 \frac{\partial (\nabla^2 \delta T)}{\partial t} \quad (\text{II.26})$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\nabla \delta p + \mu \left( \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right) - \frac{2}{3} \psi_0 \nabla^2 \nabla \delta T - \frac{1}{2} \xi_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right). \quad (\text{II.27})$$

Para poder escribir estas ecuaciones en la forma (II.7) es necesario calcular las fuerzas termodinámicas. Para no interrumpir la continuidad del argumento, sólo las usaremos, dejando su deducción para el capítulo siguiente. Las fuerzas termodinámicas apropiadas para este caso son

$$X_\rho = \frac{1}{\rho_0 T_0} \delta p - \frac{h_0}{\rho_0} X_\varepsilon \quad (\text{II.28})$$

$$X_\varepsilon = \frac{1}{T_0^2} \delta T \quad (\text{II.29})$$

$$\mathbf{X}_p = \frac{1}{T_0} \mathbf{u} \quad (\text{II.30})$$

Haciendo uso de las fuerzas termodinámicas (II.28-30), reescribimos a las ecuaciones (II.25-27) como

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\rho_0 T_0 \nabla \cdot \mathbf{X}_p \quad (\text{II.31})$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -h_0 T_0 \nabla \cdot \mathbf{X}_p + \lambda T_0^2 \nabla^2 X_\varepsilon - \frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{X}_p) - \gamma_0 T_0^2 \frac{\partial \nabla^2 X_\varepsilon}{\partial t} \quad (\text{II.32})$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\rho_0 T_0 \nabla X_\rho - h_0 T_0 \nabla X_\varepsilon + \mu T_0 \left( \nabla^2 \mathbf{X}_p + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{X}_p) \right) - \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla X_\varepsilon - \frac{1}{2} \xi_0 T_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \nabla^2 \mathbf{X}_p + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{X}_p) \right) \quad (\text{II.33})$$

que se pueden poner en la forma matricial sugerida en la ecuación (II.8).

Con el objeto de probar la validez de las relaciones de Onsager es conveniente definir las matrices  $\mathcal{L}_1$ ,  $\mathcal{L}_2$  y  $\mathcal{L}_3$  de tal forma que contengan los términos de primero (Euler), segundo (Navier-Stokes) y tercer orden (Burnett) en las derivadas espaciales y/o temporales, respectivamente. Entonces tenemos que las ecuaciones (II.31-33) se pueden escribir de la forma

$$\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial t} = -(\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3)\mathbf{X},$$

donde

$$\mathcal{L}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \rho_0 T_0 \nabla \\ 0 & 0 & h_0 T_0 \nabla \\ \rho_0 T_0 \nabla & T_0 h_0 \nabla & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{L}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda T_0^2 \nabla^2 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3} \mu T_0 \nabla^2 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{L}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & \frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & \frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix}$$

Para cada una de estas matrices debe cumplirse

$$\mathcal{L}_i^\dagger = \tau \mathcal{L}_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{II.34}),$$

donde  $\tau$  contiene la paridad de las variables de estado. Para nuestro caso particular

$$\tau = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Para los operadores  $\nabla$  y  $\partial_t$  es fácil demostrar que  $\nabla^\dagger = -\nabla$  y  $\partial_t^\dagger = -\partial_t$ .

Sustituyendo las expresiones de las matrices  $\mathcal{L}_i$  en la ecuación (II.34) es inmediato demostrar que  $\mathcal{L}_1$  y  $\mathcal{L}_2$  satisfacen (II.34). Sin embargo, para  $\mathcal{L}_3$  resulta que

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & \frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & \frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & \frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & \frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 (\partial_t \nabla^2)^\dagger & \frac{2}{3} \chi_0 T_0 (\nabla^2 \nabla)^\dagger \\ 0 & \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 (\nabla^2 \nabla)^\dagger & \frac{2}{3} \xi_0 T_0 (\partial_t \nabla^2)^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & -\frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & \frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & -\frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & -\frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & -\frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & -\frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 T_0^2 \partial_t \nabla^2 & -\frac{2}{3} \chi_0 T_0 \nabla^2 \nabla \\ 0 & -\frac{2}{3} \psi_0 T_0^2 \nabla^2 \nabla & \frac{2}{3} \xi_0 T_0 \partial_t \nabla^2 \end{pmatrix}.$$

Esta es, esencialmente, la violación a las relaciones de Onsager que McLennan reportó en 1974 y que, en lo que queda de este trabajo, trataremos de remediar de la manera más satisfactoria posible.

### §II.3 El Esquema de Hubmer y Titulaer

La violación a las relaciones de reciprocidad de Onsager, que fue explicada en la sección anterior, no ha sido muy discutida a fondo, aunque sí mencionada, en la literatura sobre el tema, desde que McLennan descubrió este hecho en 1974. El intento más reciente que trata de resolver el problema es el de Hubmer y Titulaer[18,19]. En esta sección discutiremos el trabajo de estos autores que, a nuestro parecer, es más clara que en la presentación original; ello nos permitirá ver en perspectiva otros enfoques a nuestro problema. Por otra parte, estos autores arguyen que las fuerzas termodinámicas usadas por McLennan no eran las adecuadas. La exposición dada en esta sección nos ayudará, posteriormente, a comprobar que esta observación es correcta, aunque no estemos de acuerdo con la solución al problema de la violación de las relaciones de Onsager propuesta en este contexto.

#### §II.3.1 Observaciones Preliminares

El sistema a estudiar será, otra vez, un gas monatómico diluido. Sin embargo, ahora las partículas están sometidas a la influencia de una fuerza externa derivable de un potencial  $\Phi(\mathbf{r})$ . En este caso la función de distribución correspondiente al equilibrio local se escribe como

$$P_0(\mathbf{c}, \mathbf{r}) = f_0(\mathbf{c})\eta(\mathbf{r}),$$

donde

$$\eta(\mathbf{r}) = n_0 e^{\frac{\Phi(\mathbf{r})}{K_B T_0}}$$

y  $n_0$  es la densidad numérica en el equilibrio termodinámico. La función de distribución  $P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  obedece entonces a la ecuación linealizada de Boltzmann

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla P + \frac{1}{m} \nabla \Phi \cdot \nabla_{\mathbf{c}} P = \eta(\mathbf{r}) J^{(1)} P, \quad (\text{II.35})$$

donde  $J^{(1)}$  está definido en términos del operador de colisión linealizado de Boltzmann como  $J^{(1)} P = n^2 I(P)$ .

A continuación se supone que la función de distribución  $P$  puede expresarse como una combinación lineal de un conjunto (en principio infinito) de variables con paridad definida. Estas variables deben de contener la misma información que  $P$ . Teniendo en cuenta estas observaciones, elegimos como variables relevantes a los coeficientes  $c_k(\mathbf{r}, t)$  del desarrollo

$$P = P_0 + \sum_{i=0}^{\infty} c_i(\mathbf{r}, t) \psi_i(\mathbf{c}), \quad (\text{II.36})$$

donde  $\psi_i$  es un conjunto de funciones ortogonales con respecto al producto escalar

$$\langle F, G \rangle_{\mathbf{c}} = \int d\mathbf{c} f_0^{-1}(\mathbf{c}) F(\mathbf{c}) G(\mathbf{c})$$

esto es, cumplen con la relación

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle_{\mathbf{c}} = \kappa_i \delta_{ij}.$$

Las variables  $c_i$  se obtienen al hacer el producto escalar de la función  $\psi_i$  con la parte de la función de distribución que representa la desviación del equilibrio local,  $P - P_0$ . Tenemos entonces que

$$c_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\kappa} \langle \psi_i, P - P_0 \rangle_c. \quad (\text{II.37})$$

Es conveniente tomar a las primeras 5 funciones  $\psi_i$  como los invariantes colisionales (para los cuales  $J^{(1)}\psi_i = 0$ , los cuales son

$$\psi_0 = f_0(c) \quad ; \quad \psi_{1,2,3} = \frac{m}{K_B T_0} c_{x,y,z} f_0(c) \quad ; \quad \psi_4 = \frac{2}{3(K_B T_0)^2} \left( \frac{1}{2} m c^2 - \frac{3}{2} K_B T_0 \right) f_0(c) \quad (\text{II.38})$$

Aunque podríamos seguir escribiendo momentos de orden superior (esto es,  $\psi_i$  tales que  $i > 4$ ), no será necesario en este momento, ya que estos autores utilizan el método de Chapman-Enskog para resolver (II.35), lo que nos permite despreciar estos momentos cuando estamos en la etapa hidrodinámica.

Si sustituimos el desarrollo (II.36) en la ecuación de Boltzmann (II.35) obtenemos un sistema acoplado de ecuaciones de evolución que tienen la forma

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=0}^{\infty} M_{ij} c_j \quad (\text{II.39})$$

donde  $M_{ij}$  son operadores dependientes de  $\mathbf{r}$  debido al término de interacción  $J^{(1)}P$  en (II.35). Aquí hacemos notar que la ecuación para las variables  $c_i$  dada en (II.39) tiene la forma de la ecuación de relajamiento de las fluctuaciones, ec. (II.7) de la sección anterior. Esto nos lleva a pensar que (II.39) puede escribirse en términos de fuerzas termodinámicas como en la ecuación (II.8), lo cual puede hacerse si sustituimos la expresión (II.36) para la función de distribución en la funcional de entropía

$$S[P] = -K_B \int d\mathbf{r} \int dc P \ln \left( \frac{P}{P_0} \right). \quad (\text{II.40})$$

Quedándonos hasta términos cuadráticos en  $c_i$  tenemos

$$\Delta S^{(2)}[P] = -\frac{1}{2} K_B \sum_i \kappa_i \int d\mathbf{r} \eta^{-1}(\mathbf{r}) (c_i(\mathbf{r}, t))^2 \quad (\text{II.41})$$

Aplicando (II.5), las fuerzas termodinámicas serán

$$X_i = -\frac{\partial \Delta S^{(2)}}{\partial c_i} = K_B \kappa_i \eta^{-1}(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}, t).$$

Entonces (II.39) se reescribe de la siguiente forma

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j K_{ij} X_j, \quad (\text{II.42})$$

donde la matriz  $\mathcal{K}$  está definida como

$$K_{ij} = (K_B \kappa_j)^{-1} M_{ij} \eta(\mathbf{r}).$$

En analogía con (II.8), podemos decir que la matriz  $\mathcal{K}$  obedece a las relaciones de Onsager

$$\mathcal{K}^\dagger = \tau \mathcal{K} \tau,$$

siendo  $\tau$  la matriz que contiene a las paridades de las funciones  $\psi_i$  y que está definida por las ecuaciones (II.13) y (II.14).

Sin embargo, la presencia del factor de peso  $\eta(\mathbf{r})$  en la función de distribución hace conveniente utilizar una forma alternativa de la ecuación (II.42), la cual se obtiene factorizando a  $\eta$  en esa ecuación, dando como resultado

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \mathcal{L}_{ij} c_j. \quad (\text{II.43})$$

La matriz  $\mathcal{L}$ , definida por esta última ecuación, obedece a la relación de reciprocidad

$$\mathcal{L}^+ = \tau \mathcal{L} \tau, \quad (\text{II.44})$$

donde el superíndice  $+$  denota una conjugación hermitiana con respecto al producto

$$\langle F, G \rangle_{\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r} \eta^{-1} F(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}).$$

La forma (II.44) de las relaciones de reciprocidad de Onsager es la que a continuación se mostrará que no obedecen las ecuaciones de Burnett cuando se utilizan las variables  $c_i$  definidas anteriormente.

### §II.3.2 Violación de las Relaciones de Onsager

Para resolver (II.35) se usará el método de Chapman-Enskog, lo que hace que, en (II.36), sólo las variables  $c_i$  tales que  $i \leq 4$  sean independientes, mientras que aquellas con  $i > 4$  son combinaciones lineales de las primeras. Además, el conjunto infinito de ecuaciones acopladas (II.39) queda reducido a un conjunto cerrado de la forma

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=0}^4 M_{ij} c_j. \quad (\text{II.45})$$

La elección (II.38) de las primeras funciones  $\psi_i$  hace que las variables  $c_i$  sean fluctuaciones de las variables conservadas (densidad numérica, velocidad hidrodinámica y temperatura termodinámica). Podemos escribir entonces que

$$\begin{aligned} c_0(\mathbf{r}, t) &= \delta n \\ \vec{c}(\mathbf{r}, t) &= n(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \\ c_4(\mathbf{r}, t) &= \frac{3}{2} K_B n(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

El método de Chapman-Enskog supone que la función de distribución puede escribirse como una serie de la forma (I.14). Para indicar el orden de aproximación en el cual estamos trabajando, introducimos el parámetro  $\theta$ , el cual podría tomarse como el número de Knudsen. En términos de  $\theta$  tenemos que

$$f = \frac{1}{\theta} f^{(0)} + f^{(1)} + \theta f^{(2)} + \theta^2 f^{(3)} + \dots \quad (\text{II.47})$$

Si hacemos  $\theta = 1$  recuperamos la serie (I.14). Para el caso de una función de distribución  $P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ , el desarrollo es idéntico a (II.47). Sustituyendo este desarrollo en la ecuación de Boltzmann (II.35) nos da como resultado

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla P + \frac{1}{m} \nabla \Phi \cdot \nabla_{\mathbf{c}} P = \frac{1}{\theta} \eta(\mathbf{r}) J^{(1)} P \quad (\text{II.48})$$

La solución a esta ecuación tiene la forma

$$P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = P_0(\mathbf{c}, \mathbf{r}) + \sum_{j=0}^4 c_j(\mathbf{r}, t) \psi_j(\mathbf{c}) + h(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \quad (\text{II.49})$$

donde

$$h(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \theta^k h^{(k)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \quad (\text{II.50})$$

es una combinación lineal de las  $\phi_i$  con  $i > 4$  y con coeficientes que son funcionales lineales de  $c_0$ ,  $\vec{c}$  y  $c_4$ .

Si sustituimos la expresión (II.49) en la ecuación (II.48) y a ésta la multiplicamos escalarmente por cada uno de los primeros 5 momentos definidos en (II.38), obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones de conservación escrito en términos de las variables (II.46)

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_0}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{c} \\ \frac{\partial \vec{c}}{\partial t} &= -\frac{K_B T_0}{m} \mathbf{D} c_0 - \frac{2}{3m} \nabla c_4 - \frac{1}{m} \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} \\ \frac{\partial c_4}{\partial t} &= -K_B T_0 \mathbf{D} \cdot \vec{c} - \nabla \cdot \mathbf{q},\end{aligned}\tag{II.51}$$

donde se ha usado la notación simplificada

$$\mathbf{D} \equiv \nabla + \frac{1}{K_B T_0} \nabla \Phi.$$

El tensor de presiones y el flujo de calor se definen como

$$\dot{\mathcal{P}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{c} h(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) m \mathbf{c} \mathbf{c} \tag{II.52a}$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{c} h(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \frac{1}{2} m c^2 \mathbf{c} \tag{II.52b}$$

Si se sustituye la serie (II.50) en (II.52a,b) y se van tomando términos de orden cada vez mayor, se van obteniendo las ecuaciones de Euler, Navier-Stokes y Burnett respectivamente.

Para estudiar la violación de las relaciones de Onsager en este esquema, primero debemos escribir a la entropía en términos de las variables conservadas. Para hacer esto, sustituimos (II.49) en la expresión para la entropía (II.40). Si usamos

$$\mathbf{a} = (c_0, \vec{c}, c_4)$$

para denotar conjuntamente a los invariantes colisionales, tenemos que, hasta segundo orden, la entropía se escribe como

$$\Delta S^{(2)}[P] = -\frac{1}{2} K_B \int d\mathbf{r} \eta^{-1}(\mathbf{r}) \mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{G} \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r}), \tag{II.53}$$

de donde es inmediato obtener las fuerzas termodinámicas como

$$\mathbf{X} = K_B \eta^{-1} \mathcal{G} \cdot \mathbf{a} \tag{II.54}$$

La representación explícita de  $\mathcal{G}$  es

$$\mathcal{G} = \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{0} & 0 \\ \mathbf{0} & \frac{m}{K_B T_0} \mathcal{U} & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{0} & \frac{2}{3} \frac{1}{(K_B T_0)^2} \end{pmatrix} + \theta^2 \left( \frac{\mu}{m} \right)^2 \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0} & 0 \\ \mathbf{0} & \mathcal{Q} & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{0} & \varpi \end{pmatrix}, \tag{II.55}$$

siendo

$$\mathcal{Q} = -\left(\frac{m}{K_B T_0}\right)^2 (1+z_1)\eta^{-1} \left(2\overline{\mathbf{D}}\nabla - \frac{5}{3}\mathbf{D}\nabla + \mathbf{D}\cdot\nabla\mathcal{U}\right)\eta^{-1}$$

$$\varpi = -\frac{10}{9} \frac{m}{(K_B T_0)^3} \left(\frac{5}{2} \frac{K_B \mu}{m\lambda}\right)^{-2} (1+z_4)\eta^{-1} \mathbf{D}\cdot\nabla\eta^{-1}.$$

La viscosidad cortante es  $\mu$  y el coeficiente de conductividad térmica es  $\lambda$ , mientras que  $z_1$  y  $z_4$  son números que están relacionados a ciertas componentes de la matriz asociada al operador  $\eta J^{(1)}$ .

Un desarrollo hasta orden  $\theta^2$  puede obtenerse para la matriz  $\mathcal{M}$  que aparece en la ecuación (II.45). De estos desarrollos en  $\theta$  para  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{M}$  puede obtenerse un desarrollo correspondiente para la matriz  $\mathcal{L}$  definida por (II.43). La relación de reciprocidad de Onsager que debe cumplirse es (II.44), donde la matriz  $\tau$  está definida como

$$\tau = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

En notación matricial (II.43) se escribe de la siguiente forma

$$\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} = (\mathcal{L}^{(0)} + \theta \mathcal{L}^{(1)} + \theta^2 \mathcal{L}^{(2)}) \eta \mathbf{X}, \quad (\text{II.56})$$

donde

$$K_B \mathcal{L}^{(0)} = \frac{K_B T_0}{m} \begin{pmatrix} 0 & -\nabla & 0 \\ -\mathbf{D} & \mathbf{0} & -K_B T_0 \nabla \\ 0 & -K_B T_0 \mathbf{D} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

y

$$K_B \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\mu}{m} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0} & 0 \\ \mathbf{0} & \left(\frac{K_B T_0}{m}\right) \left(\frac{1}{3} \nabla \nabla + \nabla \cdot \nabla \mathcal{U}\right) & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{0} & \frac{K_B^3 T_0^2 \mu}{m\lambda} \nabla \cdot \nabla \eta^{-1} \end{pmatrix} \quad (\text{II.58})$$

satisfacen los requerimientos de simetría impuestos por (II.44). El término proporcional a  $\theta^2$  está dado por

$$K_B \mathcal{L}^{(2)} = \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{I}_a & 0 \\ \mathcal{I}_b & \mathbf{0} & \mathcal{I}_c \\ 0 & \mathcal{I}_d & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.59})$$

con

$$\mathcal{I}_a = -2(1+z_1)\eta^{-1} \mathbf{D}\overline{\mathbf{D}}\cdot\nabla\eta^{-1}, \quad \mathcal{I}_b = \mathcal{I}_a^+ \quad (\text{II.60})$$

$$\mathcal{I}_c = \mathcal{I}_1 - \mathcal{I}_2 - \mathcal{I}_3 - \mathcal{I}_4, \quad \mathcal{I}_d = \mathcal{I}_1^+ + \mathcal{I}_2^+ + \mathcal{I}_3^+ - \mathcal{I}_4^+ \quad (\text{II.61})$$

donde

$$\begin{aligned}
(K_B T_0)^{-1} \mathcal{I}_1 &= 2(1 + z_1) \eta^{-1} \mathbf{D} \eta^{-1} \cdot \overline{\mathbf{D} \nabla} \\
(K_B T_0)^{-1} \mathcal{I}_2 &= 2 \left( \frac{5}{2} \frac{K_B \mu}{m \lambda} \right)^{-1} (1 + z_2) \eta^{-1} \mathbf{D} \cdot (\nabla \nabla \eta^{-1}) \\
(K_B T_0)^{-1} \mathcal{I}_3 &= z_3 \eta^{-1} \mathbf{D} \cdot (\overline{\mathbf{D} \nabla \eta^{-1}}) \\
(K_B T_0)^{-1} \mathcal{I}_4 &= \frac{5}{3} \left( \frac{2}{5} \frac{m \lambda}{K_B \mu} \right)^2 (1 + z_4) \eta^{-1} \mathbf{D} \mathbf{D} \cdot \nabla \eta^{-1}.
\end{aligned} \tag{II.62}$$

Los números  $z_2$  y  $z_3$  son análogos a  $z_1$  y  $z_4$  definidos anteriormente.

Las relaciones de Onsager (II.44) implican que, para los elementos de la matriz (II.59) deberían de cumplirse las siguientes relaciones

$$\mathcal{I}_b = -\mathcal{I}_a^+ \quad ; \quad \mathcal{I}_d = -\mathcal{I}_c^+,$$

lo cual evidentemente no se cumple.

Es importante comentar que el segundo sumando en (II.55) es el término que Hubmer y Titulaer agregaron que contiene las contribuciones de orden cuadrático en la entropía y que no fueron tomados en cuenta en el tratamiento original de McLennan. Un comentario más extenso lo encontramos en la sección (IV.1). Por el momento es suficiente con darse cuenta que la inclusión de las contribuciones cuadráticas no soluciona el problema de la violación de las relaciones de Onsager. Tampoco lo resuelve el incluir un potencial externo, como es evidente.

### §II.3.3 Restauración de la Validez de las Relaciones de Onsager

Si se examina con más cuidado la violación de las relaciones de Onsager que hicimos notar en la sección anterior, se encuentra que las contribuciones que involucran a  $z_2$  y  $z_3$  no producen problemas, mientras que aquellas con  $z_1$  y  $z_4$  exhiben la violación a las relaciones de Onsager antes mencionada. De la definición explícita de  $z_k$  dada en la referencia[18] se encuentra que  $z_1$  y  $z_4$  dependen sólo de las componentes pares o impares de  $h(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ , mientras que  $z_2$  y  $z_3$  dependen de ambas componentes, pares e impares. Hubmer y Titulaer utilizan este hecho para proponer un método de solución que consiste en redefinir a las fuerzas termodinámicas, y por ende a  $\mathcal{G}$ , de tal manera que las componentes de  $P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$  con diferente paridad sean tratadas en forma separada. A continuación se muestra cómo se lleva a la práctica esta propuesta.

La solución sugerida por los autores antes mencionados consiste en usar como definición de entropía, en lugar de (II.40), la siguiente cantidad

$$\hat{S}[P] = \frac{1}{2} K_B \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{c} [P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) + P(-\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)] \ln \left[ \frac{P(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)}{P_0(\mathbf{c}, \mathbf{r})} \right]. \tag{II.63}$$

En la etapa hidrodinámica (cuando las  $c_i$  con  $i > 4$  dejan de ser independientes) la expresión anterior toma la forma

$$\Delta \hat{S}^{(2)}[\mathbf{a}] = -\frac{1}{2} K_B \int d\mathbf{r} \eta^{-1}(\mathbf{r}) \mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathcal{G}} \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r}), \tag{II.64}$$

donde ahora la nueva matriz  $\hat{\mathcal{G}}$  es

$$\hat{\mathcal{G}} = \begin{pmatrix} -1 & \mathbf{0} & 0 \\ \mathbf{0} & \left(\frac{m}{K_B T_0}\right) \mathcal{U} & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{0} & -\frac{2}{3} \frac{1}{(K_B T_0)^2} \end{pmatrix} + \theta^2 \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0} & 0 \\ \mathbf{0} & \mathcal{Q} & \mathbf{0} \\ 0 & \mathbf{0} & \varpi \end{pmatrix} \quad (\text{II.65})$$

Las fuerzas termodinámicas modificadas  $\hat{\mathbf{X}}$  toman ahora la forma

$$\hat{\mathbf{X}} = K_B \eta^{-1} \hat{\mathcal{G}} \cdot \mathbf{a}. \quad (\text{II.66})$$

Entonces la matriz de operadores  $\hat{\mathcal{L}}$ , definida por la relación

$$\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}} \cdot \eta \hat{\mathbf{X}} \quad (\text{II.67})$$

debe de obedecer la siguiente relación de simetría de Onsager

$$\hat{\mathcal{L}}_{ij} = \hat{\mathcal{L}}_{ji}^+ \quad (\text{II.68})$$

Para ver si se cumplen estas relaciones, escribimos la forma explícita de  $\hat{\mathcal{L}}$  como un desarrollo en términos del parámetro  $\theta$ . Se obtiene una expresión de la forma

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(0)} + \theta \mathcal{L}^{(1)} + \theta^2 \mathcal{L}^{(2)},$$

donde las cantidades  $\mathcal{L}^{(0)}$  y  $\mathcal{L}^{(1)}$  están definidas en (II.57) y (II.58). El término  $\mathcal{L}^{(2)}$  se escribe como

$$K_B \mathcal{L}^{(2)} = \theta^2 \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathcal{I}_a & 0 \\ -\mathcal{I}_b & \mathbf{0} & \hat{\mathcal{I}}_c \\ 0 & -\hat{\mathcal{I}}_d & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.69})$$

Las cantidades  $\mathcal{I}_a$  y  $\mathcal{I}_b$  fueron definidas en (II.60), mientras que  $\hat{\mathcal{I}}_c$  y  $\hat{\mathcal{I}}_d$  están dadas por

$$\hat{\mathcal{I}}_c = -\mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_3 - \mathcal{I}_4 \quad ; \quad \hat{\mathcal{I}}_d = -\mathcal{I}_1^+ + \mathcal{I}_2^+ + \mathcal{I}_3^+ - \mathcal{I}_4^+, \quad (\text{II.70})$$

donde  $\mathcal{I}_1, \dots, \mathcal{I}_4$  están definidas en (II.62). Las relaciones de Onsager (II.44) imponen las siguientes condiciones sobre los elementos de  $\mathcal{L}^{(2)}$

$$-\mathcal{I}_a = -\mathcal{I}_b^+ \quad ; \quad \hat{\mathcal{I}}_c = \hat{\mathcal{I}}_d^+ \quad (\text{II.71})$$

mismas que se cumplen de inmediato, dadas las definiciones (II.70).

Vemos entonces que esta redefinición de las fuerzas termodinámicas ha restaurado la validez de las relaciones de Onsager, al menos para términos de orden  $\theta^2$ .

## §II.4 Status del Problema hasta 1988

Para concluir este capítulo es importante hacer una recapitulación de lo que hasta el momento hemos expuesto sobre el problema para así poder exponer nuestra propuesta de solución en un contexto adecuado. Esto es, discutiremos el origen de las ecuaciones de Burnett, su incapacidad para satisfacer las relaciones de Onsager y los intentos que ha habido para resolver el problema. Lo anterior nos ayudará a esclarecer cuales han sido los enfoques que se han usado, en qué difieren y qué tienen en común, permitiéndonos así exponer las razones que fundamentan nuestra propuesta del siguiente capítulo.

Aunque las ecuaciones de Burnett se conocen desde 1935[6], el descubrimiento de que dichas ecuaciones no satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager data de 1974 y fue hecho por McLennan[10]. Este autor simplemente señaló este hecho e hizo notar que se debía a efectos de “deslizamiento inicial” (initial slip) que ocurren cuando se conectan las soluciones de las ecuaciones hidrodinámicas (válidas si  $\tau \ll t$ ) con los valores iniciales asociados a las expresiones microscópicas correspondientes. Sin embargo, no ofreció ningún tipo de solución al problema que había descubierto.

Hasta antes de 1988 no se hicieron intentos significativos por atacar este problema, probablemente debido a que las violaciones a las relaciones de Onsager ocurren en términos que raramente son de importancia práctica. Además, la validez misma de las ecuaciones de Burnett no está universalmente aceptada[11]. Sin embargo, consideramos importante resolver este problema porque las relaciones de Onsager juegan un papel fundamental en el marco teórico de la Mecánica Estadística fuera de Equilibrio, por lo que una violación a las mismas es un asunto teórico de importancia.

El artículo de Hubmer y Titulaer[18] de 1988 es el intento más reciente de solucionar el problema y se basa, esencialmente, en la observación hecha por McLennan sobre las condiciones iniciales. Estos autores encontraron que este tipo de violaciones a las relaciones de Onsager ocurren de manera general cuando se eliminan las variables rápidas de un sistema de ecuaciones de relajación que si obedece dichas relaciones. Esto es, el sistema (II.39) obedece las relaciones de reciprocidad (no está demostrado en su artículo), mientras que (II.45) ya no las obedecen. De aquí que su propuesta de solución consista en hacer uso de ciertas particularidades de los términos que violan las relaciones de reciprocidad, lo que los lleva a separar las contribuciones pares e impares de la función de distribución en la definición de la entropía. Con esto redefinen las fuerzas termodinámicas y obtienen una matriz de operadores que satisface las relaciones de reciprocidad que antes violaba.

Independientemente de que estemos o no de acuerdo con la solución arriba discutida, mencionaremos a continuación las diferencias y semejanzas en los enfoques de McLennan y Hubmer y Titulaer para ver hasta donde se ha resuelto el problema. La principal diferencia es que McLennan desprecia los efectos de un potencial externo y elige como variables hidrodinámicas a los invariantes colisionales usuales, mientras que Hubmer y Titulaer incluyen el potencial y eligen como variables relevantes a un conjunto ligeramente distinto, pero equivalente. La primera de estas diferencias es irrelevante, ya que la inclusión del factor  $\eta(\mathbf{r})$  en la función de distribución en nada contribuye a resolver el problema de la no-reciprocidad de las ecuaciones de Burnett. La segunda cambia la representación de las ecuaciones involucradas, pero tampoco es una diferencia de fondo con el enfoque de McLennan. Más importante es darnos cuenta que en ambos enfoques se considera

inevitable trabajar sólo con las variables conservadas (aquellas provenientes de los invariantes colisionales). Sin embargo, cuando estudiamos el método de Grad para obtener las ecuaciones constitutivas, vimos que éste no era necesariamente el caso. En principio, es posible trabajar con el número de momentos de la función de distribución que se quiera; usamos, como momentos adicionales, a  $\mathring{P}$  y  $q$  porque corresponden al régimen de Burnett. Entonces no es necesario considerar la pérdida de información que conlleva el trabajar sólo con las variables conservadas como una limitación fundamental. De hecho, en la redefinición de las fuerzas termodinámicas hecha por Hubmer y Titulaer va implícita esta observación, aunque no es obvia debido a la representación que usaron.

La inclusión de los momentos arriba mencionados será el punto de partida en el siguiente capítulo para construir un esquema en el cual no existe violación de las relaciones de Onsager en el régimen de Burnett. De una manera natural se verá que la inclusión del tensor de presiones y el flujo de calor como momentos adicionales es el siguiente paso después de modificar las fuerzas termodinámicas.

## CAPITULO III

### Recuperación de la Simetría en las Relaciones de Onsager

En el capítulo anterior se planteó con toda claridad el problema que nos concierne, así como la propuesta más reciente para resolverlo. Vimos que el problema de la violación de las relaciones de Onsager por los términos de Burnett es inherente a las ecuaciones hidrodinámicas; sin embargo, la solución propuesta por Hubmer y Titulaer no es del todo satisfactoria, según la discusión del final del capítulo anterior. Una razón de peso es que involucra la modificación de una cantidad tan fundamental como la entropía (así como la forma en la que la función de distribución aparece en la expresión para calcularla), lo que pudiese tener consecuencias todavía no exploradas en otras áreas. Es por esto que preferimos un enfoque más sistemático, pero igualmente efectivo, para resolver este problema usando ideas que, esencialmente, están contenidas en el primer capítulo de esta tesis.

En el presente capítulo propondremos nuestra solución al problema, que consiste en ampliar el espacio de variables relevantes. En otras palabras, tenemos que incluir en la descripción otras variables que no son las conservadas. Encontraremos que el método de Grad, estudiado en la sección I.3, proporciona el marco conceptual necesario para trabajar con este nuevo enfoque. Puesto que al aumentar el número de variables aumentamos el número de ecuaciones dinámicas con las que trabajaremos, también tendremos que calcular nuevas fuerzas termodinámicas. De paso, ésto nos permitirá justificar las expresiones para las fuerzas termodinámicas usadas en la sección II.2. Sin embargo, es importante mencionar que las nuevas fuerzas termodinámicas se calculan a partir de una expresión que ya no corresponde estrictamente a la entropía de Clausius. Si esta cuasi-entropía, definida por la ecuación (III.5), se integra sobre las coordenadas espaciales, obtenemos el negativo de la funcional  $H$  definida en el primer capítulo. Es bien sabido que, si en esta funcional sustituimos la expresión para la Maxwelliana local, la expresión resultante sí coincide con la entropía de equilibrio para un gas monatómico diluido. Es un punto muy controvertido en la literatura si la cuasi-entropía que usamos en este trabajo puede justificadamente tomarse como una generalización del concepto de entropía para estados fuera de equilibrio. Pero no puede negarse que la expresión (III.5) para la cuasi-entropía está perfectamente definida a nivel cinético. Entonces nuestra hipótesis de trabajo es que, si en (III.5) sustituimos a la función de distribución de 13 momentos de Grad (ecuación I.37), obtenemos una expresión que puede tomarse como una entropía para el problema que estamos trabajando. Por lo tanto, usaremos el término "entropía" en lugar de "cuasi-entropía" en toda nuestra discusión posterior. Finalmente, mostraremos que, con la ampliación de variables ya mencionada, las ecuaciones resultantes sí satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager, por lo que podemos considerar el problema planteado por McLennan en 1974 como resuelto.

### §III.1 Ampliación del Espacio de Variables

Para marcar un punto de contacto con el intento de resolver el problema reseñado en el capítulo anterior, recordemos cual es el objetivo de la expresión para la entropía (II.63). En esta ecuación se separan las componentes de la función de distribución que tienen diferente paridad, mientras que en la expresión original para la entropía (II.40) no se toma en cuenta este hecho. Al cambiar (II.40) por (II.63) se busca, de alguna forma, retener la información que se ha perdido al tomar la aproximación hidrodinámica. Sin embargo, esta metodología no es del todo clara, además de que está basada en particularidades del problema. Finalmente, como las ecuaciones hidrodinámicas son macroscópicas, se esperaría ver algún otro efecto sobre estas ecuaciones debido a la introducción de (II.63), pero no aparece. Ahora bien, de una forma sistemática se pueden ir introduciendo variables adicionales al esquema original usando el método de Grad. Como ya habíamos visto, este método se basa en expresar a la función de distribución como una serie (en principio infinita) de momentos. Esto es,

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = f^{(0)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} a^{(r)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) H^{(r)}(\mathbf{c}). \quad (\text{III.1})$$

Como ya se mencionó anteriormente, los momentos  $a^{(r)}(\mathbf{r}, t)$  son variables macroscópicas que contienen información del estado molecular del fluido. Entonces las cantidades aptas a ser elegidas como variables termodinámicas de estado son las variables conservadas (densidad de masa  $\rho$ , velocidad hidrodinámica  $\mathbf{u}$  y densidad de energía  $\varepsilon$ ) más el conjunto infinito de momentos  $a^{(r)}(\mathbf{r}, t)$ . Esta elección de variables se hace porque, de acuerdo a (III.1), la función de distribución se ha expandido alrededor del estado de equilibrio local. Por consiguiente, podemos considerar que el estado del gas está definido por el conjunto de variables  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon, a^{(1)}, \dots, a^{(\infty)})$ .

Aunque ha habido discusión sobre la interpretación física de aquellos momentos para los cuales  $r \geq 4$ , este punto no nos preocupa en este trabajo, puesto que, como estamos interesados en trabajar en el régimen de Burnett, los momentos que son relevantes en este nivel tienen un significado físico preciso. Recordemos que, en la aproximación de 13 momentos,

$$a_{ij}^{(2)} = \frac{\overset{\circ}{P}_{ij}}{p} \quad (\text{III.2a})$$

$$a_{ijk}^{(3)} = -\frac{2}{5}(q_k \delta_{jk} + q_j \delta_{ik} + q_k \delta_{ij}) \quad (\text{III.2b})$$

y  $a^{(r)} = 0$  para  $r \geq 4$ . Es claro entonces que el flujo de calor  $\mathbf{q}$  y el tensor de presiones  $\overset{\circ}{P}$  juegan ahora el papel de variables termodinámicas independientes. El conjunto completo de variables relevantes es, en nuestro caso,  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon, \overset{\circ}{P}, \mathbf{q})$ .

Puesto que ahora tanto el tensor de presiones  $\overset{\circ}{P}$  como el flujo de calor  $\mathbf{q}$  son variables independientes, tenemos a continuación que encontrar las ecuaciones que estas nuevas variables obedecen. Esto no es problema, pues el método de Grad nos las proporciona (Ecs I.48 y I.49). El hecho de que, a partir de (I.48) y (I.49) se obtengan las ecuaciones

constitutivas válidas en el régimen de Burnett (que también pueden obtenerse usando el método de Capman-Enskog y de proyectores), nos garantiza de que al tomar como relevantes a los momentos  $a^{(2)}$  y  $a^{(3)}$  estamos trabajando efectivamente en el régimen de Burnett. Recordemos que las ecuaciones de conservación (II.20-22) son las que usualmente se toman como aquellas que describen el estado del sistema que estamos trabajando. Si ahora añadimos (I.48) y (I.49) a la descripción, tenemos que el conjunto de ecuaciones hidrodinámicas para el régimen de Burnett es

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (\text{III.3a})$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -h_0 \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (\text{III.3b})$$

$$\frac{\partial \delta \mathbf{p}}{\partial t} = -\nabla \delta p - \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} \quad (\text{III.3c})$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = -\frac{K_B T_0}{m} \nabla \cdot \dot{\mathcal{P}} - \frac{5 K_B T_0}{2 m} \nabla \delta T - \frac{5 K_B p_0}{2 m \lambda} \mathbf{q} \quad (\text{III.3d})$$

$$\frac{\partial \dot{\mathcal{P}}}{\partial t} = -2p_0 \nabla \mathbf{u} - \frac{4}{5} (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \frac{p_0}{\mu} \dot{\mathcal{P}} \quad (\text{III.3e})$$

Hagamos notar que, si consideramos al conjunto  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon)$  de variables conservadas como las variables relevantes, entonces necesitamos expresar a  $\dot{\mathcal{P}}$  y a  $\mathbf{q}$  en función de esas variables (ecs. I.104 y I.105), con lo que se obtiene el conjunto de ecuaciones hidrodinámicas (II.25-II.27) con las que trabajó originalmente McLennan.

Para ver si el conjunto de ecuaciones (III.a-e) satisface las relaciones de Onsager (II.16), tenemos que escribirlas en la forma (II.8). Esto nos lleva a calcular las fuerzas termodinámicas asociadas a las nuevas variables  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ , lo que haremos en las siguientes dos secciones.

### §III.2 Construcción de la Entropía para la Aproximación de Burnett

Teniendo planteadas las ecuaciones hidrodinámicas para el régimen de Burnett, nuestro siguiente paso será calcular las fuerzas termodinámicas apropiadas. Para esto tenemos que calcular la expresión para la densidad de entropía en el espacio ampliado de variables  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon, \dot{\mathcal{P}}, \mathbf{q})$ . Sustituyendo la expresión así obtenida en la definición  $X_i = -\frac{\partial \Delta S}{\partial \delta \alpha_i}$  obtenemos las fuerzas termodinámicas buscadas.

Recordemos la expresión para la entropía dada en el capítulo anterior, ecuación (II.4). Reescribiéndola ligeramente tenemos, para la densidad de entropía  $s = \rho S$ ,

$$\rho S = \rho S(0) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n g_{\alpha\beta}^{-1} \delta \xi_\alpha \delta \xi_\beta, \quad (\text{III.4})$$

siendo  $S(0)$  la entropía del equilibrio local. Ahora bien, en el estado de equilibrio local las variables conservadas  $\rho$ ,  $\mathbf{u}$  y  $\varepsilon$  son las únicas relevantes, por lo que las fuerzas termodinámicas asociadas a estas variables se pueden calcular independientemente de las fuerzas asociadas a  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ . Es por esta razón que ese cálculo se ha dejado para la siguiente sección, mientras que en esta calcularemos  $\lambda_{\dot{\mathcal{P}}}$  y  $\lambda_{\mathbf{q}}$ .

Es claro de (III.4) que la entropía fuera de equilibrio será una función cuadrática de  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  ( $\delta \dot{\mathcal{P}} = \dot{\mathcal{P}}$  y  $\delta \mathbf{q} = \mathbf{q}$  porque  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$  se anulan en el estado de equilibrio). La forma más fácil de calcular esta contribución cuadrática a la entropía es sustituyendo en

$$\rho S^{(2)} = -K_B \int dc f (\ln f - 1) \quad (\text{III.5})$$

la expresión de la función de distribución de 13 momentos de Grad, dada en la ecuación (I.37). Ésta puede ponerse en la forma  $f = f^{(0)}(1 + X)$ , donde  $X$  representa la desviación del estado de equilibrio local asociada a las variables  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ . Al sustituir esta expresión para la función de distribución en (III.5) resulta

$$\rho S^{(2)} = -K_B \left[ \int dc f X - \frac{1}{2} \int dc f X^2 \right] \quad (\text{III.6})$$

donde la forma explícita de  $X$  es

$$X = \frac{m}{2K_B p_0 T_0} \dot{P}_{ij} C_i C_j - \frac{m}{K_B p_0 T_0} q_k C_k \left( 1 - \frac{mC^2}{5K_B T_0} \right). \quad (\text{III.7})$$

El término lineal nos da, de manera inmediata,

$$\int dc f X = \frac{2}{K_B} \left( \frac{1}{4p_0 T_0} \dot{P}_{ij} \dot{P}_{ij} + \frac{m}{5p_0 K_B T_0^2} q_i q_i \right), \quad (\text{III.8})$$

mientras que el término cuadrático toma la forma

$$\begin{aligned} \int dc f X^2 &= \left( \frac{m}{2K_B p_0 T_0} \right)^2 \int dc f \dot{P}_{ij} \dot{P}_{kl} C_i C_j C_k C_l \\ &+ \left( \frac{m}{K_B p_0 T_0} \right)^2 \int dc f \left[ q_i C_i \left( 1 - \frac{mC^2}{5K_B T_0} \right) \right]^2 \\ &- 2 \left( \frac{m}{2K_B p_0 T_0} \right) \left( \frac{m}{K_B p_0 T_0} \right) \int dc f \dot{P}_{ij} C_i C_j (q_k C_k) \left( 1 - \frac{mC^2}{5K_B T_0} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Los primeros dos sumandos de esta última ecuación se pueden reescribir como

$$\left(\frac{m}{2K_B p_0 T_0}\right)^2 \dot{P}_{ij} \dot{P}_{kl} \int dc f C_i C_j C_k C_l = \frac{1}{2K_B p_0 T_0} \dot{P}_{ij} \dot{P}_{kl} \quad (\text{III.10})$$

$$\left(\frac{m}{K_B p_0 T_0}\right)^2 \int dc f \left[ q_i C_i \left(1 - \frac{mC^2}{5K_B T_0}\right) \right]^2 = \frac{2}{5} \frac{m}{p_0 (K_B T_0)^2} q_i q_i, \quad (\text{III.11})$$

mientras que, para el tercer sumando,

$$\int dc f \dot{P}_{ij} C_i C_j (q_k C_k) \left(1 - \frac{mC^2}{5K_B T_0}\right) = \left\{ \frac{2}{5m} \left[ \dot{P}_{ij} q_k q_i \delta_{jk} + \dot{P}_{ij} q_k q_j \delta_{ik} + \dot{P}_{ij} q_k q_k \delta_{ij} \right] \right. \\ \left. + 2K_B T_0 \left[ \frac{9}{5} \left( \dot{P}_{ij} q_k q_i \delta_{jk} + \dot{P}_{ij} q_k q_j \delta_{ik} + \dot{P}_{ij} q_k q_k \delta_{ij} \right) + \dot{P}_{ij} q_k q_i \delta_{jk} + \dot{P}_{ij} q_k q_j \delta_{ik} + \dot{P}_{ij} q^2 \delta_{ij} \right] \right\} \sim 0$$

porque cada término es cúbico en las variables consideradas.

Sustituyendo (III.10-11) en (III.9) nos da como resultado la expresión explícita del término cuadrático, que es

$$\int dc f X^2 = \frac{1}{2p_0 K_B T_0} \dot{P}_{ij} \dot{P}_{ij} + \frac{2}{5} \frac{m}{p_0 (K_B T_0)^2} q_i q_i. \quad (\text{III.12})$$

La expresión completa de la densidad de entropía  $\rho S^{(2)}$  se obtiene al sustituir los resultados (III.8) y (III.12) en (III.6), con lo cual la entropía total tiene la forma

$$\rho S = \rho S(0) - \frac{1}{4p_0 T_0} \dot{P}_{ij} \dot{P}_{ij} - \frac{m}{5p_0 K_B T_0^2} q_i q_i. \quad (\text{III.13})$$

La validez de esta expresión puede comprobarse de su concordancia con expresiones análogas en la literatura[20]. Es precisamente en esta ecuación donde hacemos uso de nuestra hipótesis de trabajo, ya que suponemos que es una expresión válida para una entropía fuera de equilibrio y que podemos usarla para calcular las fuerzas termodinámicas correspondientes a los momentos no conservados, como se mostrará en la siguiente sección.

### §III.3 Las Fuerzas Termodinámicas

En esta sección haremos el cálculo de las fuerzas termodinámicas usadas para escribir las ecuaciones (II.31-33), así como las fuerzas suplementarias, correspondientes a  $\dot{P}$  y  $\mathbf{q}$ , que serán necesarias para poner a las ecuaciones hidrodinámicas (III.3) en la forma (II.8). El conjunto de fuerzas termodinámicas asociadas a las variables conservadas  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon)$  se obtendrá usando una versión ligeramente modificada del procedimiento más común encontrado en la literatura[29,30,31]. Por otro lado, las fuerzas termodinámicas asociadas al tensor viscoso y al flujo de calor se obtendrán de la expresión (III.13) para después aplicar la definición de flujo de entropía  $\sigma = -\sum_i X_i J_i$ .

De la Mecánica Estadística de equilibrio sabemos que la probabilidad de una cantidad  $x$  de tener un valor dentro del intervalo  $(x, x + dx)$  es proporcional a  $\exp(S(x)/K_B)$ . Si la entropía tiene un máximo en el estado de equilibrio, entonces debe cumplirse que  $(\partial S/\partial x)_0 = 0$  y  $(\partial^2 S/\partial x^2)_0 < 0$ . Es necesario mencionar que estamos suponiendo que las fluctuaciones  $\delta x$  son pequeñas. Si expandimos a  $S(x)$  en potencias de  $x$  alrededor del estado de equilibrio, quedan únicamente términos cuadráticos en la expresión resultante, que se escribe como

$$S(x) = S(0) - \frac{1}{2}ax^2, \quad (\text{III.14})$$

donde  $a$  es una constante positiva. Como la entropía en equilibrio  $S(0)$  es también una constante, podemos escribir a la distribución de probabilidad de la variable  $x$  como

$$w(x)dx = Ae^{-\frac{a}{2K_B}x^2} dx$$

La constante de normalización  $A$  está dada por la condición  $\int w(x)dx = 1$ ; sin embargo, usando la expresión (III.14) y recordando que  $\Delta S = S(x) - S(0)$  podemos reescribir esta distribución como

$$w(x)dx = Ae^{\frac{\Delta S(x)}{K_B}} dx.$$

Recordemos que  $\Delta S$  es el cambio total en la entropía del sistema. Las fluctuaciones de las variables  $x$ , por otra parte, están asociadas a partes muy pequeñas del sistema total. Separamos entonces al sistema en dos partes: aquella en la que ocurre la fluctuación  $\delta x$ , a la que llamaremos cuerpo, y todo el resto del sistema, que llamaremos medio. Debido a la diferencia de tamaño entre el cuerpo y el medio, podemos considerar que las variables termodinámicas que describen a este último son las asociadas al equilibrio total, mientras que las que describen al cuerpo son las fluctuaciones  $\delta x$ . El cuerpo está entonces en un estado fuera de equilibrio y, por lo tanto, será necesario una cierta cantidad de trabajo  $R$  para llevarlo de vuelta al equilibrio. Esta cantidad es de sumo interés, ya que nos permitirá calcular el cambio de entropía total como

$$\Delta S = -\frac{R}{T_0}. \quad (\text{III.15})$$

Puesto que en este momento sólo nos interesa el trabajo realizado sobre el cuerpo debido al hecho de que no se encuentra en equilibrio, excluirémos cualquier trabajo asociado a una expansión del sistema, pues bien podría ser realizado por un sistema en equilibrio.

Supondremos entonces que el volumen total del sistema permanece invariante durante todo el proceso. Suponiendo que el cuerpo está térmicamente aislado, el trabajo hecho sobre él es simplemente el cambio en la energía total  $R = \delta\bar{\epsilon}$ . El trabajo que el medio hace sobre el cuerpo debido a cambios en la concentración (y que tiende a restaurar el estado de equilibrio en el cuerpo) es  $-\mu\delta\rho$ , siendo  $\mu$  el potencial químico del medio. Si el cuerpo ya no está aislado térmicamente, entonces el medio absorbe una cantidad de calor igual a  $-S\delta T$  para restaurar el equilibrio. Podemos entonces escribir

$$R = \delta\bar{\epsilon} - T\delta S - \mu\delta\rho \quad (\text{III.16})$$

Para introducir la densidad de momento  $\mathbf{p} = \rho\mathbf{u}$  como variable termodinámica, escribimos  $\bar{\epsilon} = \epsilon + p^2/2\rho$ , donde  $\epsilon$  es la energía interna. La ecuación (III.16) se reescribe como

$$R = \delta\epsilon - T\delta S - \mu\delta\rho - \mathbf{u}\cdot\delta\mathbf{p}. \quad (\text{III.17})$$

Cabe mencionar que, en el equilibrio,  $\mathbf{p} = 0$ ; sin embargo, podría haber una fluctuación  $\delta\mathbf{p}$ , por lo que tendríamos entonces una ecuación  $Tds$  de la forma

$$TdS = d\epsilon - \mu d\rho - \mathbf{u}\cdot d\mathbf{p}.$$

De aquí es inmediato obtener las relaciones

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right) = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right) = -\frac{\mu}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{p}}\right) = -\frac{\mathbf{u}}{T} \quad (\text{III.18a, b, c})$$

que nos serán de mucha utilidad más adelante. Las variables hidrodinámicas que se eligieron como relevantes para la descripción del estado de equilibrio local son  $(\rho, \mathbf{u}, \epsilon)$ , por lo que es conveniente expresar a  $\delta S$  en (III.17) como función de ellas. Desarrollando a  $\delta S$  en serie de Taylor y recordando que los términos lineales se anulan al ser evaluados en el equilibrio local podemos expresar al trabajo  $R$  en la forma

$$R = -T_0 \left[ \frac{1}{2} \left( \delta\rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \delta\epsilon \frac{\partial}{\partial \epsilon} + \delta\mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right)^2 S \right]. \quad (\text{III.19})$$

Desarrollando el operador de derivadas y sustituyendo en (III.15), nos da como resultado la expresión para el cambio en la entropía total

$$\begin{aligned} \Delta S = \frac{1}{2}(\delta\rho)^2 \frac{\partial^2 S}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \epsilon} \delta\epsilon \delta\rho + \frac{1}{2}(\delta\epsilon)^2 \frac{\partial^2 S}{\partial \epsilon^2} \\ + \frac{1}{2}(\delta\mathbf{p})^2 \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{p}^2} + \delta\rho \delta\mathbf{p} \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \mathbf{p}} + \delta\mathbf{p} \delta\epsilon \frac{\partial^2 S}{\partial \epsilon \partial \mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

Tomando la derivada temporal y reordenando términos tenemos

$$\begin{aligned} \dot{\Delta S} = \dot{\delta\rho} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \rho^2} \right) \delta\rho + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \epsilon} \right) \delta\epsilon + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \mathbf{p}} \right) \delta\mathbf{p} \right] \\ + \dot{\delta\epsilon} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \epsilon} \right) \delta\rho + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \epsilon^2} \right) \delta\epsilon + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \epsilon \partial \mathbf{p}} \right) \delta\mathbf{p} \right] \\ + \dot{\delta\mathbf{p}} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \rho \partial \mathbf{p}} \right) \delta\rho + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \epsilon \partial \mathbf{p}} \right) \delta\epsilon + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{p}^2} \right) \delta\mathbf{p} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Es fácil poner esta última expresión de la forma

$$\Delta S = \delta \rho \delta \left( \frac{\partial S}{\partial \rho} \right) + \delta \varepsilon \delta \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right) + \delta \mathbf{p} \delta \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{p}} \right). \quad (\text{III.22})$$

Si comparamos a (III.22) con la expresión para el flujo de entropía  $\sigma = -\sum_i J_i X_i$  deducida en el capítulo II, identificamos inmediatamente a los flujos termodinámicos como

$$J_\rho = \delta \rho \quad , \quad J_\varepsilon = \delta \varepsilon \quad , \quad J_{\mathbf{p}} = \delta \mathbf{p}, \quad (\text{III.23a, b, c})$$

mientras que las fuerzas termodinámicas se escriben de la siguiente forma

$$X_\rho = -\delta \left( \frac{\partial S}{\partial \rho} \right) \quad , \quad X_\varepsilon = -\delta \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right) \quad , \quad \mathbf{X}_{\mathbf{p}} = -\delta \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{p}} \right). \quad (\text{III.24a, b, c})$$

Las expresiones finales para las fuerzas termodinámicas se obtienen de sustituir las derivadas (III.18a,b,c) en las expresiones (III.24a,b,c) y linealizando alrededor del estado de equilibrio. El resultado es

$$X_\varepsilon = \frac{\delta T}{T_0^2} \quad (\text{III.25})$$

$$\mathbf{X}_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{u}}{T_0} \quad (\text{III.26})$$

$$X_\rho = \frac{1}{\rho_0 T_0} \delta p - \frac{h_0}{T_0^2} \delta T. \quad (\text{III.27})$$

Para obtener a (III.27) se usó la identidad  $\delta \mu = \frac{1}{\rho} \delta p - s \delta T$ . Estas expresiones son idénticas a las obtenidas por McLennan.

Si ahora consideramos el espacio ampliado de variables  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon, \dot{\mathcal{P}}, \mathbf{q})$ , tendremos que calcular las fuerzas termodinámicas asociadas a  $\dot{\mathcal{P}}$  y  $\mathbf{q}$ . Para conseguirlo usaremos la ecuación (III.13) reescrita como

$$\Delta S^{(2)} = -\frac{1}{4p_0 T_0} \dot{\mathcal{P}}_{ij} \dot{\mathcal{P}}_{ji} - \frac{m}{5K_B p_0 T_0^2} q_i q_i.$$

A continuación procedemos de forma análoga que con el caso anterior (recordando, sin embargo, las observaciones hechas al inicio del capítulo), por lo que derivamos respecto al tiempo la expresión precedente, obteniéndose

$$\frac{\partial \Delta S^{(2)}}{\partial t} = -\frac{\dot{\mathcal{P}}_{ij}}{2p_0 T_0} \left( \frac{\partial \dot{\mathcal{P}}_{ij}}{\partial t} \right) - \frac{2mq_i}{5K_B p_0 T_0^2} \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} \right).$$

Si volvemos a comparar con la expresión para el flujo de entropía  $\sigma = -\sum_i X_i J_i$ , identificamos a los flujos termodinámicos como

$$J_{\dot{\mathcal{P}}} = \frac{\partial \dot{\mathcal{P}}_{ij}}{\partial t} \quad \text{y} \quad J_{\mathbf{q}} = \frac{\partial q_i}{\partial t},$$

mientras que las fuerzas termodinámicas correspondientes son

$$\mathcal{X}_{\dot{p}} = \frac{\dot{P}_{ij}}{2p_0 T_0} \quad \text{y} \quad \mathbf{X}_{\mathbf{q}} = \frac{2mq_i}{5p_0 K_B T_0^2}. \quad (\text{III.28a, b})$$

El conjunto completo de fuerzas termodinámicas relevantes cuando el espacio de variables está definido por el conjunto  $(\rho, \mathbf{u}, \varepsilon, \dot{\mathbf{P}}, \mathbf{q})$  está dado por las ecuaciones (III.25-27) y (III.28a,b). Escribiéndolas todas juntas nos da

$$X_\varepsilon = \frac{\delta T}{T_0^2} \quad (\text{III.29})$$

$$\mathbf{X}_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{u}}{T_0} \quad (\text{III.30})$$

$$X_\rho = \frac{1}{\rho_0 T_0} \delta p - \frac{h_0}{T_0^2} \delta T \quad (\text{III.31})$$

$$\mathcal{X}_{\dot{\mathbf{p}}} = \frac{\dot{\mathbf{p}}}{T_0} \quad (\text{III.32})$$

$$\mathbf{X}_{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{T_0^2}. \quad (\text{III.33})$$

Con estas expresiones para las fuerzas termodinámicas estamos listos para probar si el conjunto ampliado de ecuaciones hidrodinámicas (III.3) satisface las relaciones de Onsager.

#### §III.4 Las Relaciones de Onsager en el Espacio Ampliado de Variables

En esta sección demostraremos que las ecuaciones hidrodinámicas en el régimen de Burnett (III.3a-e) si obedecen las relaciones de Onsager  $\mathcal{L}^\dagger = \tau \mathcal{L} \tau$ . Nuestro primer paso consistirá en escribir a nuestras ecuaciones en la forma (II.8)

$$\frac{\partial \delta \alpha_i}{\partial t} = - \sum_j L_{ij} X_j$$

Para conseguirlo usaremos las expresiones (III.29-33) para las fuerzas termodinámicas que se obtuvieron en la sección anterior. Si las sustituimos en el conjunto de ecuaciones hidrodinámicas obtenemos

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\rho_0 T_0 \nabla \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{p}} \quad (\text{III.34})$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial t} = -h_0 T_0 \nabla \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{p}} - \frac{5 K_B T_0^2 p_0}{2 m} \nabla \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{q}} \quad (\text{III.35})$$

$$\frac{\partial \delta \mathbf{p}}{\partial t} = -\rho_0 T_0 \nabla X_\rho - h_0 T_0 \nabla X_\varepsilon - 2p_0 T_0 \nabla \cdot \mathcal{X}_{\dot{\mathbf{p}}} \quad (\text{III.36})$$

$$\frac{\partial \delta \mathbf{q}}{\partial t} = -\frac{2 K_B T_0^2 p_0}{m} \nabla \cdot \mathcal{X}_{\dot{\mathbf{p}}} - \frac{5 K_B T_0^2 p_0}{2 m} \nabla X_\varepsilon - \frac{25 K_B^2 T_0^2 p_0^2}{4 m^2 \lambda} \mathbf{X}_{\mathbf{q}} \quad (\text{III.37})$$

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{P}}}{\partial t} = -2p_0 T_0 \nabla \mathbf{X}_{\mathbf{p}} - \frac{2 K_B T_0^2 p_0}{m} \nabla \mathbf{X}_{\mathbf{q}} - \frac{2p_0^2 T_0}{\mu} \mathcal{X}_{\dot{\mathbf{p}}}, \quad (\text{III.38})$$

### §IV.1 Análisis del Esquema de Hubmer y Titulaer

Recordemos que, en el esquema de Hubmer y Titulaer, se utiliza a la funcional de entropía

$$S[P] = -K_B \int d\mathbf{r} \int dc P \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

para calcular a las fuerzas termodinámicas como

$$X_i = - \frac{\partial \Delta S^{(2)}}{\partial c_i},$$

donde  $\Delta S^{(2)}$  resulta de hacer un desarrollo en serie de potencias de la función de distribución y quedarse hasta términos de orden cuadrático. Estos autores arguyen que McLennan, en su comprobación de la violación de las relaciones de Onsager por las ecuaciones de Burnett, no consideró términos cuadráticos en una expansión de  $S[P]$  para calcular a las fuerzas termodinámicas. Se supone que si en una expansión tipo Chapman-Enskog tienen los términos cuadráticos (correspondientes al régimen de Burnett) se obtienen fuerzas termodinámicas correctas.

En la continuación mostraremos que, si en  $S[P]$  se constituye el valor de la función de distribución  $P$  correspondiente a la aproximación de 13 momentos del método de Grad, se obtiene la expresión para la entropía (III.13) obtenida en el capítulo anterior. De la expresión para  $S[P]$  escribimos

$$\begin{aligned} S[P] &= \int d\mathbf{r} \left[ -K_B \int dc P \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \\ &= \int d\mathbf{r} [\rho S], \end{aligned}$$

donde  $\rho S$  es la densidad de entropía. Puesto que la integración respecto a las coordenadas no afecta en nada el argumento, en lo que sigue trabajaremos con

$$\rho S = -K_B \int dc P \ln \left( \frac{P}{P_0} \right). \quad (\text{IV.1})$$

A continuación recordemos que  $P_0 = f_0(c) n_0 e^{\frac{\Phi}{K_B T}}$ . Si no consideramos los efectos del potencial externo ( $\Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r}$ ) tenemos que  $P_0$  y  $f_0$  difieren sólo en la constante de normalización. Escribimos entonces a (IV.1) como

$$\rho S = -K_B \int dc P \ln \left( \frac{P}{n_0 f_0} \right).$$

Por último, sustituimos en  $P$  la expresión para la función de distribución de 13 momentos de Grad

$$P \equiv f = n_0 f_0 (1 + X) = f_0 \left( 1 + \frac{m}{2K_B T_0 p_0} \hat{p} : \mathbf{c} \mathbf{c} - \frac{m}{K_B T_0 p_0} \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} \left( 1 - \frac{mc^2}{5K_B T_0} \right) \right)$$

con lo que obtenemos

$$\begin{aligned}
 \rho S &= -K_B \int dc f \ln(1 + X) \\
 &\approx -K_B \int dc f \left( X - \frac{X^2}{2} \right) \\
 &= -K_B \left[ \int dc f X - \frac{1}{2} \int dc f X^2 \right]. \tag{IV.2}
 \end{aligned}$$

Observemos que esta última expresión es la que se usó en la sección (III.2) para calcular la expresión para la densidad de entropía hasta la aproximación de Burnett, dando como resultado

$$\rho S = \rho S_0 - \frac{1}{4p_0 T_0} \dot{\mathcal{P}} : \dot{\mathcal{P}} - \frac{m}{5K_B T_0^2 p_0} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}.$$

Como esta expresión se usó para calcular a las fuerzas termodinámicas con las que se demostró que las ecuaciones hidrodinámicas para el régimen de Burnett si satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager, podemos afirmar que Hubmer y Titulaer usaron la expresión correcta para la entropía (y, por lo tanto, usaron las fuerzas termodinámicas apropiadas a la aproximación de Burnett). Sin embargo, si se vuelven a usar sólo variables conservadas, se obtiene nuevamente la violación de las relaciones de Onsager que ya había reportado McLennan.

De la discusión anterior podemos ver que el trabajo de Hubmer y Titulaer apunta en la dirección correcta, pero está incompleto. No basta con modificar a las fuerzas termodinámicas, hay que ampliar el número de ecuaciones hidrodinámicas (pues hay nuevas variables involucradas). Creemos que Hubmer y Titulaer no se dieron cuenta de este hecho debido a la elección de variables que utilizaron, las cuales oscurecen la presentación del argumento y aumentan incesariamente la cantidad de álgebra involucrada.

## §IV.2 El Método de Proyectores en el Espacio Ampliado de Variables

Nuestro primer paso para ampliar el método de Proyectores consistirá en definir el nuevo conjunto de variables en este esquema. Puesto que el flujo de calor  $\mathbf{q}$  y el tensor viscoso  $\mathring{\mathcal{P}}$  contienen a los momentos relevantes para la aproximación de Burnett, el espacio hidrodinámico está ahora subtendido por

$$\mathbf{a} = \left( 1, \mathbf{c}, \left( \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1 \right), \left( \frac{1}{2}mc^2 - \frac{5}{2}K_B T_0 \right) \mathbf{c}, m\dot{\mathbf{c}}\mathbf{c} \right). \quad (\text{IV.3})$$

Recordemos además que la función de distribución se escribe en nuestro caso como  $f = f_0(1 + \phi)$ , donde  $f_0$  es la Maxwelliana total y  $\phi$  es la función que cuantifica la desviación de  $f$  del equilibrio termodinámico. Como el promedio  $\langle a, \phi \rangle$  definido por (I.59) cuantifica la desviación de la variable  $a(\mathbf{c})$  de su valor de equilibrio, las variables macroscópicas para nuestro caso toman la forma

$$\begin{aligned} \frac{\delta n}{n_0} &= \langle 1, \phi \rangle \\ \mathbf{u} &= \langle \mathbf{c}, \phi \rangle \\ \frac{\delta T}{T_0} &= \left\langle \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1, \phi \right\rangle \\ \mathbf{q} &= n_0 \left\langle \left( \frac{1}{2}mc^2 - \frac{5}{2}K_B T_0 \right) \mathbf{c}, \phi \right\rangle \\ \mathring{\mathcal{P}} &= n_0 \langle m\dot{\mathbf{c}}\mathbf{c}, \phi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Estas definiciones contienen a los 13 momentos de Grad y constituyen los ejes del espacio en el cual proyectaremos a la ecuación linealizada de Boltzmann

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + L\phi = 0 \quad (\text{IV.5})$$

(ver el capítulo I para la definición del operador  $L$ ). Pero primero tenemos que calcular el proyector que vamos a usar, lo que haremos en la siguiente sección.

### §IV.2.1 El Nuevo Operador de Proyección

De acuerdo con la definición general tenemos que el operador de proyección  $P$  aplicado a una función arbitraria de las velocidades moleculares  $\psi(\mathbf{c})$  se escribe como

$$P\psi = \sum_{i=1}^5 \langle a_i, a_i \rangle^{-1} a_i(\mathbf{c}) \langle a_i, \psi \rangle, \quad (\text{IV.6})$$

donde  $a_i$  son las componentes del vector  $\mathbf{a}(\mathbf{c})$  definido por (IV.3). Los primeros 5 momentos (correspondientes a las variables conservadas) nos dan la expresión para el proyector (I.60) que se usó en la discusión del capítulo I. La parte del proyector correspondiente a los momentos superiores se calcula por separado.

Para  $a_4$  resulta que

$$\begin{aligned} \langle a_4, a_4 \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} m c^2 c_i - \frac{5}{2} K_B T_0 c_i, \frac{1}{2} m c^2 c_j - \frac{5}{2} K_B T_0 c_j \right\rangle \\ &= \frac{5}{2} \frac{(K_B T_0)^3}{m} \delta_{ij} \end{aligned}$$

donde  $\delta_{ij}$  es el tensor unitario. El inverso se calcula de inmediato como

$$\langle a_4, a_4 \rangle^{-1} = \frac{2}{5} \frac{m}{(K_B T_0)^3} \delta_{ij}$$

por lo que la parte del proyector  $P$  correspondiente al eje del espacio hidrodinámico sub-tendido por el flujo microscópico  $\left(\frac{1}{2} m c^2 - \frac{5}{2} K_B T_0\right) \mathbf{c}$  toma la forma

$$\langle a_4, a_4 \rangle^{-1} a_4 \langle a_4, \psi \rangle = \frac{2m}{5(K_B T_0)^3} \left(\frac{1}{2} m c^2 - \frac{5}{2} K_B T_0\right) \mathbf{c} \cdot \left\langle \left(\frac{1}{2} m c^2 - \frac{5}{2} K_B T_0\right) \mathbf{c}, \psi \right\rangle. \quad (\text{IV.7})$$

Para el flujo microscópico  $m\dot{\mathbf{c}}\dot{\mathbf{c}}$  es necesario calcular  $\langle a_5, a_5 \rangle = m^2 \langle \dot{\mathbf{c}}\dot{\mathbf{c}}, \dot{\mathbf{c}}\dot{\mathbf{c}} \rangle$ . Trabajando con las componentes de la velocidad molecular  $\mathbf{c}$  y usando

$$\langle c_i, c_j \rangle = \frac{K_B T_0}{m} \delta_{ij} \quad , \quad \langle c^2, c_i c_j \rangle = 5 \left(\frac{K_B T_0}{m}\right)^2 \delta_{ij} \quad , \quad \langle c^4 \rangle = 15 \left(\frac{K_B T_0}{m}\right)^2 \quad (\text{IV.8a, b, c})$$

obtenemos

$$\langle a_5, a_5 \rangle = m^2 \langle \dot{c}_i \dot{c}_j, \dot{c}_k \dot{c}_l \rangle = (K_B T_0)^2 \left( \delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right),$$

por lo que

$$\langle a_5, a_5 \rangle^{-1} = \frac{1}{4(K_B T_0)^2} \left( \delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right).$$

La parte del proyector correspondiente al flujo  $m\dot{\mathbf{c}}$  se escribe entonces como

$$\begin{aligned}\langle a_5, a_5 \rangle^{-1} a_5 \langle a_5, \psi \rangle &= \frac{1}{2} \left( \frac{m}{K_B T_0} \right)^2 c_k^{\dot{c}} c_l \langle c_l^{\dot{c}} c_k, \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{m}{K_B T_0} \right)^2 \mathbf{c} \mathbf{c} : \langle \mathbf{c} \mathbf{c}, \psi \rangle.\end{aligned}$$

Utilizando la forma del proyector dada por (I.60) para las variables conservadas y los resultados (IV.7) y (IV.9) para los momentos superiores, tenemos que la forma final del proyector es

$$\begin{aligned}P\psi &= \langle 1, \psi \rangle + \frac{3}{2} \left( \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1 \right) \left\langle \frac{mc^2}{3K_B T_0} - 1, \psi \right\rangle + \frac{m}{K_B T_0} \mathbf{c} \cdot \langle \mathbf{c}, \psi \rangle + \frac{1}{2} \left( \frac{m}{K_B T_0} \right)^2 \mathbf{c} \mathbf{c} : \langle \mathbf{c} \mathbf{c}, \psi \rangle \\ &+ \frac{2m}{5(K_B T_0)^3} \left( \frac{1}{2} mc^2 - \frac{5}{2} K_B T_0 \right) \mathbf{c} \cdot \left\langle \left( \frac{1}{2} mc^2 - \frac{5}{2} K_B T_0 \right) \mathbf{c}, \psi \right\rangle.\end{aligned}\quad (\text{IV.10})$$

Este operador proyectará a una función  $\psi(\mathbf{c})$  en el espacio subtendido por los 13 primeros momentos de la función de distribución  $f(\mathbf{c}, t)$ .

#### §IV.2.2 Solución a la Ecuación Linealizada de Boltzmann

Si multiplicamos a (IV.5) por  $P$  obtenemos la ecuación

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + PL \right) \phi_l = -PL\Delta\phi \quad (\text{IV.11})$$

que, por argumentos análogos a aquellos dados en la sección I.4.1, representa a las ecuaciones hidrodinámicas (las ecuaciones de movimiento para los promedios de las componentes de  $\mathbf{a}(\mathbf{c})$ ). Recordemos, además, que las funciones  $\phi_l$  y  $\Delta\phi$  están relacionadas a  $\phi$  por medio de

$$\phi = \phi_l + \Delta\phi.$$

La función  $\Delta\phi$  puede calcularse en términos de  $\phi_l$  usando

$$\Delta\phi(t) = e^{-tL} \Delta\phi(0) - \int_0^t d\tau e^{-\tau L} P_{\perp} L \phi_l(t - \tau). \quad (\text{IV.12})$$

De la forma de las ecuaciones (IV.11) y (IV.12) se ve que las cantidades más importantes que hay que calcular son  $PL\phi_l$  y  $P_{\perp} L \phi_l$ . Es en este punto donde debemos usar la forma explícita del operador de proyección  $P$  calculada en la sección anterior.

De las definiciones (IV.4), de la forma (IV.10) del operador de proyección y recordando que  $\phi_l = P\phi$  podemos escribir

$$\begin{aligned}\phi_l &= \frac{\delta n}{n_0} + \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{3}{2} \right) \frac{\delta T}{T_0} + \frac{m}{K_B T_0} c_i u_i \\ &+ \frac{2m}{5p_0 K_B T_0} \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{5}{2} \right) q_i c_i + \frac{m}{2p_0 K_B T_0} c_i^{\dot{c}} c_j^{\dot{c}} \dot{P}_{ji}.\end{aligned}\quad (\text{IV.13})$$

Obsérvese que los primeros tres sumandos corresponden a la función de distribución linealizada alrededor del equilibrio local, mientras que los dos últimos son parte de la función de distribución en 13 momentos del método de Grad.

Con la ayuda de la forma explícita del operador  $L = c_i \nabla_i + n_0 \Omega$  resulta la expresión

$$L\phi_l = c_i \nabla_i \left( \frac{\delta n}{n_0} \right) + \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{3}{2} \right) c_i \nabla_i \left( \frac{\delta T}{T_0} \right) + \frac{m}{K_B T_0} c_i c_j \nabla_j u_i + \frac{1}{5p_0} \left( \frac{m}{K_B T_0} \right)^2 c^2 c_i c_j \nabla_j q_i - \frac{m}{p_0 K_B T_0} c_i c_j \nabla_j q_i + \frac{m}{2p_0 K_B T_0} c_i c_j c_k \nabla_k \dot{P}_{ji} + n_0 \Omega \phi_l, \quad (\text{IV.14})$$

a la cual aplicamos el operador  $P$ , dando por resultado

$$PL\phi_l = (Pc_i) \nabla_i \left( \frac{\delta n}{n_0} \right) + \frac{m}{K_B T_0} (Pc_i c_j) \nabla_j u_i + \frac{m}{2K_B T_0} (Pc^2 c_i) \nabla_i \left( \frac{\delta T}{T_0} \right) - \frac{3}{2} (Pc_i) \nabla_i \left( \frac{\delta T}{T_0} \right) + \frac{1}{5p_0} \left( \frac{m}{K_B T_0} \right)^2 (Pc^2 c_i c_j) \nabla_j q_i - \frac{m}{p_0 K_B T_0} (Pc_i c_j) \nabla_j q_i + \frac{m}{2p_0 K_B T_0} (Pc_i c_j c_k) \nabla_k \dot{P}_{ji} + P(n_0 \Omega \phi_l). \quad (\text{IV.15})$$

Para simplificar esta última ecuación es necesario que calcular explícitamente la acción del nuevo operador de proyección sobre las funciones que aparecen en ella. Puesto que hacerlo es inmediato, sólo daremos los resultados

$$\begin{aligned} P(c_i) &= c_i \\ P(c_i c_j) &= c_i c_j \\ P(c^2 c_i) &= c^2 c_i \\ P(c^2 c_i c_j) &= 5 \left( \frac{K_B T_0}{m} \right)^2 \left( \frac{2mc^2}{3K_B T_0} - 1 \right) \delta_{ij} + 7 \left( \frac{K_B T_0}{m} \right) c_i c_j \\ P(c_i c_j c_k) &= \frac{1}{5} c^2 \left( c_j \delta_{ik} + c_k \delta_{ij} - \frac{2}{3} c_i \delta_{jk} \right). \end{aligned}$$

Entonces la ecuación (IV.15) toma la forma

$$PL\phi_l = c_i \nabla_i \left( \frac{\delta T}{T_0} \right) + \frac{m}{K_B T_0} c_i c_j \nabla_j u_i + \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{3}{2} \right) c_i \nabla_i \left( \frac{\delta T}{T_0} \right) + \frac{2}{5p_0} \frac{m}{K_B T_0} c_i c_j \nabla_j q_i + \frac{2}{5p_0} \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{5}{2} \right) \nabla_i q_i + \frac{1}{5p_0} \frac{mc^2}{K_B T_0} c_i \nabla_j \dot{P}_{ji} + P(n_0 \Omega \phi_l), \quad (\text{IV.16})$$

siendo el primer resultado que deseábamos obtener. Finalmente, con la ayuda de (IV.13), es inmediato escribir

$$P_\perp L\phi_l = \frac{2m}{5p_0 (K_B T_0)^2} F_{ij} \nabla_j q_i + \frac{1}{2p_0 K_B T_0} G_{ijk} \nabla_k \dot{P}_{ji} - \frac{2}{5p_0} \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{5}{2} \right) \nabla_i q_i - \frac{2}{5} \frac{m}{p_0 K_B T_0} c_i c_j \nabla_j q_i - \frac{m}{p_0 K_B T_0} c^2 c_i \nabla_j \dot{P}_{ji} + P_\perp(n_0 \Omega \phi_l), \quad (\text{IV.17})$$

donde se han definido los flujos microscópicos

$$F_{ij} = \left( \frac{1}{2}mc^2 - \frac{5}{2}K_B T_0 \right) c_i c_j$$

y

$$G_{ijk} = mc_i c_j c_k,$$

que están asociados a los momentos de orden superior de la función de distribución.

### §IV.2.3 Ecuaciones de Evolución

Como ya habíamos mencionado antes, la ecuación (IV.11) representa a las ecuaciones hidrodinámicas en el régimen de Burnett. Si tomamos el producto interior de esta ecuación con  $n_0$ ,  $n_0 m \mathbf{c}$  y  $n_0 \left( \frac{1}{2} m c^2 - \frac{3}{2} K_B T_0 \right)$  se obtienen las ecuaciones de conservación (I.66-I.68) para los primeros 5 momentos, por lo que no repetiremos el cálculo aquí.

Más importante es encontrar las ecuaciones de evolución para los momentos restantes. Multiplicando a (IV.11) por  $n_0 m \mathbf{c} \mathbf{c}$  y usando las propiedades del operador  $P$  descritas en el capítulo I nos da como resultado

$$\frac{\partial \mathring{P}}{\partial t} + m n_0 \langle c_i c_j, P L \phi \rangle + m n_0 \langle c_i c_j, L \Delta \phi \rangle = 0.$$

Utilizando la expresión (IV.16) y la forma explícita del operador  $L$  podemos poner a esta última ecuación de la forma

$$\frac{\partial \mathring{P}_{ij}}{\partial t} + 2p_0 (\nabla_i^\circ u_j) + \frac{4}{5} (\nabla_i^\circ q_j) + \nabla_k S_{ijk} + n_0 \langle m c_i c_j, n_0 \Omega \phi \rangle = 0, \quad (\text{IV.18})$$

donde  $S_{ijk}$  es el tercer momento de la función de distribución y que se expresa como

$$S_{ijk} = n_0 \langle m c_i c_j c_k, \Delta \phi \rangle. \quad (\text{IV.19})$$

Si sustituimos a la expresión de la función de distribución  $f = f_0(1 + \phi)$  en la definición del operador de colisión  $J(f, f)$ , encontramos una relación entre este operador y  $n_0 \Omega$  que es la siguiente

$$J(f, f) = -f_0(\mathbf{c}) n_0 \Omega \phi. \quad (\text{IV.20})$$

Entonces el término que contiene a  $n_0 \Omega$  en (IV.18) se puede poner en la forma

$$n_0 \langle m c_i c_j c_k, \Delta \phi \rangle = \frac{8}{5} n_0 \Omega^{(2,2)} \mathring{P}. \quad (\text{IV.21})$$

Sustituyendo este último resultado en (IV.18) nos da la ecuación de evolución para  $\mathring{P}$

$$\frac{\partial \mathring{P}_{ij}}{\partial t} + 2p_0 (\nabla_i^\circ u_j) + \frac{4}{5} (\nabla_i^\circ q_j) + \nabla_k S_{ijk} + \frac{8}{5} n_0 \Omega^{(2,2)} \mathring{P}_{ij} = 0 \quad (\text{IV.22})$$

La última ecuación de evolución se obtiene de forma análoga, pero multiplicando ahora a la ecuación (IV.11) por  $n_0 \left( \frac{1}{2} mc^2 - \frac{5}{2} K_B T_0 \right) c_i$ , lo que nos da

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{5}{2} n_0 K_B T_0 \left\langle \left( \frac{mc^2}{5K_B T_0} \right) \mathbf{c}, PL\phi_l \right\rangle + \frac{5}{2} n_0 K_B T_0 \left\langle \left( \frac{mc^2}{5K_B T_0} - 1 \right) \mathbf{c}, L\Delta\phi \right\rangle = 0. \quad (\text{IV.23})$$

Si volvemos a utilizar (IV.16) y la identidad (IV.20) podemos poner a (IV.23) en la forma

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{5 p_0 K_B}{2 m} \nabla_i (\delta T) + \nabla_j Q_{ji} + \frac{16}{15} n_0 \Omega^{(2,2)} q_i = 0, \quad (\text{IV.24})$$

donde ahora el flujo  $Q_{ij}$  está dado por

$$Q_{ij} = n_0 \left\langle \left( \frac{1}{2} mc^2 - \frac{5}{2} K_B T_0 \right) c_i c_j, \Delta\phi \right\rangle. \quad (\text{IV.25})$$

Es importante hacer notar que las ecuaciones de evolución (IV.22) y (IV.24) son idénticas a las que obtuvimos usando el método de 3 momentos de Grad. La aproximación completa se toma haciendo  $S_{ijk} = 0$  y  $Q_{ij} = \frac{K_B T_0}{m} \dot{P}_{ij}$ .

Podemos decir que los tensores  $S_{ijk}$  y  $Q_{ij}$  representan al flujo del flujo de momento  $\dot{P}$  y al flujo del flujo de calor  $\mathbf{q}$ , respectivamente. Podemos expresar a estos flujos en términos de la solución a la ecuación linealizada de Boltzmann si sustituimos (IV.12) en (IV.19) y (IV.25), obteniendo las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} S_{ijk} = & \frac{2}{5} \frac{m}{(K_B T_0)^3} \int_0^t d\tau \langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} F_{lm} \rangle \nabla_m q_l - \frac{1}{2(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} G_{lmn} \rangle \nabla_n \dot{P}_{ml} \\ & + \frac{2}{5} \frac{1}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \left\langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{5}{2} \right) \right\rangle \nabla_l q_l \\ & + \frac{2}{5} \frac{m}{(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} c_l c_m \rangle \nabla_m q_l + \frac{m}{(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} c^2 c_l \rangle \nabla_m \dot{P}_{ml} \\ & - \frac{p_0}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \langle G_{ijk}, e^{-\tau \hat{L}} P_{\perp} n_0 \Omega \phi_l \rangle + R_{G_{ijk}}(t) \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

y

$$\begin{aligned} Q_{ij} = & \frac{2}{5} \frac{m}{(K_B T_0)^3} \int_0^t d\tau \langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} F_{kl} \rangle \nabla_l q_k - \frac{1}{2(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} G_{klm} \rangle \nabla_m \dot{P}_{lk} \\ & + \frac{2}{5} \frac{1}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \left\langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} \left( \frac{mc^2}{2K_B T_0} - \frac{5}{2} \right) \right\rangle \nabla_k q_k \\ & + \frac{2}{5} \frac{m}{(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} c_k c_l \rangle \nabla_l q_k + \frac{m}{(K_B T_0)^2} \int_0^t d\tau \langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} c^2 c_k \rangle \nabla_l \dot{P}_{lk} \\ & - \frac{p_0}{K_B T_0} \int_0^t d\tau \langle F_{ij}, e^{-\tau \hat{L}} P_{\perp} n_0 \Omega \phi_l \rangle + R_{Q_{ij}}(t), \end{aligned} \quad (\text{IV.27})$$

siendo

$$R_{G_{ijk}}(t) = n_0 \langle G_{ijk}, e^{-t\hat{L}} \Delta\phi(0) \rangle \quad (\text{IV.28})$$

y

$$R_{Q_{ij}}(t) = n_0 \langle F_{ij}, e^{-t\hat{L}} \Delta\phi(0) \rangle \quad (\text{IV.29})$$

la parte de los flujos que depende de las condiciones iniciales del problema.

Las expresiones (IV.26) y (IV.27) son exactas para el desarrollo en 13 momentos en el sentido de que no se ha tomado ninguna aproximación aparte del número de momentos involucrados y de que dependen directamente del potencial intermolecular a través del operador  $e^{-t\hat{L}}$ . Debido a esto podemos suponer que estos flujos pueden describir más fenómenos que aquellos que describe la hidrodinámica clásica.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo hemos conseguido demostrar que el conjunto completo de ecuaciones hidrodinámicas en el régimen de Burnett (III.3a-e) si satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager (II.16). Es importante mencionar que, pese a la simplicidad del método usado para demostrarlo, ha pasado prácticamente desapercibido el hecho de que se requieren más variables para describir el estado del sistema en el régimen de Burnett. A diferencia del esquema de Hubmer y Titulaer, nosotros hemos conseguido resolver el problema sin tener que hacer una modificación tan drástica en la definición de la entropía, como lo hacen estos autores (II.63). Además, como veíamos en el capítulo I, nuestra propuesta tiene fundamentos sólidos en el método de Grad, con el cual de hecho obtuvimos las ecuaciones de relajamiento para las variables no conservadas. En comparación con el método de Chapman-Enskog, el de Grad muestra una clara superioridad, ya que el primero es incapaz de aclarar en qué contexto termodinámico son válidas las ecuaciones constitutivas que con él se obtienen. Esto se consigue en forma transparente por medio de la expansión en momentos de Grad, ya que este método obtiene explícitamente las ecuaciones de relajamiento que obedecen los momentos no conservados antes de tomar la aproximación  $\tau \ll t$ , después de la cual sólo quedan las ecuaciones constitutivas (I.104,105). Es importante mencionar que la demostración de las condiciones en las que los 3 esquemas empleados (Chapman-Enskog, Grad y proyectores) son equivalentes es un resultado original, ya que, aunque en la literatura se insinúa, no hemos visto una demostración clara de este punto en particular. Por otra parte, hemos mostrado que el método de proyectores puede ampliarse de manera inmediata para incluir a los momentos que se utilizan en el método de Grad, dando por resultado las ecuaciones de relajación linealizadas. A pesar de tener el defecto de que la inclusión de nuevas variables en la definición del proyector es totalmente arbitraria, este método facilita notablemente la obtención de las ecuaciones de evolución lineales. Nuestra extensión del método de proyectores representa, además, un avance respecto a otros enfoques similares encontrados en la literatura[9,32].

Hay varias líneas de investigación con las que podrían ampliarse los resultados de esta tesis. Una de ellas podría consistir en ver si la reciprocidad de las relaciones de Onsager se mantiene para sistemas más complicados, tales como gases densos[33] y mezclas binarias[34]. Para este último caso, la extensión de los resultados de esta tesis sería inmediata, aunque un camino más práctico consistiría en hacerlo para un caso en particular (por ejemplo, eliminando a los tensores viscosos y quedándonos con el flujo de calor y con el flujo de difusión como variables relevantes). Este enfoque podría ser un primer paso para ver hasta donde puede extenderse el límite de aplicabilidad del esquema Onsageriano.

Otra posible línea de investigación sería el tratar de ampliar todavía más el método de proyectores para que fuera posible obtener la expresión completa para las ecuaciones de relajamiento para los flujos no conservados (I.40,41). Esto permitiría recuperar a todo el esquema de Grad y reescribir sus resultados en el lenguaje de proyectores.

Finalmente, otra posibilidad sería ampliar la discusión del capítulo IV respecto a las expresiones generales (IV.26,27) para los flujos no contenidos como variables independientes en la aproximación de 13 momentos. Por una parte sería interesante ver cómo simplificar estas expresiones para intentar llegar a una forma semejante a (I.78) y (I.83). Pero más interesante aún sería ver si (IV.26) y (IV.27) pudiesen ser la base de una hidrodinámica

fluctuante[2] en la cual los residuos (IV.28) y (IV.29) de los flujos no conservados actuaran como una fluctuación espontanea que no dependiera de gradientes del flujo de calor o del tensor viscoso. En particular, se podría intentar ver si (IV.26) y (IV.27) satisfacen un teorema de fluctuación-disipación[30]. Por último, podría intentarse ampliar este método a 26 momentos, ya que ésta aproximación se ha estudiado en la literatura y permite obtener coeficientes de transporte que dependan de la frecuencia y del vector de onda, permitiendo así comparaciones con datos experimentales[35].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. R. de Groot y P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover, New York (1984).
- [2] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1959).
- [3] J. A. Robles-Dominguez, B. Silva y L. S. García-Colín, "Non-Linear Constitutive and Diffusion Equations in the Burnett Regime," *Physica* **106A**, 539 (1981).
- [4] L. S. García-Colín, J. A. Robles-Dominguez y G. J. Fuentes Martinez, "Beyond the Navier-Stokes Regime in Hydrodynamics," *Phys. Lett.* **84A**, 169 (1981).
- [5] L. S. García-Colín y M. López de Haro, "The Burnett Equations in Extended Irreversible Thermodynamics," *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **7**, 95 (1982).
- [6] S. Chapman y T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, (1970).
- [7] H. Grad, "Principles of the Kinetic Theory of Gases" en *Thermodynamics of Gases*, Handbuch der Physik, vol. 12, ed. S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin (1958).
- [8] H. Grad, "On the Kinetic Theory of Rarefied Gases," *Comm. Pure & App. Math.* **2**, 331 (1949).
- [9] M. H. Ernst, "The Linearized Boltzmann Equation, Navier-Stokes and Burnett Coefficients," *Am. J. Phys.* **38**, 908 (1970).
- [10] J. A. McLennan, "Onsager's Theorem and Higher-Order Hydrodynamic Equations," *Phys. Rev. A* **10**, 1272 (1974).
- [11] I. M. Shepper y M. H. Ernst, "Self-Diffusion Beyond Fick's Law," *Physica* **98A**, 189 (1979).
- [12] C. S. Wang-Chang y G. E. Uhlenbeck en *Studies in Statistical Mechanics*, vol. 5, ed. G. E. Uhlenbeck y J. de Boer, North-Holland, Amsterdam (1964).
- [13] F. R. W. McCourt, J. J. M. Beenakker, W. Köhler y I. Kušcer, *Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases*, vol. 2, Clarendon Press, Oxford (1991).
- [14] E. P. Muntz, "Rarefied Gas Dynamics," *Ann. Rev. Fluid Mech.* **21**, 387 (1989).
- [15] F. J. Uribe y L. S. García-Colín, "The Burnett Equations for a Lorentzian Mixture," *Phys. fluids A* **5**, 1814 (1993).
- [16] E. Salomons y M. Mareshal, "Usefulness of the Burnett Description of Strong Shock Waves," *Phys. Rev. Lett.* **69**, 269 (1992).
- [17] R. M. Velasco y L. S. García-Colín, "The Kinetic Foundations of Non-Local Nonequilibrium Thermodynamics," *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **18**, 157 (1993).
- [18] G. F. Hubmer y U. M. Titulaer, "Onsager-Casimir Symmetry Properties of the Burnett Equations," *J. Stat. Phys.* **50**, 913 (1988).
- [19] U. M. Titulaer, "On the Extraction of Macroscopic Descriptions from Mesoscopic Ones" en *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, ed. E. S. Hernández, Word Scientific Inc., Singapore (1990).
- [20] R. M. Velasco y L. S. García-Colín, "The Kinetic Foundations of the Extended Irreversible Thermodynamics Revisited," *J. Stat. Phys.* **69**, 217 (1992).
- [21] J. H. Ferziger y H. G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North-Holland, Amsterdam (1972).
- [22] R. Liboff, *Kinetic Theory*, Prentice-Hall, New Jersey (1990).

- [23] H. Grad, "Note on N-Dimensional Hermite Polynomials," *Comm. Pure & App. Math.* **2**, 325 (1949).
- [24] L. S. García-Colín, *Teoría Cinética de los Gases*, Colección CBI, UAM-Iztapalapa (1990).
- [25] L. Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes I," *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
- [26] L. Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes II," *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- [27] L. S. García-Colín, *Termodinámica de los Procesos Irreversibles*, Colección CBI, UAM-Iztapalapa (1990).
- [28] H. B. G. Casimir, "On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility," *Rev. Mod. Phys.* **17**, 343 (1945).
- [29] S. R. de Groot, *Termodinámica de los Procesos Irreversibles*, Editorial Alhambra, Madrid (1968).
- [30] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*, 3<sup>a</sup> ed., Pergamon Press, Oxford (1980).
- [31] J. Keizer, *Statistical Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes*, Springer-Verlag, New York (1987).
- [32] J. Brey, R. Zwanzig y J. R. Dorfman, "Nonlinear Transport Equations in Statistical Thermodynamics," *Physica* **109A**, 425 (1981).
- [33] M. López de Haro y V. Garzó, "On the Burnett Equations for a Dense Monoatomic Hard-Sphere Gas," *Physica* **197A**, 98 (1993).
- [34] R. M. Velasco, "Generalized Onsager's Theory of Dilute Binary Mixture," *Rev. Mex. Fís.* **39**, 352 (1993).
- [35] R. M. Velasco y L. S. García-Colín, "Kinetic Approach to Generalized Hydrodynamics," *Phys. Rev. A* **44**, 4961 (1991).