



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## Teoría Cinética de una mezcla binaria inerte en Relatividad Especial.

TESIS QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

M. en C. Valdemar Moratto González

Asesores:

Dr. Leopoldo García-Colín Scherer †

Dra. Ana Laura García Perciante

Sinodales:

Dr. Hernando Quevedo Cubillos (Presidente) ICN-UNAM

Dr. Abel Camacho Quintana (Secretario) UAM-I

Dra. Ana Laura García Perciante (Vocal) UAM-C

Dr. Alfredo Sandoval Villalbazo (Vocal) UIA

Dr. Roberto Allan Sussman Livovsky (Vocal) ICN-UNAM

## **Agradecimientos**

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través de la beca número 203111 y el proyecto (CB 2011/167563). Adicionalmente se agradece la beca para alumnos de doctorado que se encuentren en proceso de conclusión de la idónea comunicación de tesis, otorgada por el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) y la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y el apoyo otorgado por Fomento de Investigación y Cultura Superior A.C. (FICSAC).

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>7</b>
2.1. Termodinámica Irreversible Lineal . . . . .	7
2.2. Teoría Cinética Clásica . . . . .	10
2.2.1. Método de Chapman y Enskog . . . . .	13
<b>3. Teoría Cinética de una Mezcla Binaria Inerte Relativista</b>	<b>16</b>
3.1. Ecuaciones de Balance . . . . .	20
3.1.1. Balance de número de partículas. . . . .	20
3.1.2. Balance de ímpetu y energía . . . . .	21
3.2. El flujo de volumen . . . . .	24
3.3. Aplicación del Método de Chapman-Enskog . . . . .	29
3.3.1. Ecuación de Boltzmann linealizada . . . . .	30
<b>4. Elección de las fuerzas termodinámicas</b>	<b>32</b>
4.1. Tres fuerzas termodinámicas: representación $d_{\mu}^{(i)*}$ , $(\ln T)_{,\mu}$ y $(\ln n_{(i)})_{,\mu}$ . . . . .	33
4.1.1. Relaciones de Reciprocidad de Onsager . . . . .	37
4.2. Solución con dos fuerzas termodinámicas: representación $d_{\alpha}^{(i)}$ y $\left[\frac{T_{,\alpha}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\alpha}\right]$ . . . . .	38
4.2.1. Relaciones de Reciprocidad de Onsager . . . . .	40
4.3. Solución con tres fuerzas termodinámicas: representación $d_{\alpha}$ , $\frac{T_{,\alpha}}{T}$ y $V_{(i)\alpha}$ . . . . .	41
4.3.1. Relaciones de Reciprocidad Onsager . . . . .	44
4.4. ¿El potencial químico se asocia con una fuerza termodinámica? . . . . .	46
4.5. Observaciones . . . . .	48
<b>5. Producción de Entropía</b>	<b>50</b>
5.1. Obtención de $\sigma$ . . . . .	51
5.2. Producción de entropía en la representación de dos fuerzas termodinámicas . . . . .	52
5.3. Producción de entropía en la representación de tres fuerzas termodinámicas . . . . .	53
<b>6. Discusión y conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>A. Ecuaciones de balance Teoría Cinética Clásica</b>	<b>58</b>
<b>B. Versión local del Teorema H</b>	<b>62</b>
<b>C. Linealización de la ecuación de Boltzmann no relativista.</b>	<b>64</b>
<b>D. Validez de las Relaciones de Reciprocidad de Onsager en el esquema clásico</b>	<b>69</b>
<b>E. La componente temporal de <math>J_{(i)}^{\nu}</math> evaluada en el marco comóvil es la variable de estado <math>n_{(i)}</math></b>	<b>71</b>

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
<b>F. Ecuación de balance de partículas</b>	<b>73</b>
<b>G. Obtención del tensor ímpetu-energía</b>	<b>74</b>
<b>H. Ecuación de balance para la energía interna</b>	<b>75</b>
<b>I. Linealización de la ecuación de Boltzmann covariante</b>	<b>77</b>
<b>J. Arreglo de la ecuación de Boltzmann para tres fuerzas termodinámicas arbitrarias</b>	<b>82</b>
<b>K. Arreglo de la ecuación de Boltzmann para dos fuerzas termodinámicas</b>	<b>84</b>
<b>L. Arreglo de la ecuación de Boltzmann para tres fuerzas termodinámicas, incluyendo la llamada fuerza volumétrica</b>	<b>86</b>
<b>M. Notación</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La Teoría Cinética de la materia es una disciplina que lleva más de un siglo y medio en desarrollo. Ésta provee, desde un enfoque microscópico, propiedades que sólo eran posibles de obtener a través de un experimento, como por ejemplo los coeficientes de transporte en un fluido. Esta teoría surge básicamente al postular cierta ecuación de evolución para una función de distribución que se usa para promediar cantidades microscópicas dinámicas y obtener así cantidades macroscópicas. La Teoría Cinética Clásica (TCC) fundamenta las ecuaciones de transporte para los fluidos, siendo así de importancia para una gran variedad de estudios en ingeniería. Por otra parte, la Teoría Cinética se ha abierto camino no sólo en el estudio de los fluidos sino que se ha aplicado este formalismo a sistemas como cristales líquidos e incluso a algunos ajenos a la física como el tráfico vehicular y sistemas biológicos.

En fenomenología, uno necesita información que proviene de experimentos previos para luego proponer (o modelar) una teoría. Desde el punto de vista microscópico, tomando en cuenta que la materia está compuesta por moléculas, uno no requiere de dicha información previa, sin embargo no puede explicarse una teoría microscópica sin una conexión fenomenológica. El paradigma es entonces la conjunción de un experimento, una teoría fenomenológica y una microscópica.

En este trabajo se aborda la Teoría Cinética en Relatividad Especial (TCRE) para una mezcla binaria. El interés en los gases relativistas ha crecido en las últimas décadas debido a evidencias observacionales de este tipo de sistemas en el contexto astrofísico así como a la generación de plasmas con temperaturas extremas en dispositivos experimentales. Estos hechos, han hecho que la comunidad física dirija su mirada a la hidrodinámica relativista para encontrar que la misma se encuentra al día de hoy aún en desarrollo. Esto ha motivado la aparición de muchos nuevos resultados que a su vez dan lugar a más preguntas. Uno de ellos es la existencia de un término similar a un efecto cruzado en el flujo de calor para un sistema simple. Debido a que en la física clásica sólo aparece un efecto similar en mezclas binarias, resulta importante estudiarlas para poder analizar dicho fenómeno desde el punto de vista de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). En términos generales, éste es justamente el objetivo de este trabajo el cual se discutirá más a detalle luego de exponer brevemente el contexto histórico correspondiente.

Podemos comenzar comentando que el estudio de los fluidos se ha desarrollado ampliamente para situaciones físicas que son alcanzables en los laboratorios. Los primeros trabajos de Termodinámica [1] provienen de hechos experimentales que luego se modelaron con ecuaciones que reproducen adecuadamente dichas observaciones. Luego la Mecánica Estadística viene a fundamentar desde el punto de vista microscópico las propiedades de los gases ideales en equilibrio.

Fuera del equilibrio, apareció la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). La TIL es una teoría fenomenológica no-relativista que fue desarrollada originalmente por J. Meixner [2] en 1943. Al día de hoy podemos estudiarla en compendios accesibles como el famoso libro de de Groot y Mazur [3] o en castellano en la obra de L. S. García-Colín y P. Goldstein [4]. Ésta se fundamenta en cuatro hipótesis: hipótesis de equilibrio local, validez de ecuaciones de balance, ecuaciones constitutivas lineales y teorema de reciprocidad de Onsager.

La Mecánica Estadística fuera de equilibrio abarca lo que ahora conocemos como Teoría Cinética.

Esta última teoría es la herramienta principal en esta tesis, así que vale la pena mencionar brevemente su significado y poner en contexto al sistema que deseamos estudiar.

Ludwig Boltzmann en 1872 [5], dio una justificación rigurosa de la ya conocida entonces función de distribución de velocidades para un gas ideal en equilibrio de Maxwell, cuya novedad era que las partículas en el gas no tienen la misma velocidad, sino que obedecen una distribución gaussiana. El llamado teorema H, que da un criterio de irreversibilidad termodinámica, muestra que las colisiones de las partículas en un gas son las responsables de llevar al sistema hacia el equilibrio térmico. Boltzmann propuso una ecuación integrodiferencial para la función de distribución  $f$  que en ausencia de colisiones recupera la función de distribución de Maxwell. La ecuación de Boltzmann se puede obtener heurísticamente suponiendo que las colisiones de las partículas del gas son elásticas y colisionan sólo de dos en dos, además de una hipótesis llamada del caos molecular. A priori la función de distribución de dos partículas cuando colisionan debe estar descrita por una distribución conjunta (es decir para ambas). La hipótesis del caos molecular dice que dicha distribución se puede escribir como el producto de dos funciones de probabilidad, una para cada partícula. Esta última hipótesis se puede entender en términos probabilísticos como la correspondiente a eventos independientes, es decir, la probabilidad de dos eventos independientes es el producto de la probabilidad de cada uno (por ejemplo, echar volados, jugar a los dados, etc).

La ecuación de Boltzmann es en términos generales, una ecuación integrodiferencial para una función de distribución “por partícula” que no tiene hasta donde sabemos una solución exacta, a reserva de un caso de poco interés físico dado por el matemático T. Carleman en 1957 [6]. Anteriormente en 1910, otro matemático, David Hilbert mostró que la ecuación de Boltzmann tiene una estructura equivalente a ciertas ecuaciones integrales lineales para las cuales hay una solución aproximada disponible, estos detalles se pueden leer ahora en un libro del mismo autor con R. Courant publicado en 1953 [7]. Si bien el método no conduce a una solución exacta, es bastante permisible en ciertos intervalos de baja densidad. De esto se dio cuenta el físico David Enskog en 1917, quien en su tesis doctoral en Uppsala propuso lo que ahora se conoce como método de Chapman-Enskog para hallar una solución aproximada a la ecuación de Boltzmann. Se sabe que su tesis no fue bien recibida y fue catalogada como mediocre [8]. Sin embargo un matemático y geólogo bien posicionado, Sydney Chapman, reconoció el valor del trabajo de Enskog, apoyó su carrera y publicó para 1939 el conocido texto *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* junto con Tomas Cowling [9]. La Teoría Cinética para los gases en este contexto, queda limitada a bajas densidades pues considera una modificación “suficientemente pequeña” de la distribución de velocidades propuesta por Maxwell, i.e.  $f \simeq f^{(0)}(1 + \phi)$ , donde  $f^{(0)}$  es la distribución maxwelliana y  $\phi$  una corrección pequeña. Las mejoras que se han logrado hacer en ese sentido se le deben a Burnett, quien añade más términos a la serie anterior colocando a la teoría fuera del régimen lineal. A priori, y por la construcción heurística de la ecuación de Boltzmann, es decir considerando encuentros binarios, uno esperaría que no fuese aplicable a gases densos o líquidos sin embargo algo de trabajo se ha hecho en el área generalizando la ecuación de Boltzmann (véase Bogoliubov 1946 [10] y García-Colín et. al. 1966 [11]). En el límite opuesto, es decir densidades muy bajas (a lo que se le conoce como un gas enrarecido) la ecuación de Boltzmann puede ser apropiada pero el método de Chapman-Enskog es inválido. Situaciones de esta naturaleza se pueden hallar en el análisis de gases en máquinas para hacer vacío, en la atmósfera a gran altitud y algunos sistemas astrofísicos.

La Teoría Cinética que hemos mencionado hasta ahora está reservada para sistemas que no son relativistas, es decir las celeridades de las partículas así como de los fluidos son pequeñas comparadas con la de la luz. Se sabe que en un gas ideal a condiciones estándar de temperatura y presión la rapidez de las moléculas ronda los 350m/s, por lo que un tratamiento no relativista de las mismas resulta adecuado en dichas condiciones. Sin embargo, tanto en la naturaleza a nivel astrofísico como en algunos laboratorios, pueden existir sistemas en condiciones de temperatura extrema en los cuales las moléculas tienen celeridades comparables con la de la luz. Por ello el interés por estudiar gases relativistas se ha incrementado durante la segunda mitad del siglo pasado y lo que va del presente. Adicionalmente, la aparición de métodos computacionales ahora permiten “experimentar” en diversas situaciones físicas que pueden ser inaccesibles en un laboratorio o simplemente muy costosas. El sistema que se estudia en esta tesis es uno de ellos, una mezcla de gases diluidos e inertes a muy alta temperatura cuyas partículas tienen celeridades comparables con la de la luz.

Para el caso de un fluido simple en relatividad especial, existen en la literatura estudios fenomenológicos. Tal vez el más trascendente ha sido el desarrollado por C. Eckart en 1940 [12]. En dicho trabajo, Eckart se plantea estudiar la Termodinámica de Procesos Irreversibles para un fluido ideal relativista. Su objetivo es escribir una teoría consistente con la Relatividad Especial y la Termodinámica conocida. Uno de sus resultados más importantes, es que propone que el flujo de calor tiene la forma <sup>1</sup>

$$J_q^\alpha = -\kappa h^{\alpha\beta} \left[ T_{,\beta} + \frac{T}{c^2} u^\mu u_{\beta;\mu} \right], \quad (1.1)$$

donde  $h^{\alpha\beta}$  es el conocido proyector que definiremos más adelante,  $\kappa$  es una conductividad,  $T$  la temperatura definida el marco comóvil y  $u_\beta$  la tetravelocidad hidrodinámica. En la Ec. (1.1) se aprecia que no sólo aparece un gradiente de temperatura como fuerza generadora del flujo de calor, sino que también hay una aceleración hidrodinámica que actúa como fuerza. Este resultado no tiene la forma canónica que predice la TIL pues  $u^\mu u_{\beta;\mu}$  no es el gradiente de una variable de estado. Por otro lado, se ha demostrado [13, 14] que la Ec. (1.1) es la responsable de que un sistema relativista viole la hipótesis de regresión de fluctuaciones. Un hecho notorio es que Hiscock y Lindblom optaron por teorías de orden superior [15] abandonando así una teoría lineal, v. gr. [16]. Al día de hoy se ha demostrado ampliamente que la razón de dicho comportamiento proviene del término de aceleración propuesto por Eckart, del cual se puede prescindir si uno se remite a la Teoría Cinética Relativista a primer orden en los gradientes resolviendo por el método de Chapman-Enskog [14].

Por su parte, la Teoría Cinética Relativista lleva poco más de un siglo en desarrollo. Sus inicios se remontan a 1911 cuando Jüttner [17] realiza una contribución fundamental: propone una función de distribución para el ímpetu de las partículas consistente con la Relatividad Especial y que en el límite no relativista recupera la función de distribución Maxwell-Boltzmann. Dicha función de distribución es aparentemente la correcta pues alguna simulación computacional la favorece [18] así como estudios teóricos como el realizado por G. Chacón-Acosta et. al. [19]. Continuando con el desarrollo histórico, A. Lichnerowicz y R. Marrot [20] en 1940 escriben la ecuación de Boltzmann en un esquema covariante. Sabemos que hay dos resultados importantes que surgen de la ecuación de Boltzmann sin necesidad de resolverla, la existencia del Teorema H y la obtención de ecuaciones de balance. La ecuaciones de balance las obtuvo Marrot en 1946 [21] y el teorema H, A. H. Taub [22] en 1948. Ya para el año de 1963, W. Israel [23] construyó la teoría cinética para un fluido simple muy completa que inclusive permite calcular coeficientes de transporte. Israel supone que el método de Chapman-Enskog es aplicable a la ecuación de Boltzmann covariante, sin embargo esto se demostró matemáticamente por A. L. García-Perciante et. al. [24] en 2008.

Al día de hoy, existen dos referencias ineludibles en el estudio de la Teoría Cinética Relativista, la primera es el libro *Relativistic Kinetic Theory* que recopila varias décadas de trabajo en el área por S. R. de Groot W. A. van Leeuwen y G. van Weert [25] de 1980. La segunda es el libro *The Relativistic Boltzmann Equation: Theory and Applications* escrito por C. Cercignani y G. M. Kremer [26] en el 2002. En los dos textos se aborda la Teoría Cinética Relativista y se aplica el método de solución de Chapman-Enskog entre otros. Aquí cabe mencionar algo que los dos textos tienen en común, nos referimos a que en ellos se omite un concepto fundamental conocido desde la Teoría Cinética Clásica que permite separar flujos termodinámicos en dos partes: la disipativa, que es la que surge de la naturaleza microscópica de la materia y la convectiva que aporta la contribución de bulto. A dicho concepto se le conoce por varios nombres, *velocidad caótica*, *velocidad peculiar* o *velocidad térmica*, y es esencialmente la velocidad molecular que se mide en un sistema de referencia cuyos ejes están en reposo respecto al fluido. En efecto, L. S. García-Colín conjuntamente con A. Sandoval-Villabazo [27] hicieron notar que conceptos como la energía interna y temperatura locales así como los flujos macroscópicos que generan las fuerzas termodinámicas son descritos y calculados de forma clara y equivalente al caso no relativista cuando se introduce el concepto de velocidad caótica. Esta idea retoma una vieja tesis de Eddington [28], quien afirma que todos los cálculos de cantidades termodinámicas deben hacerse en el *sistema comóvil*, es decir, no tiene sentido medir variables termodinámicas y por lo tanto flujos disipativos en un sistema de referencia que se mueve respecto al fluido. Las mediciones deben hacerse en

<sup>1</sup>Véase la ecuación número (37) del trabajo *The Thermodynamics of Irreversible Processes*, Phys Rev 58, 919 (1940). Es preciso hacer notar que no demuestra dicha ecuación, la supone por ser la forma más simple.

el *marco de referencia comóvil*, donde obviamente solo tiene sentido la velocidad caótica. Este punto de vista es compartido por otros termodinamistas [29]. Como se verá en el desarrollo de esta tesis, la transparencia de los resultados es inevitable. Conviene en este punto aclarar que la descomposición aquí mencionada se lleva a cabo de una forma covariante lo que permite retener generalidad en los resultados a reserva de un mínimo de hipótesis. Este tema merece una discusión a detalle la cual se incluye en el capítulo 3.

Continuando ahora con la motivación de esta tesis, es importante señalar que al desarrollar la Teoría Cinética Relativista para un fluido simple mediante la solución de la ecuación de Boltzmann con el método de Chapman-Enskog a primer orden en los gradientes, el flujo de calor aparece como [30]<sup>2</sup>

$$q^\mu = -h^{\mu\nu} \left[ L_T \frac{T_{,\nu}}{T} + L_n \frac{n_{,\nu}}{n} \right], \quad (1.2)$$

donde  $L_T$  y  $L_n$  están en términos de las integrales de colisión y variables termodinámicas. La ecuación (1.2) es claramente diferente a la (1.1) y no presenta problemas de inestabilidad en las variables termodinámicas [14].

La ecuación (1.2) es esencialmente lo que motivó esta tesis; al tener en mente la Teoría Cinética Clásica a primer orden con el método de Chapman-Enskog el segundo término proporcional a  $n_{,\nu}$  parece una especie de efecto cruzado, es decir, “parece una termodifusión” que en el caso clásico sólo aparece en mezclas. En este sentido surge una pregunta natural, ¿es  $n_{,\nu}$  un efecto cruzado? Como en el caso no relativista el efecto de termodifusión proviene exclusivamente de la existencia de dos especies, es necesario estudiar la mezcla binaria en relatividad especial y entonces analizar en términos de las hipótesis de la TIL el significado de los efectos cruzados que surjan.

Para realizar este análisis hay que tomar en cuenta que no existe una versión fenomenológica plenamente aceptada, entonces el desarrollo de la Teoría Cinética Relativista no debe dirigirse a una concordancia con el trabajo de Eckart. La ausencia de una fenomenología relativista nos lleva a buscar la compatibilidad conceptual entre la Teoría Cinética Relativista y la Termodinámica Irreversible Lineal.

En concreto el objetivo de este trabajo es el siguiente: usar la Teoría Cinética en Relatividad Especial que se conoce para una mezcla binaria inerte y ver bajo qué condiciones puede ser compatible con la Termodinámica Irreversible Lineal. Es decir, buscar la congruencia con las cuatro hipótesis de la TIL mencionadas anteriormente, en particular en definir claramente los coeficientes de transporte vectoriales, así como analizar la validez de las Relaciones de Reciprocidad de Onsager. Como veremos durante el desarrollo de este trabajo, para alcanzar el objetivo planteado exploramos varias opciones para la estructura de la solución propuesta a la ecuación de Boltzmann, algunas existentes en la literatura y otra que a grandes rasgos consiste en introducir nueva fuerza termodinámica y su correspondiente flujo (flujo de volumen). La incorporación de esta última es novedosa y su significado es inexplorado.

La estructura de esta tesis está conformada como sigue. En el capítulo 2 hacemos una breve revisión de la Termodinámica Irreversible Lineal y la Teoría Cinética Clásica como antecedentes. En el capítulo 3 planteamos las ecuaciones de Boltzmann para la mezcla binaria y escribimos las ecuaciones de balance para las variables termodinámicas. En dicho capítulo se define también el marco comóvil y el flujo de volumen a partir de una propuesta de solución tipo Chapman-Enskog. En el capítulo 4 revisamos distintas posibilidades para la elección de las fuerzas termodinámicas y revisamos su compatibilidad con la TIL. Finalmente en el capítulo 5 calculamos la llamada “producción de entropía” para cerrar la congruencia entre la TCR y la TIL. Al final se incluye una breve sección de conclusiones. El trabajo está escrito omitiendo detalles algebraicos para no perder la continuidad en el desarrollo. Algunos de dichos cálculos han sido remitidos a los apéndices. Adicionalmente se incluye una lista con la notación utilizada al final del texto.

<sup>2</sup>La forma de este flujo de calor, se puede obtener incluso con un modelo simplificado de la ecuación de Boltzmann, i.e. el modelo BGK, Véanse Refs. [31, 32, 33, 34].

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Termodinámica Irreversible Lineal

La *Termodinámica Irreversible Lineal* (TIL) se encarga de describir procesos en sistemas fuera de equilibrio con ecuaciones constitutivas lineales. Este enfoque se usa en muchas ramas de la física y la química, como mecánica de fluidos, magneto-hidrodinámica, transporte de masa y calor, por lo que resulta de interés en proyectos interdisciplinarios. La metodología de la TIL se puede aplicar a procesos lineales que ocurren en sistemas que estén fuera del equilibrio termodinámico.

La TIL, como la conocemos ahora, es el resultado de décadas de esfuerzos para entender a los sistemas fuera de equilibrio. Históricamente se ha desarrollado en dos grandes escuelas, la primera encabezada por Lars Onsager en 1931 [38]. Él analizaba las fluctuaciones que exhiben variables termodinámicas alrededor sus valores de equilibrio debido a la naturaleza estadística de las mismas. Propone una hipótesis llamada “regresión de fluctuaciones”, en la cual supone que las ecuaciones que gobiernan al sistema termodinámico se satisfacen de la misma manera para variables mesoscópicas que para macroscópicas (entendidas como promedios de las mesoscópicas). Su tratamiento es algo áspero y difícil de seguir; algo notorio en su desarrollo es que las variables termodinámicas dependen sólo del tiempo [39, 40] aunque al día de hoy podemos encontrar análisis donde se incorpora la dependencia espacial [41]. Las relaciones de reciprocidad de Onsager contienen la hipótesis de que la relación de Boltzmann  $S = -k_B \ln W$  se cumple fuera de equilibrio, sin embargo un estudio donde se obtienen estas relaciones sin usar el postulado de Boltzmann lo hizo Kuiken en 1977 [42].

La otra escuela de termodinámica irreversible [2, 43] corresponde a la que formularon Meixner, De Donder, Prigogine, de Groot y Mazur entre otros, la cual pretende describir a las variables termodinámicas fuera de equilibrio como variables de campo, es decir que dependen de la posición y del tiempo. Ambos puntos de vista manejan un lenguaje similar pero son distintos. No obstante tienen en común el uso de resultados bien conocidos de la termostática. A partir de 1940 y hasta 1970, la Termodinámica Irreversible se enfocó a uno u otro esquema y los experimentos se enfocaron en exhibir aquellas situaciones en las que las relaciones de reciprocidad de Onsager se cumplen.

Hoy en día, la TIL se basa en cuatro postulados fundamentales que provienen de las dos escuelas antes mencionadas. Estos son: hipótesis de equilibrio local, validez de las ecuaciones de balance (para la masa, ímpetu y energía) y la extensión de la segunda ley de la termodinámica para procesos irreversibles, ecuaciones constitutivas lineales y validez de las Relaciones de Reciprocidad de Onsager (RRO). Veamos dichas hipótesis una por una, utilizando como ejemplo un fluido constituido por una sola especie, es decir un fluido simple.

**1) Hipótesis de equilibrio local.** Supongamos un sistema macroscópico contenido en un recipiente que tiene una longitud característica  $\sim L$ . Este se puede dividir imaginariamente en celdas espaciales muy pequeñas, a las cuales les llamaremos localidades, con una longitud característica  $\sim l$ . Suponemos que las partículas tienen una longitud característica (o radio)  $d$ , de tal manera que  $d \ll l \ll L$ . La

hipótesis de equilibrio local consiste en suponer que en cada celda hay un número  $n$  de partículas que forman un sistema en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, en cada localidad tenemos una situación termostática y la describiremos con variables que se relacionan por una ecuación de estado. A estas variables les llamaremos *variables locales*.

**2) Validez de ecuaciones de balance y extensión de la segunda ley.** Supondremos la existencia y validez de una ecuaciones de transporte para la masa, ímpetu y energía. Si pensamos en un fluido simple elegimos como variables de estado a la densidad de masa  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  y la energía interna  $e(\mathbf{r}, t)$ . Nótese cómo es que la hipótesis de equilibrio local permite una representación en variables de campo, es decir que tienen una dependencia  $(\mathbf{r}, t)$ . La ecuación de conservación para la masa tiene la forma

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.1)$$

La extensión de la segunda ley de Newton para fluidos es,

$$\rho \frac{d}{dt} \mathbf{u} + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau} = -\nabla p, \quad (2.2)$$

donde  $\overleftrightarrow{\tau}$  es el tensor de esfuerzos y  $p$  la presión hidrostática ( $p = nkT$ ). Por último, el balance de la energía interna

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = -\overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u}, \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{J}_e$  es el flujo energético que contiene en principio dos contribuciones, una convectiva y una que proviene de la naturaleza disipativa del sistema (flujo de calor).

Por otra parte, de acuerdo con la hipótesis de equilibrio local, definamos una entropía local:

$$s(\mathbf{r}, t) = s[\rho(\mathbf{r}, t), e(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.4)$$

Al calcular el cambio de  $s(\mathbf{r}, t)$  en el tiempo, i.e.  $\frac{ds}{dt}$  y con ayuda de las ecuaciones de balance es posible encontrar una ecuación de balance para  $\rho s$ ,

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma, \quad (2.5)$$

donde  $\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}$  corresponde a un un “flujo de entropía” y

$$\sigma = -\frac{1}{T} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} - \frac{1}{T} \tau \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (2.6)$$

Aquí  $\overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u}$  es la contracción a escalar de dos tensores sin traza,  $\tau$  es la traza de  $\overleftrightarrow{\tau}$  mientras que  $\nabla \cdot \mathbf{u}$  es la de  $\nabla \mathbf{u}$ .

La relación entre este esquema y la entropía que se estudia en Termodinámica Clásica debe ser cuidadosa. La entropía es una cantidad que en Termodinámica se define en equilibrio, lo que aquí se puede hacer es integrar a  $T\sigma$  en el espacio para obtener una función que depende del tiempo y ver si en el límite a tiempos largos se recupera la entropía de un fluido ideal. Véase por ejemplo la Ref. [44].

En este trabajo (así como se hace en muchos otros) abusaremos un poco del lenguaje con el único fin de ahorrar palabras, a  $\sigma$  le llamaremos la “producción de entropía”.

La segunda hipótesis de la TIL consiste en suponer que  $\sigma$  corresponde al calor no compensado de Clausius, es decir, la energía que se disipa en cualquier proceso térmico. Entonces suponemos que

$$\sigma \geq 0, \quad (2.7)$$

de tal forma que la segunda ley de la termodinámica es válida.

**3) Relaciones constitutivas lineales.** Del conjunto de ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) es claro ver que hace falta información para resolverlas. Por una parte supondremos ahora que el tensor de viscosidades es simétrico<sup>1</sup>. Por otra parte, diremos que los flujos están determinados por gradientes de variables termodinámicas, es decir

$$\nabla T \quad \text{Genera un flujo de calor,} \quad (2.9)$$

$$\nabla \rho \quad \text{Genera un flujo de masa,} \quad (2.10)$$

y

$$\nabla \mathbf{u} \quad \text{Genera un flujo de ímpetu.} \quad (2.11)$$

Dado que estamos considerando un fluido simple, de los experimentos tenemos la ley Fourier para el flujo de calor y las ecuaciones Navier-Newton para para el flujo de ímpetu:

$$\mathbf{J}_q = -k\nabla T, \quad (2.12)$$

$$\overleftrightarrow{\tau} = -\eta \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{u}, \quad (2.13)$$

y

$$\tau = -\xi \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (2.14)$$

Aquí  $k$  es la conductividad térmica,  $\eta$  es la viscosidad cortante y  $\xi$  es la viscosidad de bulo. Estas cantidades se pueden hallar, como hemos dicho, haciendo un experimento o bien con alguna teoría microscópica como la teoría cinética.

Con ayuda de (2.12), (2.13) y (2.14) el sistema de ecuaciones diferenciales conformado por (2.1), (2.2) y (2.3) se convierte en un sistema cerrado. Para el caso de un fluido simple el problema queda resuelto, pero existen otros sistemas donde aún falta información.

El caso relevante para esta tesis es la mezcla binaria, es decir, dos fluidos simples mezclados. Se sabe que los flujos vectoriales para la mezcla son<sup>2</sup>

$$\mathbf{J}_q = -L_{11}\nabla T - L_{12}\nabla n, \quad (2.15)$$

para el flujo de calor y por otra parte debido a la difusión de una componente del gas en la otra, hay un flujo de masa

$$\mathbf{J}_{\text{masa}} = -L_{21}\nabla T - L_{22}\nabla n. \quad (2.16)$$

En este caso, las variables de estado son las densidades de las especies  $\rho_{(i)}$  y  $\rho_{(j)}$ , la velocidad baricéntrica  $\mathbf{u}$  y la temperatura de la mezcla  $T$ . Esto lleva a escribir 6 ecuaciones de transporte. Además aparecen dos coeficientes de transporte adicionales. El sistema de ecuaciones ahora no tiene cerradura, esta razón nos lleva a incorporar una hipótesis adicional.

**4) Relaciones de Reciprocidad de Onsager.** La cuarta hipótesis de la TIL consiste en suponer que la matriz con los coeficientes de las ecuaciones (2.15) y (2.16):

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

es simétrica,

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}^T. \quad (2.18)$$

Los elementos de la diagonal están asociados con *coeficientes de transporte directos*, mientras que los que están fuera de ella corresponden a los *efectos cruzados*.

<sup>1</sup>Esta hipótesis se puede reducir a suponer que en el fluido se conserva el ímpetu angular  $\mathbf{L}$  (véase Refs. [45, 46, 47]):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{L}) + \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \overleftrightarrow{\tau} + \rho \overleftrightarrow{\tau} \mathbf{u}) = \overleftrightarrow{\tau}_{\text{antisimétrico}} + \mathbf{r} \times \rho \mathbf{F}, \quad (2.8)$$

donde  $\mathbf{F}$  es una fuerza externa. Esta es una ecuación de conservación en ausencia de fuerzas externas sólo si  $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{antisimétrico}} = 0$ .

<sup>2</sup>El primero es describir teóricamente desde el punto de vista de la teoría cinética la forma estos flujos fue David Enskog en 1917. Fue reconocido como el descubridor de la difusión térmica en 1945. Sus resultados, junto con los de Sydney Chapman se usaron en el método de enriquecimiento de uranio 235 para la creación de las primeras armas nucleares.

## 2.2. Teoría Cinética Clásica

En esta sección haremos una breve revisión de la teoría cinética clásica para una mezcla binaria inerte y veremos de qué manera se relaciona con la TIL.

Consideremos un gas compuesto por dos especies ( $i$ ), ( $j$ ) cuyas masas son  $m_{(i)}$  y  $m_{(j)}$  respectivamente. La ecuación de Boltzmann en ausencia de fuerzas externas para la especie ( $i$ ) es [4, 48],

$$\frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} = J(f_{(i)}f_{(i)}) + J(f_{(i)}f_{(j)}), \quad (2.19)$$

y para la especie ( $j$ ),

$$\frac{\partial f_{(j)}}{\partial t} + \mathbf{v}_{(j)} \cdot \frac{\partial f_{(j)}}{\partial \mathbf{r}} = J(f_{(j)}f_{(j)}) + J(f_{(j)}f_{(i)}). \quad (2.20)$$

Estas ecuaciones las podemos expresar de forma más compacta como

$$\frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{i,j=(1)}^{(2)} J(f_{(i)}f_{(j)}) \quad (2.21)$$

aquí,  $\sum_{i,j=(1)}^{(2)} J(f_{(i)}f_{(j)})$  es el término de colisiones completo. En este caso tenemos una mezcla binaria, entonces hay tres tipos de colisiones, de la especie ( $i$ ) con ( $i$ ), de la especie ( $i$ ) con ( $j$ ) y de la especie ( $j$ ) con ( $j$ ). Cada término de colisión está definido de la siguiente manera:

$$J(f_{(i)}f_{(j)}) = \int \cdots \int \left[ f(\mathbf{v}'_{(i)})f(\mathbf{v}'_{(j)}) - f(\mathbf{v}_{(i)})f(\mathbf{v}_{(j)}) \right] \times \sigma \left( \mathbf{v}_{(i)}\mathbf{v}_{(j)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(i)}\mathbf{v}'_{(j)} \right) g_{(ij)} d\mathbf{v}_{(j)} d\mathbf{v}'_{(i)} d\mathbf{v}'_{(j)}, \quad (2.22)$$

donde  $g_{(ij)}$  es la velocidad relativa de dos partículas cuando chocan,  $f(\mathbf{v}'_{(i)})$  es la función de distribución para la especie ( $i$ ) evaluada en su velocidad luego de una colisión  $\mathbf{v}'_{(i)}$ ;  $f(\mathbf{v}_{(i)})$  está evaluada en la velocidad antes de una colisión  $\mathbf{v}_{(i)}$  y análogamente para ( $j$ ). Tenemos dos ecuaciones de Boltzmann con la misma estructura y acopladas a través del término de colisiones  $J(f_{(i)}f_{(j)}) = J(f_{(j)}f_{(i)})$ .

La sección transversal  $\sigma(\mathbf{v}_{(i)}\mathbf{v}_{(j)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(i)}\mathbf{v}'_{(j)})$  satisface el *principio de reversibilidad microscópica* que garantiza la existencia de colisiones inversas<sup>3</sup>. Esto se refiere a que las ecuaciones para la trayectoria de las partículas cuando chocan son reflexivas<sup>4</sup> ante un cambio en el tiempo  $t \rightarrow -t$  y espacio  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ , este tipo de reversibilidad es se le llama *dinámica*.

La ecuación de Boltzmann da lugar a dos resultados de inmenso significado físico sin necesidad de ser resuelta ni de la especificación de la naturaleza de la interacción molecular. Veamos uno por uno.

**Ecuaciones de Balance** Primero suponemos que las partículas no tienen grados internos de libertad, es decir, cuando chocan conservan la masa, el ímpetu y energía. A estas cantidades se les conoce como invariantes colisionales  $\{m_{(i)}, m_{(i)}\mathbf{v}_{(i)}, \frac{1}{2}m_{(i)}|\mathbf{v}_{(i)}|^2\}$ . El procedimiento es multiplicar la ecuación de Boltzmann (2.21) por cada uno de los invariantes e integrar en las velocidades. Las variables de estado que utilizaremos, son la densidad de masa por especie  $\rho_{(i)}$ , la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{u}$  de la mezcla y la energía interna  $e$ .

Vale la pena definir en este punto a la velocidad caótica. Para ello recordemos que la velocidad  $\mathbf{v}_{(i)}$  es la velocidad de una partícula de la especie ( $i$ ) medida en el marco de laboratorio. La velocidad  $\mathbf{u}$  es un campo de velocidades del fluido, medida en el laboratorio, entonces para cada localidad se

<sup>3</sup>El tipo de interacción más elemental es el de esferas duras. En la obtención heurística de la ecuación de Boltzmann se supone que las partículas no tienen grados internos de libertad, una colisión de esta naturaleza preserva la masa, ímpetu y energía.

<sup>4</sup>Por reflexivas nos referimos a que las ecuaciones describen trayectorias geoméricamente idénticas ante el cambio  $t \rightarrow -t$  y  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ .

puede definir un observador que se mueve a la velocidad  $\mathbf{u}$ . Dicho observador, que le podemos llamar *observador comóvil* verá que en la localidad que le corresponde la velocidad del fluido es  $\mathbf{u} = 0$ . Dicho esto, el observador comóvil no mide la velocidad  $\mathbf{v}_{(i)}$  para la partícula en cuestión sino que mide

$$\mathbf{k}_{(i)} = \mathbf{v}_{(i)} - \mathbf{u}. \quad (2.23)$$

Como veremos a continuación, esta definición es de gran utilidad.

Para la conservación de la densidad de masa, multiplicamos la Ec. (2.19) por  $m_{(i)}$  e integramos en las velocidades  $d\mathbf{v}_{(i)}$  para encontrar (vea apéndice A)

$$\frac{\partial \rho_{(i)}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{(i)} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{(i)}, \quad (2.24)$$

donde

$$\rho = \rho_{(i)} + \rho_{(j)} = m_{(i)} n_{(i)} + m_{(j)} n_{(j)}, \quad (2.25)$$

y la densidad local de partículas se define como,

$$n_{(i)}(\mathbf{r}, t) = \int f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (2.26)$$

En la Ec. (2.24) la velocidad baricéntrica para la mezcla  $\mathbf{u}^5$  se define como

$$\rho \mathbf{u} = \rho_{(i)} \mathbf{u}_{(i)} + \rho_{(j)} \mathbf{u}_{(j)}, \quad (2.27)$$

donde  $\mathbf{u}_{(i)}$  es la velocidad hidrodinámica para la especie  $(i)$ , definida como

$$\mathbf{u}_{(i)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n_{(i)}} \int \mathbf{v}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (2.28)$$

En la Ec. (2.24) también se ha definido el flujo difusivo de masa,

$$\mathbf{J}_{(i)} = m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (2.29)$$

Es importante notar que debido a la Ec. (2.27) al tomar la suma por especies de la Ec. (2.29) tenemos

$$\sum_{(i)} \mathbf{J}_{(i)} = 0. \quad (2.30)$$

Podemos reescribir entonces la Ec. (2.24) en términos de  $(\rho, \mathbf{u})$  resultando

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (2.31)$$

que representa una ecuación de balance para la masa total. Las ecuaciones de balance que usaremos para la masa son precisamente la Ec. (2.24) y su análoga para la especie  $(j)$ , pues en ellas aparecen las variables de estado  $\rho_{(i)}$  y  $\rho_{(j)}$ .

Para el balance de ímpetu o segunda ley de Newton para fluidos hay que multiplicar la ecuación de Boltzmann (2.21) por  $m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)}$  y nuevamente integrar en las velocidades  $d\mathbf{v}_{(i)}$  resultando que,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot \left( \overset{\circ}{\overleftrightarrow{\tau}} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right) = -\nabla p, \quad (2.32)$$

donde hemos introducido la definición para el tensor de esfuerzos  $\overset{\circ}{\overleftrightarrow{\tau}}$ ,

$$\overset{\circ}{\overleftrightarrow{\tau}} = \sum_{(i)} m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}, \quad (2.33)$$

<sup>5</sup>Esta velocidad coincide con la que tiene el observador comóvil respecto al marco de laboratorio.

y la presión hidrostática

$$p = \frac{1}{3} \sum_{(i)=(1)}^{(2)} m_{(i)} \int |\mathbf{k}_{(i)}|^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (2.34)$$

Por último, para el balance de la densidad de energía interna  $\rho e$ , multiplicamos la ecuación de Boltzmann por  $\frac{1}{2} m_{(i)} |\mathbf{v}_{(i)}|^2$ , y nuevamente integramos en las velocidades. Se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) = -\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u} + \mathbf{J}_q) - \overleftarrow{\mathcal{T}} : \nabla \mathbf{u}, \quad (2.35)$$

donde la densidad de energía interna se define como

$$\rho e = \frac{1}{2} \sum_{(i)=(1)}^{(2)} m_{(i)} \int k_{(i)}^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}, \quad (2.36)$$

y  $k_{(i)}^2 \equiv |\mathbf{k}_{(i)}|^2$ , además el flujo de calor

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_{q(i)} + \mathbf{J}_{q(j)} = \frac{1}{2} \sum_{(i)=(1)}^{(2)} m_{(i)} \int k_{(i)}^2 \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (2.37)$$

Si suponemos que la energía interna sólo depende de la temperatura, la Ec. (2.35) representa una ecuación para la temperatura  $T$ . En las ecuaciones (2.33), (2.34), (2.36) y (2.37) estamos integrando con respecto a la velocidad caótica o peculiar  $\mathbf{k}_{(i)}$  que definimos en la Ec. (2.23) dado que  $d\mathbf{k}_{(i)} = d\mathbf{v}_{(i)}$ .

El introducir dicho marco coordenado llamado “comóvil”, donde se mide  $\mathbf{k}_{(i)}$ , tiene un gran significado físico y no es una arbitrariedad. Veamos un ejemplo donde se clarifica su importancia. Considérese un fluido, un gas por ejemplo, y supóngase que se mueve en una especie de nube. El transporte energético en dicho fluido se da en dos contribuciones, la primera es la energía que transporta el fluido como un todo, a esta contribución se le conoce como “transporte convectivo” que aquí denotamos con  $\rho e \mathbf{u}$ ; es claro que en el “marco comóvil” esta contribución desaparece. La otra se debe a procesos intrínsecos de la naturaleza molecular de la materia, a esta se le conoce como “transporte cinético”; en teoría cinética esto es lo que *se define* como el flujo de calor  $\mathbf{J}_q$ . Es sumamente importante subrayar que el flujo de calor está definido estrictamente en el llamado “marco comóvil” donde la velocidad de las partículas es  $\mathbf{k}_{(i)}$ .

Regresando a las ecuaciones de balance, como hemos visto, se generan de una manera “natural” con la ecuación de Boltzmann cuando se impone la hipótesis de que las partículas no tienen grados internos de libertad. Las ecuaciones (2.24), (2.32) y (2.35) son un resultado y no una hipótesis como ocurre en el caso de la Termodinámica Irreversible Lineal. Las cantidades como la densidad de partículas  $n_{(i)}$ , además de las definidas en las Ecs. (2.27) (2.29) (2.33) (2.34) (2.36) y (2.37) están expresadas como promedios sobre la función de distribución  $f_{(i)}$ . Entonces, para evaluarlas el problema es resolver la ecuación de Boltzmann. Esto permite tener una descripción del sistema en las variables que hemos elegido.

El segundo resultado general es el bien conocido **Teorema H** que podemos enunciar en su versión local. Imagínese una mezcla de dos gases ideales gobernada por la ecuación de Boltzmann, cada especie descrita por una función de distribución inicial  $f_{(i)}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{(i)}, t = 0)$ . Este teorema establece que el sistema tiende a un estado de equilibrio sí y solo si

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (2.38)$$

donde

$$H(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{(i),(j)} \int \int f_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{(i)}, t) \ln f_{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{(i)}, t) d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (2.39)$$

para todas aquellas colisiones tales que

$$\sum_{(i),(j)} \left( f'_{(i)} f'_{(j)} - f_{(i)} f_{(j)} \right) = 0. \quad (2.40)$$

Para ver con detalle la demostración consulte el apéndice B.

A partir del teorema H, se puede encontrar la solución de equilibrio local y global de la ecuación de Boltzmann [4], en este trabajo nos interesa el equilibrio local. Este ocurre en tiempos del orden del tiempo libre medio  $t_m$ , donde han ocurrido millones de colisiones de tal manera que se ha alcanzado un suavizamiento de  $f_{(i)}$ . En este tiempo, las inhomogeneidades espaciales entran en escena y predominan en lo que se conoce como etapa hidrodinámica [49, 50]. La solución general de (2.40) tiene una forma exponencial con coeficientes indeterminados. Para obtener dichos coeficientes, y por lo tanto la función de distribución de equilibrio local, se usan las definiciones de las variables termodinámicas (2.26), (2.27) y (2.36) y se impone como condición subsidiaria que sólo se promedian en aquella  $f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)}$  que sea solución de (2.40). Entonces se obtiene

$$f_{(i)}^{(0)} = n_{(i)}(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m_{(i)}}{2\pi k_B T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m_{(i)} |\mathbf{v}_{(i)} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right). \quad (2.41)$$

La ecuación (2.41) representa una función de distribución de equilibrio local.

### 2.2.1. Método de Chapman y Enskog

Como ya hicimos notar desde la introducción, pretender una solución exacta de la ecuación de Boltzmann resultará en un trabajo si bien no necesariamente irrealizable bastante infructífero. Aunque logremos resolver el problema de valores iniciales, ello no ofrecería una solución termodinámica pues representaría una solución en términos de la posición y momento de las partículas. En esta sección aplicaremos un método que da la vuelta al problema y aproxima la solución de la ecuación de Boltzmann de una forma muy ingeniosa permitiendo la obtención de ecuaciones de balance así como sus ecuaciones constitutivas con sus correspondientes coeficientes de transporte sin necesidad de llegar a la solución explícita para  $f_{(i)}$ .

El método de Chapman-Enskog [9] está compuesto de dos hipótesis principalmente. La primera consiste en desarrollar la función de distribución  $f_{(i)}$  alrededor de la función de equilibrio local  $f_{(i)}^{(0)}$ , que es la descrita en la Ec. (2.41). El desarrollo es de la forma

$$f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} \left( 1 + \epsilon \phi_{(i)} + \epsilon^2 \phi_{(i)}^2 + \dots \right), \quad (2.42)$$

donde  $\epsilon^n \phi_{(i)}^n$  representa la  $n$ -ésima corrección de la función de distribución de equilibrio local. El parámetro  $\epsilon$ , representa una medida de la no uniformidad en el gas. Para garantizar la convergencia de  $f_{(i)}$  basta imponer que

$$\epsilon < 1. \quad (2.43)$$

La segunda hipótesis es crítica, supone que a tiempos del orden del tiempo libre medio la dependencia de  $f_{(i)}$  en  $(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{(i)}, t)$  está dada a través de las variables de estado  $(n_{(i)}, \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), e(\mathbf{r}, t))$  y se le conoce como hipótesis funcional,

$$f_{(i)}[\mathbf{r}, \mathbf{v}_{(i)} | n_{(i)}(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), e(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.44)$$

En la aproximación a primer orden en  $\epsilon$  tenemos

$$f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} (1 + \epsilon \phi_{(i)}), \quad (2.45)$$

que como veremos, lleva al régimen Navier-Stokes-Fourier. A orden cero en  $\epsilon$  recuperamos el régimen de Euler.

Ahora bien, sustituyendo la Ec. (2.45) en (2.21), con ayuda de (2.44) y las ecuaciones de Euler (2.24), (2.32) y (2.35) usando además la ecuación de gas ideal  $p = nk_B T$  (vea apéndice C) nos queda,

$$\begin{aligned} D_t f_{(i)}^{(0)} &= \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left[ \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T + \frac{n}{n_{(i)}} \mathbf{d}_{(ij)} \right] f_i^{(0)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)}} : \nabla \mathbf{u} f_i^{(0)} \\ &= \sum_{i=a}^b n_{(i)} n_{(j)} I_{(ij)} (\phi_{(i)} + \phi_{(j)}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

aquí  $D_t = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ , además  $\mathbf{d}_{(ij)}$  es la llamada fuerza de difusión<sup>6</sup>,

$$\mathbf{d}_{(ij)} = \nabla \left( \frac{n_{(i)}}{n} \right) + \frac{n_{(i)} n_{(j)} (m_{(i)} - m_{(j)})}{n\rho} \nabla \ln p = -\mathbf{d}_{(ji)}. \quad (2.47)$$

Las integrales de colisión linealizadas de (2.46) están dadas por,

$$n_{(i)} n_{(j)} I_{(ij)} (\phi_{(i)} + \phi_{(j)}) = \int \int \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \sigma g_{(ij)} (\phi_{(i)} + \phi_{(j)} - \phi'_{(i)} - \phi'_{(j)}) d\mathbf{k}_{(j)} d\mathbf{k}'_{(i)} d\mathbf{k}'_{(j)}. \quad (2.48)$$

La ecuación (2.46) es una ecuación integro-lineal para  $\phi_{(i)}$ , su solución es el resultado de un tratado no trivial desarrollado por David Hilbert y luego consolidado por Enskog. Aquí solo nos referiremos a la literatura [7, 52, 9, 4] donde se demuestra que la solución única a la ecuación (2.46) con ayuda de las condiciones subsidiarias

$$\int f_{(i)}^{(0)} \left\{ \begin{array}{c} m_{(i)} \\ m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} \\ \frac{1}{2} m_{(i)} k_{(i)}^2 \end{array} \right\} \phi_{(i)} d\mathbf{k}_i = 0, \quad (2.49)$$

se puede escribir como

$$\phi_{(i)} = -\mathbf{k}_{(i)} A_{(i)} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \mathbf{k}_{(i)} D_{(i)} \cdot \mathbf{d}_{(ij)} - B_{(i)} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)}} : \nabla \mathbf{u}. \quad (2.50)$$

En la solución (2.50) los coeficientes  $A_{(i)}$ ,  $B_{(i)}$  y  $D_{(i)}$  no están determinados, dependen de la celeridad de las partículas y las variables termodinámicas. Sin embargo como veremos a continuación no es necesario conocerlos explícitamente para establecer la compatibilidad entre la Teoría Cinética y la Termodinámica Irreversible Lineal.

Una vez que tenemos la solución de la ecuación de Boltzmann a primer orden, podemos usarla para determinar la forma de los flujos en el sistema. Escribamos los flujos vectoriales<sup>7</sup>. El flujo de masa lo hallamos sustituyendo la Ec. (2.50) en la (2.45) y esta a su vez en la (2.29). Así tenemos que,

$$\frac{\mathbf{J}_{(i)}}{m_{(i)}} = - \int f_{(i)}^{(0)} k_{(i)}^2 A_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \nabla \ln T - \int f_{(i)}^{(0)} k_{(i)}^2 D_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{d}_{(ij)}, \quad (2.51)$$

y por lo tanto podemos definir los coeficientes de transporte a partir de

$$\frac{\mathbf{J}_{(i)}}{m_{(i)}} = -L_{dq(i)} \nabla \ln T - L_{dd(i)} \mathbf{d}_{(ij)}. \quad (2.52)$$

Para el flujo de calor hay que tener un poco de cuidado pues la contribución energética que definiremos adimensionalmente como  $\mathbf{J}'_{q(i)}$  no sólo se debe al flujo de calor sino que existe una contribución de la entalpía de mezclado [3, 53], por lo que escribimos

$$(k_B T) \mathbf{J}'_{q(i)} = \mathbf{J}_{q(i)} - h_{(i)} \mathbf{J}_{(i)}, \quad (2.53)$$

<sup>6</sup>Cuando se estudia una mezcla binaria en la que se suponen diferentes temperaturas, no hay difusión mutua debido a que las especies del gas se consideran independientes, es decir las variables se toman como  $n_{(i)}$ ,  $\mathbf{u}_{(i)}$  y  $T_{(i)}$ . En tal caso, existen argumentos en la literatura [51] que muestran que las especies alcanzan el equilibrio térmico local en un tiempo del orden de el tiempo libre medio.

<sup>7</sup>Para poder verificar las relaciones de reciprocidad de Onsager, es necesario que los coeficientes de transporte cruzados sean iguales. Para ello escribiremos los flujos vectoriales de forma adimensional, el flujo de masa  $\frac{\mathbf{J}_{(i)}}{m_{(i)}}$  y el de energía  $\mathbf{J}'_{q(i)}$ .

donde  $h_{(i)} = \frac{5}{2} \frac{k_B T}{m_{(i)}}$  es la entalpía específica. El flujo de energía resulta entonces

$$\mathbf{J}'_{q(i)} = - \int f_{(i)}^{(0)} \left( \frac{mk_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) k_{(i)}^2 A_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \nabla \ln T - \int f_{(i)}^{(0)} \left( \frac{mk_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) k_{(i)}^2 D_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{d}_{(ij)}, \quad (2.54)$$

y nuevamente definimos los coeficientes de transporte a partir de

$$\mathbf{J}'_{q(i)} = -L_{qq(i)} \nabla \ln T - L_{qd(i)} \mathbf{d}_{(i)}, \quad (2.55)$$

con  $\mathbf{d}_{(i)} \equiv \mathbf{d}_{(ij)}$ , pues las fuerzas de difusión no son independientes, sino que satisfacen  $\mathbf{d}_{(ij)} = -\mathbf{d}_{(ji)}$ . Para clarificar nuestro objetivo, construyamos una “matriz onsageriana” de la forma

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}'_q \\ \frac{1}{m_{(i)}} \mathbf{J}_{(i)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{qq(i)} & L_{qd(i)} \\ L_{dq(i)} & L_{dd(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla \ln T \\ \mathbf{d}_{(i)} \end{pmatrix}, \quad (2.56)$$

donde la relaciones de Onsager predicen que

$$L_{dq(i)} = L_{qd(i)}. \quad (2.57)$$

El procedimiento para verificar la Ec. (2.57) se basa completamente en la reversibilidad microscópica. Si bien el procedimiento es un poco engorroso, la idea es sencilla: se manipulan las ecuaciones de Boltzmann linealizadas hasta llegar a una estructura idéntica a la forma de los coeficientes de transporte. Como las ecuaciones de Boltzmann llevan consigo los términos de colisión, son estos los que hacen que la Ec. (2.57) sea válida debido a la reversibilidad microscópica. Los detalles se pueden leer en el apéndice D.

Como conclusión de este capítulo, vemos que la Teoría Cinética Clásica (TTC) a primer orden en los gradientes es compatible con la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). Este último enunciado, aunque pudiera parecer natural en la representación de fuerzas termodinámicas que elegimos, no lo es en todos los casos. En la literatura [53], el director de esta tesis junto con P. Goldstein demostraron en 2005 que la elección de fuerzas no puede ser arbitraria. En dicha referencia se pone como contraejemplo el uso del gradiente de potencial químico como fuerza termodinámica. En efecto, ellos prueban que en esa representación, la hipótesis de reciprocidad de Onsager no se cumple.

## Capítulo 3

# Teoría Cinética de una Mezcla Binaria Inerte Relativista

En este capítulo vamos a desarrollar la Teoría Cinética Relativista (TCR) para una mezcla binaria inerte de gases diluidos. Esta tesis se centra en buscar una representación de la TCR que sea compatible con la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), particularmente en poder hallar una forma de los flujos vectoriales y de la producción de entropía de tal manera que se cumpla con la segunda ley de la termodinámica así como la verificación de las relaciones de reciprocidad de Onsager. En este sentido y como se verá en los capítulos subsecuentes se puede incorporar un nuevo flujo de naturaleza exclusivamente relativista que le llamaremos *flujo de volumen*. Procurar la compatibilidad entre la TCR y la TIL nos llevará a definir con claridad los coeficientes de transporte, resultado que también es novedoso en el tema.

Comenzando con el análisis del gas, consideremos una mezcla binaria inerte diluida, cuyas partículas no tienen grados de libertad internos ni degeneración. Sus masas son  $m_{(i)}$  y  $m_{(j)}$ , los subíndices e índices que están entre paréntesis etiquetan a las especies  $(i)$ ,  $(j)$ . El análisis se lleva a cabo en el esquema de relatividad especial, el espacio no tiene curvatura y la métrica que utilizaremos es la de Minkowski cuya signatura se define con el elemento de línea

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2. \quad (3.1)$$

La rapidez de las partículas es comparable con la de la luz; esto se puede asociar con que el gas está a muy alta temperatura. A lo largo de estos cálculos usaremos como parámetro la razón entre  $k_B T$  y  $m_{(i)} c^2$  que definimos como:

$$z_{(i)} \equiv \frac{k_B T}{m_{(i)} c^2}, \quad (3.2)$$

para cada una de las especies. La temperatura  $T$  que aparece en la ecuación anterior la suponemos como un invariante ante Lorentz, dándole de esta manera sentido a decir que  $z_{(i)}$  es una medida invariante de qué tan relativista es el sistema. Un gas será relativista cuando  $z_{(i)} \sim 1$ , lo que implica una temperatura  $T \sim 10^7 \text{K}$  para un caso de gas de electrones. El límite no relativista se encuentra cuando  $z_{(i)} \rightarrow 0$ , mientras que un sistema es ultra-relativista cuando  $z_{(i)} \gg 1$ .

El planteamiento de las ecuaciones de Boltzmann no constituye mayor problema pues se utilizan las mismas ideas que aquellas presentes en el caso no-relativista. Su deducción heurística está basada principalmente en dos hipótesis: la primera supone que las colisiones son elásticas y binarias, esto quiere decir que hay colisiones de pares y no se consideran colisiones de tres o más partículas. El hecho de que sean elásticas implica que conservan la masa, ímpetu y energía. Por otra parte, el hecho de decir que las colisiones son binarias acota (a priori) el intervalo de densidad (densidades bajas) para el cual la ecuación de Boltzmann es válida. La otra hipótesis es la del caos molecular, que dice que las partículas cuando chocan no están correlacionadas entre sí. En principio en un encuentro binario descrito con coordenadas  $(x_{(1)}^\alpha, v_{(1)}^\alpha)$  y  $(x_{(2)}^\alpha, v_{(2)}^\alpha)$  para cada partícula, tendríamos una función de distribución para

ambas partículas  $f_2 \left( x_{(1)}^\alpha, v_{(1)}^\alpha, x_{(2)}^\alpha, v_{(2)}^\alpha \right)$ . La hipótesis del caos molecular dice que las colisiones se pueden pensar como eventos independientes, es decir

$$f_2 \left( x_{(1)}^\alpha, v_{(1)}^\alpha, x_{(2)}^\alpha, v_{(2)}^\alpha \right) \simeq f \left( x_{(1)}^\alpha, v_{(1)}^\alpha \right) f \left( x_{(2)}^\alpha, v_{(2)}^\alpha \right), \quad (3.3)$$

esta hipótesis es completamente probabilística y no tiene que ver con la dinámica del sistema, implica que las velocidades de las partículas y sus posiciones no tienen correlación con eventos que les han ocurrido en el pasado. Ahora bien, omitiendo los detalles que están en la literatura (véase por ejemplo Ref. [26]) la ecuación de Boltzmann es una ecuación integrodiferencial para una función de distribución por partícula  $f_{(i)} \left( x_{(i)}^\alpha, v_{(i)}^\alpha \right)$ . Las ecuaciones de Boltzmann covariantes [22, 25, 26, 56, 57, 58] para cada especie  $(i)$ ,  $(j) = (1), (2)$  de la mezcla son:

$$v_{(i)}^\alpha f_{(i),\alpha} = \sum_{(j)=(1)}^{(2)} J_{(ij)}. \quad (3.4)$$

La tetra-velocidad molecular para alguna partícula de la especie  $(i)$  está definida como

$$v_{(i)}^\alpha = \gamma_{\omega_{(i)}} \left\{ \omega_{(i)}^m, c \right\}, \quad (3.5)$$

donde

$$\gamma_{\omega_{(i)}} = \left( 1 - \frac{\omega_{(i)}^m \omega_{(i)m}}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (3.6)$$

es el factor de Lorentz usual. El índice  $m$  va del 1 al 3. La tetra-velocidad molecular  $v_{(i)}^\alpha$  está medida en un marco de referencia arbitrario, al que llamaremos marco de laboratorio. También hay que señalar que en nuestra notación, los índices griegos son para denotar tetra-vectores ( $\alpha=1,2,3,4$ ) y tensores mientras que los índices latinos se refieren a la parte espacial ( $m = 1, 2, 3$ ).

La cantidad

$$f_{(i)} d^3 x d^3 v_{(i)} + f_{(j)} d^3 x d^3 v_{(j)} \quad (3.7)$$

representa el número de puntos significativos<sup>1</sup> en el espacio fase, es decir el número de partículas de la especie  $(i)$  en el volumen  $d^3 x d^3 v_{(i)}$  más las partículas de la especie  $(j)$  en el volumen  $d^3 x d^3 v_{(j)}$ . La función de distribución  $f_{(i)}$  se normaliza con un número constante i.e. el número de partículas, dicho número debe ser el mismo para cualquier observador. Entonces uno define a  $f_{(i)}$  como un invariante ante Lorentz [26, 54]. Los términos de colisión se pueden escribir de la siguiente manera [26, 25]:

$$\sum_{(j)=(1)}^{(2)} J_{(ij)} = \sum_{(j)=(1)}^{(2)} \int \left( f'_{(i)} f'_{(j)} - f_{(i)} f_{(j)} \right) F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dv_{(j)}^*. \quad (3.8)$$

Aquí,  $F_{(ij)}$  representa el flujo invariante,

$$F_{(ij)} = \frac{1}{c^2} v_{(i)}^4 v_{(j)}^4 = \frac{1}{c} \sqrt{\gamma_{\omega_{(i)}} \gamma_{\omega_{(j)}} \left( \omega_{(i)}^m \omega_{m(j)} - c^2 \right)^2 - c^4} \quad (3.9)$$

que se reduce a la velocidad relativa en el límite no relativista. Denotamos con  $dv_{(i)}^*$  a la diferencial que se construye tomando la parte espacial de la velocidad y dividiéndola entre su componente temporal  $v^t = v^4$ :

$$dv_{(i)}^* = \frac{cd^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^t}, \quad (3.10)$$

<sup>1</sup>En el sentido estrictamente probabilístico, esta cantidad representa el valor de expectación de partículas en  $d^3 x d^3 v_{(i)}$  y  $d^3 x d^3 v_{(j)}$ . Véase por ejemplo Ref. [60].

que también es un invariante [30]. La demostración se hace al examinar la relación que hay entre dicho elemento medido en un marco de referencia  $dv_{(i)}^*$  y en algún otro  $\overline{dv_{(i)}^*}$ . Al analizar la relación  $\overline{dv_{(i)}^1} \overline{dv_{(i)}^2} \overline{dv_{(i)}^3} = |\mathcal{J}| dv_{(i)}^1 dv_{(i)}^2 dv_{(i)}^3$  se tiene que el jacobiano  $|\mathcal{J}|$  es igual a  $\overline{v_{(i)}^4}/v_{(i)}^4$  por lo que

$$\frac{\overline{dv_{(i)}^1} \overline{dv_{(i)}^2} \overline{dv_{(i)}^3}}{\overline{v_{(i)}^4}} = \frac{dv_{(i)}^1 dv_{(i)}^2 dv_{(i)}^3}{v_{(i)}^4}, \quad (3.11)$$

siendo esta ecuación la demostración de la invarianza ante Lorentz de  $dv_{(i)}^*$ . Las cantidades señaladas con una prima  $f_{(i)}'$  denotan que están evaluadas en la velocidad luego de una colisión binaria i.e.  $f_{(i)}' = f_{(i)}(x_{\mu(i)}, v_{\mu(i)}')$ . La sección eficaz de colisión es  $\Sigma_{(ij)}$  y no es un invariante de Lorentz. Por otro lado, la sección diferencial eficaz de colisión invariante es  $\Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)}$ , donde  $d\Omega_{(ji)}$  es el elemento de ángulo sólido para colisiones binarias entre partículas de la especie  $(i)$  y  $(j)$  respectivamente. Es muy importante señalar que tanto  $F_{(ij)}$  así como  $\Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)}$  satisfacen una simetría análoga a aquella correspondiente a la del principio de reversibilidad microscópica [61, 62, 63, 64], es decir

$$F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} \Big|_{v_{\mu(i)} v_{\mu(j)}} = F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} \Big|_{v_{\mu(i)}' v_{\mu(j)}'}. \quad (3.12)$$

El hecho de requerir dicha simetría genera un criterio de irreversibilidad, el cual podemos entender enunciando el teorema H: para algún estado inicial de la función de distribución  $f_{(i)}$ , un gas gobernado por la ecuación de Boltzmann tiende al equilibrio local si y sólo si

$$H_{;\mu}^{\mu} \leq 0, \quad (3.13)$$

para todas las colisiones binarias tales que

$$f_{(i)}' f_{(j)}' = f_{(i)} f_{(j)} \quad (3.14)$$

donde la función  $H^{\mu}$  se define como

$$H^{\mu} \equiv - \sum_{(i)} \int v_{(i)}^{\mu} f_{(i)} (\ln f_{(i)} - 1) dv_{(i)}^*. \quad (3.15)$$

En esta formulación,  $H^{\mu}$  se puede asociar con la entropía local siempre y cuando la función  $f_{(i)}$  esté escrita en términos de variables termodinámicas de campo. Este teorema expresa que la función definida en (3.15) es una cantidad que no puede decrecer en el tiempo. Por otra parte, resolver la ecuación (3.14) e introducir alguna información termodinámica, permite describir a la función de distribución asociada con el equilibrio local. Esto lo veremos más adelante.

Tal y como lo hemos mencionado en la introducción, en la literatura disponible [54, 25, 26] hay una omisión que en nuestra opinión es fundamental en la teoría cinética, nos referimos al uso de la velocidad caótica o térmica. Dicha velocidad es la velocidad molecular que se mide en un marco de referencia cuyos ejes se encuentran en reposo con el fluido y permite distinguir de una manera muy clara los efectos disipativos de los convectivos [55].

### La transformación de Lorentz y el marco comóvil

Las velocidades moleculares  $v_{(i)}^{\mu}$  están medidas en un marco arbitrario. Ahora vamos a definir un concepto muy importante en la teoría cinética, la *velocidad caótica*, *velocidad térmica* o *velocidad peculiar*. También vamos a definir el *marco comóvil*, donde justamente se mide la velocidad caótica. Este marco permite visualizar con claridad a los flujos disipativos como promedios de cantidades microscópicas [1, 55] y los aísla de los efectos convectivos.

El *marco comóvil* es aquél en el que el observador mide una velocidad hidrodinámica igual a cero, es decir, el fluido en una localidad no se mueve respecto a él, esto es,  $U^{\mu} = [0, 0, 0, c]$ . Dado nuestro enfoque en relatividad especial, es importante hablar de la transformación de velocidades de un marco

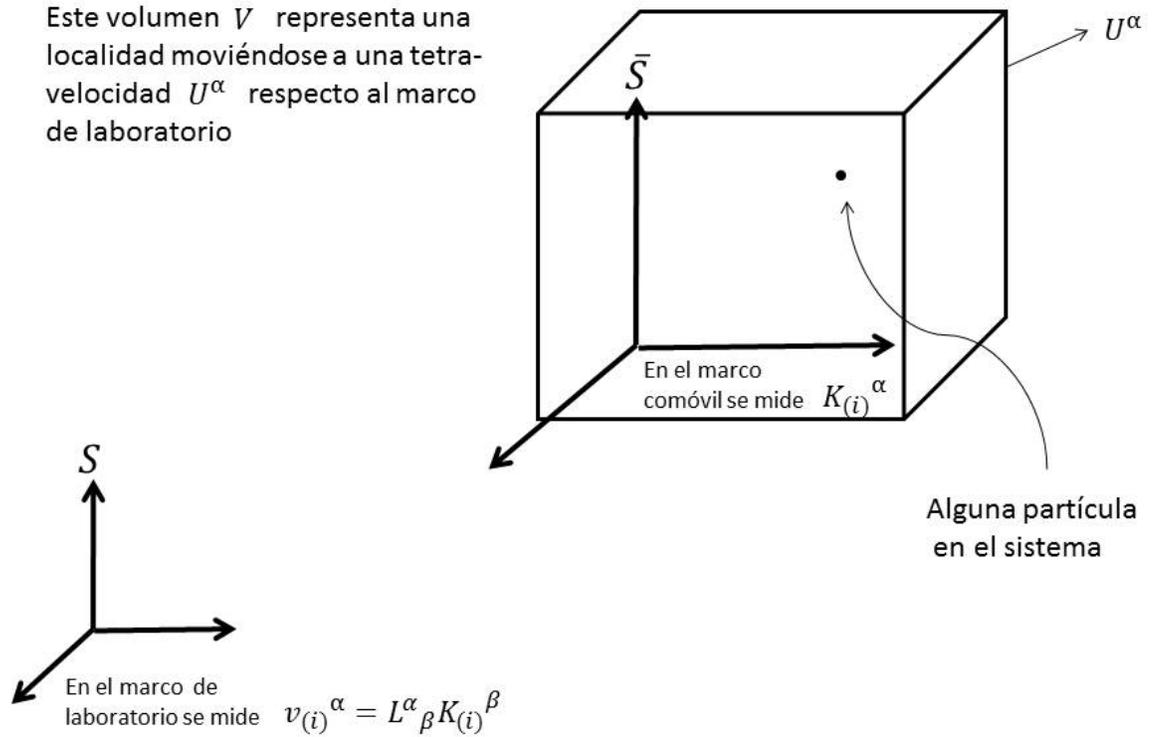


Figura 3.1: Marco comóvil moviéndose a una tetra-velocidad  $U^\alpha$  respecto al marco de laboratorio.

comóvil a otro arbitrario. Nosotros asociamos el marco comóvil a la hipótesis de equilibrio local, que tiene el mismo significado que en el caso no-relativista. Otra forma de decirlo, es que las celdas que definen localidad también definen un marco comóvil.

Sea una sistema  $\bar{S}$  anclado a un volumen  $V$  (véase figura 3.1). En dicho marco, la velocidad molecular que se mide es

$$K_{(i)}^\mu, \quad (3.16)$$

para la especie  $(i)$ . Ahora tomemos en consideración otro marco de referencia  $S$ , de tal forma que  $\bar{S}$  se mueve a una tetra-velocidad  $U^\alpha$  respecto a  $S$  como lo indica la figura. La relación entre ambas velocidades está dada a través de una transformación de Lorentz, que es de la forma,

$$v_{(i)}^\mu = \mathcal{L}^\mu_\nu K_{(i)}^\nu. \quad (3.17)$$

Aquí  $\mathcal{L}^\mu_\nu$  es una transformación Lorentz referida a una tetra-velocidad  $U^\mu$ , donde  $U^\mu$  la definiremos en la siguiente sección (Ecs. (3.23) y (3.24)).

Esta transformación de velocidades ha sido una pieza clave en varias publicaciones [30], y constituye una novedad<sup>2</sup> en la literatura concerniente a la teoría cinética relativista.

Como veremos en las siguientes secciones, usar la Ec. (3.17) nos permite entender con claridad algunos conceptos como los flujos termodinámicos [1, 55] y su generalización al caso relativista.

<sup>2</sup>Resulta sorprendente que en la literatura previa no se encuentre esta transformación. Es bien sabido en la teoría cinética que para aislar los flujos difusivos de los convectivos uno debe diferenciar estos dos marcos [1, 55].

Por otro lado y regresando a la línea de ideas convencional en la teoría cinética, de la ecuación de Boltzmann se obtiene otro resultado importante sin necesidad de resolverla, i.e. las ecuaciones de balance. A continuación nos ocuparemos en deducir las ecuaciones de transporte para la mezcla.

### 3.1. Ecuaciones de Balance

En esta subsección se obtendrán las ecuaciones de transporte para el sistema de estudio y para cada una de ellas se establecerá la ecuación que corresponde al régimen de Euler (sin disipación). El método de Chapman-Enskog que usaremos más adelante requiere conocer la solución de orden  $n - 1$  para obtener la de orden  $n$ . Así en el régimen de orden 1, se requiere conocer la hidrodinámica para  $n = 0$ , es decir, el régimen de Euler. Para obtener dichas ecuaciones hay que recordar que suponemos que cantidades como la masa en reposo, el ímpetu y la energía se conservan ante colisiones. Entonces nos referiremos a “invariantes colisionales” cuando usemos las siguientes cantidades,

$$\left\{ m_{(i)}, m_{(i)} v_{(i)}^\alpha \right\}, \quad (3.18)$$

claramente la energía está contenida en la componente temporal del tetra-ímpetu i.e.  $m_{(i)} v_{(i)}^t$ . En esta sección obtendremos las ecuaciones de balance y el conocido tensor ímpetu-energía. Veremos como es que la incorporación del concepto de velocidad caótica clarifica y da sustento microscópico al tensor ímpetu-energía introducido por Eckart. Estos resultados se encuentran publicados en las referencias [65, 66, 67].

Tomaremos como variables de estado locales la densidad de partículas para cada especie  $n_{(i)}$  y  $n_{(j)}$ , la tetra-velocidad baricéntrica para la mezcla  $U^\mu$  y la temperatura  $T$ <sup>3</sup>. Como en el caso no relativista, es posible de un modo análogo deducir de la ecuación de Boltzmann ecuaciones de balance para la representación elegida.

#### 3.1.1. Balance de número de partículas.

Para obtener la ecuación de continuidad del número de partículas multiplicamos la Ec. (3.4) por la masa en reposo  $m_{(i)}$  e integramos en las velocidades  $dv_{(i)}^*$  resultando que

$$\left( m_{(i)} \int v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^* \right)_{;\alpha} = 0, \quad (3.19)$$

aquí la derivada covariante  $(\ )_{;\alpha}$  corresponde a un gradiente  $\frac{\partial}{\partial x^\alpha}$  pues, dado que la métrica es plana los símbolos de Christoffel son cero. Definimos el tetra-flujo covariante:

$$N_{(i)}^\alpha \equiv m_{(i)} \int v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^*. \quad (3.20)$$

Es inmediato que la cantidad definida en la Ec (3.20) se conserva,

$$N_{(i);\alpha}^\alpha = 0. \quad (3.21)$$

Si tomamos la contribución de ambas especies tenemos,

$$\left( N_{(i)}^\alpha + N_{(j)}^\alpha \right)_{;\alpha} \equiv N_{;\alpha}^\alpha = 0, \quad (3.22)$$

por lo que el tetra-flujo covariante total  $N^\alpha$  se conserva.

<sup>3</sup>En el sentido estricto, los componentes del gas podrían estar a distintas temperaturas. Para el caso no relativista se puede demostrar que el tiempo en el cual las temperaturas se equilibran es muy corto [51], es decir, mucho más pequeño que las escalas de tiempo hidrodinámicas. La extrapolación de este resultado al caso relativista se tomará como válida aquí.

Definamos la *tetra-velocidad baricéntrica* covariante de la mezcla  $U^\alpha$  a través de la siguiente ecuación

$$N^\alpha = (n_{(i)} + n_{(j)}) U^\alpha, \quad (3.23)$$

donde la densidad total de partículas es  $n = n_{(i)} + n_{(j)}$ . Por lo tanto podemos escribir la tetra-velocidad baricéntrica en términos de las tetra-velocidades hidrodinámicas de las especies, como,

$$nU^\alpha = n_{(i)}U_{(i)}^\alpha + n_{(j)}U_{(j)}^\alpha, \quad (3.24)$$

donde

$$n_{(i)}U_{(i)}^\alpha = \int v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^* \quad (3.25)$$

según la Ec. (3.20).

Las cantidades que hemos definido de la Ec (3.20) a la (3.24) son covariantes. Entonces podemos analizar su forma dada como una transformación desde el marco comóvil:

$$N_{(i)}^\mu = \mathcal{L}_{\beta}^{\mu} J_{(i)}^{\beta}, \quad (3.26)$$

donde  $J_{(i)}^{\beta}$  es el *flujo difusivo* para la especie  $(i)$  y  $\mathcal{L}_{\beta}^{\mu}$  es la transformación de Lorentz definida en la ecuación (3.17). Nótese que esta definición para el flujo difusivo es la generalización de aquella que es usual en el caso no relativista. El flujo difusivo total se puede escribir entonces como un promedio de las velocidades caóticas:

$$J^{\beta} = J_{(i)}^{\beta} + J_{(j)}^{\beta} = m_{(i)} \int K_{(i)}^{\beta} f_{(i)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} \int K_{(j)}^{\beta} f_{(j)} dK_{(j)}^*, \quad (3.27)$$

aquí  $dK_{(i)}^* = \frac{d^3 K_{(i)}}{K_{(i)}^t}$  representa una diferencial invariante y por lo tanto es igual a la definida en la ecuación (3.10). Es importante notar que los flujos  $J_{(i)}^{\beta}$  y  $J_{(j)}^{\beta}$  en el marco comóvil tienen la siguiente propiedad (vea apéndice E)

$$J_{(i)}^{\beta} + J_{(j)}^{\beta} = (0, 0, 0, n). \quad (3.28)$$

por lo que el la *densidad de partículas* se define como

$$n = n_{(i)} + n_{(j)} = \int \gamma_{k_{(i)}} f_{(i)} dK_{(i)}^* + \int \gamma_{k_{(j)}} f_{(j)} dK_{(j)}^*, \quad (3.29)$$

La ecuación (3.29) representa un invariante escalar de acuerdo a la Ec. (3.23).

Por otro lado, al desarrollar la ecuación (3.21) con ayuda de (3.26) (véase apéndice F), tenemos que

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(i)}^a \right)_{;b} + \frac{1}{c^2} \left[ \gamma_u \frac{\partial}{\partial t} U_l - \frac{u}{c^2} \gamma_u^3 U_l \frac{\partial u}{\partial t} \right] J_{(i)}^l + \frac{\gamma_u}{c^2} U_l \frac{\partial}{\partial t} J_{(i)}^l + n_{(i)} U_{;\alpha}^\alpha + U^\mu n_{(i); \mu} = 0, \quad (3.30)$$

recordando que los índices latinos representan la parte espacial y hemos usado la notación  $U^\alpha = \gamma_u [u^l, c]$  con  $u = u^l u_l$ . De la ecuación (3.30) vemos claramente que los primeros tres términos contienen al flujo disipativo de masa  $J_{(i)}^a$ . En el régimen de Euler, es decir sin disipación, tenemos

$$n_{(i)} U_{;\alpha}^\alpha + \dot{n}_{(i)} = 0, \quad (3.31)$$

con  $(\dot{\phantom{x}}) = U^\mu (\phantom{x})_{;\mu}$ . Para la especie  $(j)$  la expresión tiene la misma estructura.

### 3.1.2. Balance de ímpetu y energía

Hasta ahora hemos obtenido una ecuación de balance para cada una de las variables  $n_{(i)}$ . Para las demás, es decir ímpetu y energía, multiplicamos la ecuación de Boltzmann (3.4) por  $m_{(i)} v_{(i)}^\beta$  e integramos en  $dv_{(i)}^*$ , resultando que,

$$\left( \int m_{(i)} v_{(i)}^\beta \left( v_{(i)}^\alpha f_{(i)} \right) dv_{(i)}^* \right)_{;\alpha} = 0, \quad (3.32)$$

donde la cantidad

$$T_{(i)}^{\beta\alpha} \equiv m_{(i)} \int v_{(i)}^\beta v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^* \quad (3.33)$$

se define como el *tensor de ímpetu-energía* para la especie  $(i)$ . Como en el caso del tetra-flujo se puede probar que esta cantidad se conserva, esto es

$$\left( T_{(i)}^{\beta\alpha} \right)_{;\alpha} = 0. \quad (3.34)$$

El tensor ímpetu-energía para la mezcla se define como

$$T^{\beta\alpha} \equiv T_{(i)}^{\beta\alpha} + T_{(j)}^{\beta\alpha}, \quad (3.35)$$

por lo que,

$$\left( T^{\beta\alpha} \right)_{;\alpha} = 0, \quad (3.36)$$

implicando que  $T^{\beta\alpha}$  se conserva.

Con ayuda de la definición (3.33) y la Ec. (3.35) se puede escribir que,

$$T^{\beta\alpha} = T_{(i)}^{\beta\alpha} + T_{(j)}^{\beta\alpha} = m_{(i)} \int v_{(i)}^\beta v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^* + m_{(j)} \int v_{(j)}^\beta v_{(j)}^\alpha f_{(j)} dv_{(j)}^*, \quad (3.37)$$

y además usando (3.36),

$$\left( m_{(i)} \int v_{(i)}^\beta v_{(i)}^\alpha f_{(i)} dv_{(i)}^* + m_{(j)} \int v_{(j)}^\beta v_{(j)}^\alpha f_{(j)} dv_{(j)}^* \right)_{;\alpha} = 0. \quad (3.38)$$

Nuevamente, podemos escribir a  $T^{\beta\alpha}$  como una transformación desde el marco comóvil de la siguiente manera,

$$T^{\beta\alpha} = \mathcal{L}_\gamma^\beta \mathcal{L}_\phi^\alpha \left( \tilde{T}_{(i)}^{\gamma\phi} + \tilde{T}_{(j)}^{\gamma\phi} \right), \quad (3.39)$$

ó de forma más compacta

$$T^{\beta\alpha} = \mathcal{L}_\gamma^\beta \mathcal{L}_\phi^\alpha \tilde{T}^{\gamma\phi}, \quad (3.40)$$

donde

$$\tilde{T}^{\beta\alpha} = m_{(i)} \int K_{(i)}^\beta K_{(i)}^\alpha f_{(i)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} \int K_{(j)}^\beta K_{(j)}^\alpha f_{(j)} dK_{(j)}^* \quad (3.41)$$

es el tensor de ímpetu-energía en el marco comóvil.

Para obtener una expresión irreducible del tensor ímpetu-energía, procedamos de la siguiente manera. De acuerdo con las ideas de S. Weinberg [71] y en apego a la idea fundamental del método de Chapman- Enskog, es decir, escribir las cantidades que describen al sistema como una suma donde el primer término está asociado al equilibrio local y los demás a lo que está fuera de equilibrio, escribamos a la Ec. (3.41) de la forma

$$\tilde{T}^{\beta\alpha} \doteq \begin{pmatrix} p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ne \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} & q_1 \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} & q_2 \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} & q_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

Definamos el siguiente invariante

$$p = \frac{1}{3} h_\mu^\beta T_\nu^\mu h_\beta^\nu, \quad (3.43)$$

ésta ecuación es la presión hidrostática cuando se evalúa en el marco comóvil. Si además tomamos en cuenta el desarrollo de  $f_{(i)}$  hasta primer orden en los gradientes, es decir  $f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} + f_{(i)}^{(1)} = f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)})$  como establece el método Chapman- Enskog, la presión hidrostática queda definida como:

$$\begin{aligned} p &= p_{(i)} + p_{(j)} = \frac{1}{3} m_{(i)} \int K_{(i)a}^a K_{(i)a} f_{(i)}^{(0)} dK_{(i)}^* + \frac{1}{3} m_{(j)} \int K_{(j)a}^a K_{(j)a} f_{(j)}^{(0)} dK_{(j)}^* \\ &= \frac{1}{3} m_{(i)} \int \gamma_{k_{(i)}}^2 k_{(i)}^2 f_{(i)}^{(0)} dK_{(i)}^* + \frac{1}{3} m_{(j)} \int \gamma_{k_{(j)}}^2 k_{(j)}^2 f_{(j)}^{(0)} dK_{(j)}^*. \end{aligned} \quad (3.44)$$

La energía interna queda definida como el siguiente invariante

$$ne \equiv \frac{1}{c^4} T^{\mu\nu} U_\mu U_\nu, \quad (3.45)$$

siempre y cuando se evalúe en el marco comóvil:

$$\begin{aligned} ne &= n_{(i)} e_{(i)} + n_{(j)} e_{(j)} = m_{(i)} \int K_{(i)}^4 K_{(i)}^4 f_{(i)}^{(0)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} \int K_{(j)}^4 K_{(j)}^4 f_{(j)}^{(0)} dK_{(j)}^* \\ &= m_{(i)} \int \left( c^2 \gamma_{k_{(i)}}^2 \right) f_{(i)}^{(0)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} \int \left( c^2 \gamma_{k_{(j)}}^2 \right) f_{(j)}^{(0)} dK_{(j)}^*. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Por otra parte, las componentes del tensor de viscosidades  $\Pi^{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned} \Pi^{\alpha\beta} &= \Pi_{(i)}^{\alpha\beta} + \Pi_{(j)}^{\alpha\beta} \\ &= m_{(i)} h_\mu^\alpha h_\nu^\beta \int \left( K_{(i)}^\mu K_{(i)}^\nu \right) f_{(i)}^{(1)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} h_\mu^\alpha h_\nu^\beta \int \left( K_{(j)}^\mu K_{(j)}^\nu \right) f_{(j)}^{(1)} dK_{(j)}^*. \end{aligned} \quad (3.47)$$

En estas últimas definiciones hemos usado el *proyector*  $h^{\beta\alpha}$  que está definido como:

$$h^{\beta\alpha} = g^{\beta\alpha} + c^{-2} U^\beta U^\alpha. \quad (3.48)$$

El proyector es un operador que proyecta algún objeto a la parte perpendicular de  $U^\alpha$ , es decir

$$h_\beta^\mu U^\beta = 0 \quad (3.49)$$

y cumple con la propiedad,

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} = -\frac{1}{c^2} U_\mu U^\nu \partial_\nu + h_\mu^\nu \partial_\nu. \quad (3.50)$$

Por último el *flujo de calor* se identifica con la proyección del tensor  $T^{\beta\alpha}$  de la siguiente manera

$$q^\alpha = -h_\beta^\alpha T^{\beta\mu} U_\mu, \quad (3.51)$$

donde al evaluar apropiadamente en el marco comóvil se tiene

$$q^\alpha = q_{(i)}^\alpha + q_{(j)}^\alpha = m_{(i)} c^2 h_\beta^\alpha \int \gamma_{k_{(i)}} K_{(i)}^\beta f_{(i)}^{(1)} dK_{(i)}^* + m_{(j)} c^2 h_\beta^\alpha \int \gamma_{k_{(j)}} K_{(j)}^\beta f_{(j)}^{(1)} dK_{(j)}^*. \quad (3.52)$$

Aquí es importante señalar que la componente temporal del flujo de calor sería justamente el aporte a la energía interna por partícula (Ec. (3.46)) proveniente de  $f_{(i)}^{(1)}$  que por condiciones subsidiarias es idénticamente cero. Esto es, el *flujo de calor se define como un tensor cuya componente temporal en el sistema comóvil es cero* contrario a lo supuesto en algunas versiones fenomenológicas de la TIL relativista [36].

Ahora, tomando la Ec. (3.42) y desarrollándola con ayuda de (3.40), luego de unos pasos algebraicos (véase apéndice G) se obtiene que en el sistema del laboratorio

$$T^{\alpha\beta} = \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha ne + p h^{\beta\alpha} + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \Pi^{ab} + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a), \quad (3.53)$$

que también se puede escribir como

$$T^{\alpha\beta} = pg^{\alpha\beta} + \frac{1}{c^2} (p + ne) U^\alpha U^\beta + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_\mu^\beta q^\mu + U^\beta \mathcal{L}_\mu^\alpha q^\mu) + \mathcal{L}_\mu^\alpha \mathcal{L}_\nu^\beta \Pi^{\mu\nu}, \quad (3.54)$$

donde  $g^{\alpha\beta}$  es la métrica de Minkowski y

$$\Pi^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{22} & \pi_{23} & 0 \\ \pi_{13} & \pi_{23} & \pi_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

es el *tensor de esfuerzos*. Es importante subrayar que la Ec. (3.54) deducida aquí estrictamente de la teoría cinética es precisamente de la forma propuesta por Eckart en 1940 para el caso de un solo fluido.

La forma en que aquí hemos establecido la definición para los flujos de calor e ímpetu es distinta a aquella que han usado García-Perciante et. al. en la referencia [67] para el caso del fluido simple relativista. En dicho caso los autores mencionados parten de la construcción de un tensor irreducible en términos de  $U^\alpha$ , y luego identifican, en apego al método Chapman-Enskog, los flujos y variables termodinámicas como cantidades definidas en el marco comóvil. En este caso lo hemos hecho “al revés”, es decir, primero definimos los flujos termodinámicos en el marco comóvil, y luego de forma natural con una transformación de Lorentz obtenemos el tensor irreducible (3.54). Las dos formas de proceder son completamente equivalentes. Es un hecho que para el caso de la mezcla, también podemos escribir un tensor como aquel descrito en la Ref. [67], luego proceder de una manera análoga al caso de una componente y definir al final los flujos disipativos. Insistimos que en términos físicos las dos formas representan exactamente lo mismo.

Con ayuda de las ecuaciones (3.36) y (3.53) a nivel Euler, y usando además la ecuación de conservación para la masa en reposo (3.31) se obtiene la ecuación de balance para la energía interna (véase apéndice H)

$$n\dot{e} + pU_{;\alpha}^\alpha = 0, \quad (3.56)$$

donde nuevamente  $\dot{(\ )} = U^\mu (\ )_{;\mu}$ . Para el ímpetu obtenemos

$$\tilde{\rho}\dot{U}^\beta + h^{\beta\nu} p_{;\nu} = 0, \quad (3.57)$$

donde hemos definido<sup>4</sup>

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{c^2} (ne + p). \quad (3.58)$$

En nuestro caso, es decir gas ideal, tenemos que la energía interna depende de la únicamente temperatura. De esto se desprende que la Ec. (3.56) es una ecuación para la temperatura.

Las ecuaciones de Euler (3.31), (3.56) y (3.57) son parte fundamental del método para obtener la solución a orden uno en los gradientes con el método de Chapman-Enskog. Estas serán de gran utilidad mas adelante donde aplicaremos dicho método para aproximar la solución de la ecuación de Boltzmann (3.4).

A continuación, y reservándonos de ver su utilidad después, definiremos ahora un nuevo ingrediente en la teoría, *el flujo de volumen*.

## 3.2. El flujo de volumen

En esta sección definiremos un flujo que es completamente nuevo en todas las metodologías disponibles para abordar el estudio de una mezcla de gases inertes y diluidos. Más detalles sobre el contenido de esta sección se puede consultar en la Ref. [73]. La utilidad de dicho flujo, que está relacionada con la compatibilidad entre la TCR y la TIL, se verá más adelante.

<sup>4</sup>Esta definición es por simple conveniencia,  $\tilde{\rho}$  tiende a la densidad de masa usual en el límite no-relativista.

La idea de introducir este nuevo flujo es en analogía a la forma en la que se definen los flujos que conocemos de la teoría cinética clásica y relativista. Para aclarar, remitámonos a la Teoría Cinética Clásica, donde el flujo de masa está definido en la Ec. (2.29) como,

$$\mathbf{J}_{(i)} = m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (3.59)$$

y el flujo de calor (2.37)

$$\mathbf{J}_{q(i)} = \frac{1}{2} m_{(i)} \int k_{(i)}^2 \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (3.60)$$

Aquí podemos ver que el flujo de masa es un promedio del ímpetu de una partícula  $m_{(i)}\mathbf{k}_{(i)}$ . Por su parte el flujo de calor es el promedio del flujo de energía cinética de una partícula, en la dirección de su movimiento  $\frac{1}{2}m_{(i)}k_{(i)}^2\mathbf{k}_{(i)}$ . El notar estas dos ideas fue lo que nos invitó a pensar si es que en el caso relativista podemos cuantificar alguna otra cantidad propia de la dinámica de una partícula o asociada a ella. La respuesta a esta interrogante es afirmativa y resultó ser muy simple, como veremos a continuación.

Consideremos el movimiento de una partícula del sistema cuando choca con otra. Luego de la colisión, la primera viajará una distancia  $\lambda$  hasta que choque con alguna tercer partícula;  $\lambda$  siendo la trayectoria libre. Hay que recordar que el tiempo que dura una colisión es mucho menor que el tiempo que tarda la partícula en su trayectoria libre. Tomemos la longitud  $\lambda$  como una longitud asociada a una partícula en una localidad y supongamos que es mucho mas grande que el tamaño de la partícula pero mucho más pequeña que el tamaño de la localidad.

Construyamos ahora un volumen cuya longitud característica sea  $\lambda$ , por ejemplo una esfera  $V = \frac{4}{3}\pi\lambda^3$  cuyo centro es la partícula. La partícula siempre se encuentra en el centro de la esfera, véase la figura 3.2 a).

Si la rapidez de la partícula es comparable con la de la luz, habrá necesariamente una contracción en el volumen de la esfera en la dirección de su movimiento observada en el marco comóvil, es decir un semieje se verá contraído

$$\lambda' = \gamma_{k_{(i)}} \lambda$$

donde

$$\gamma_k = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{c^2}}} \quad (3.61)$$

es el factor de contracción de Lorentz evaluado en el marco comóvil, véase figura 3.2 b). En tal caso, tendremos una esfera oblata en dirección del movimiento de la partícula, cuyo volumen aparente será  $V' = \gamma_{k_{(i)}} \frac{4}{3}\pi\lambda^3$ . El cambio de volumen respecto al caso no relativista es

$$\Delta V \equiv V' - V = \frac{4}{3}\pi\lambda^3 (\gamma_{k_{(i)}} - 1), \quad (3.62)$$

donde  $V$  y  $V'$  representan el volumen de la esfera en el caso no relativista y relativista respectivamente. Para cuantificar el cambio en el volumen independientemente del volumen que se tendría en el caso no relativista, podemos definir:

$$\delta V = \frac{4}{3}\pi\lambda^3 \gamma_{k_{(i)}}. \quad (3.63)$$

Este proceso asociado con la Ec. (3.63) es lo que da lugar a lo que de ahora en adelante llamaremos *flujo de volumen* o *flujo volumétrico*. El sistema ahora tiene aparentemente una variable de estado adicional. Para explorar su significado, establecemos la ecuación de transporte que caracteriza este nuevo flujo. Siguiendo el método usual, multiplicamos la ecuación de Boltzmann por la cantidad que corresponde al cambio en el volumen  $\frac{4}{3}\pi\lambda^3\gamma_{k_{(i)}}$ , luego integramos en las velocidades  $dK_{(i)}^*$ , y obtenemos como resultado que,

$$\begin{aligned} \left( \int \gamma_{k_{(i)}} K_{(i)}^\alpha f_{(i)} dK_{(i)}^* \right)_{;\alpha} &= \int \gamma_{k_{(i)}} (J_{(ii)} + J_{(ij)}) dK_{(i)}^* \\ &= \pi_{vol(i)}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

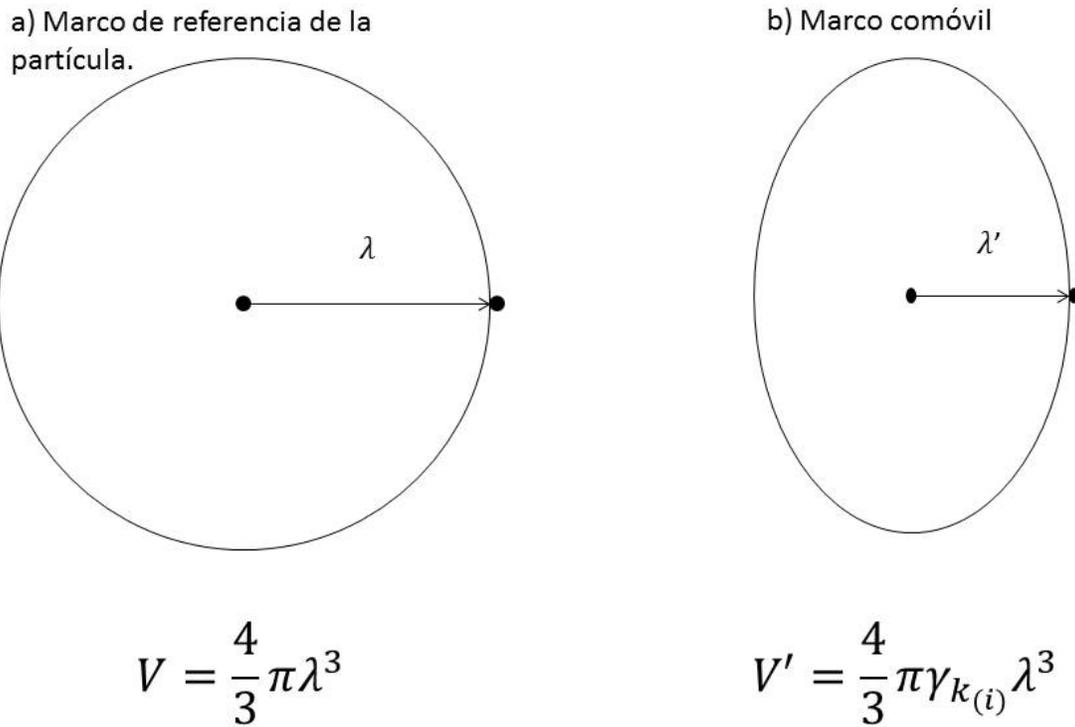


Figura 3.2: a) En el marco de referencia de la partícula, la longitud  $\lambda$  define una esfera. b) En el marco de referencia comóvil, la esfera se ve deformada debido a la contracción de la longitud, se tiene ahora una esfera oblata con semiradios  $\lambda$  y  $\lambda'$ .

La Ec. (3.64) resulta ser una ecuación de balance cuyo flujo es  $\int \gamma_{k(i)} K_{(i)}^\alpha f_{(i)} dK_{(i)}^*$ , por consiguiente, el *flujo de volumen* por especie lo definimos como,

$$J_{\text{VOL}(i)}^\mu = \int \gamma_{k(i)} K_{(i)}^\mu f_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad (3.65)$$

y para la mezcla hay que sumar sobre  $(i)$

$$J_{\text{VOL}}^\mu = \sum_{(i)} \int \gamma_{k(i)} K_{(i)}^\mu f_{(i)} dK_{(i)}^*. \quad (3.66)$$

Es importante hacer notar que dicho flujo es un tensor genuino pues todos los factores en la integral son tensores, recuérdese que  $U^\alpha v_{(i)\alpha} = -\gamma_{k(i)} c^2$  es un múltiplo de la energía cinética de la partícula medida en el marco comóvil. De hecho, la ecuación (3.66) se puede escribir como una proyección del tensor ímpetu-energía (véase Ec. (3.35)) de la siguiente forma

$$J_{\text{VOL}}^\alpha = - \sum_{(i)} \frac{1}{m_{(i)} c^2} h_{\beta}^\alpha T^{\beta\mu} U_\mu \quad (3.67)$$

siendo entonces un flujo covariante.

Es posible visualizar a  $\gamma_k$  como un invariante desde otro punto de vista. Para ello, recordemos la definición de un vector (tensor) tipo tiempo: sea  $U^\mu$  un vector tipo tiempo [68], es decir

$$g_{\mu\nu} U^\mu U^\nu < 0. \quad (3.68)$$

Entonces existe un marco de referencia en el que las componentes espaciales de  $U^\mu$  son cero, i.e.  $U^\mu = (0, 0, 0, c)$ . Por otro lado, un vector tipo espacio  $S^\mu$  tiene la propiedad

$$g_{\mu\nu} S^\mu S^\nu > 0, \quad (3.69)$$

por lo que siempre es posible hallar un marco de coordenadas en el que la parte temporal de  $S^\mu$  sea cero, es decir  $S^\mu = (\vec{s}, 0)$ . Dicho vector tipo espacio representa eventos no causales.

Ahora podemos enunciar un teorema general que se le debe a George Ellis et. al. [69, 70]: Sean  $\{v^\mu, U^\mu\}$  dos vectores tipo tiempo, entonces siempre se puede hallar un vector tipo espacio  $S^\mu$  tal que

$$v^\mu = \gamma (U^\mu + S^\mu) \quad (3.70)$$

con

$$S^\mu U_\mu = 0, \quad (3.71)$$

tal que

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{g_{\mu\nu} S^\mu S^\nu}{c^2}}}. \quad (3.72)$$

Ahora hagamos la conexión de este teorema general con la física de nuestro problema. En la ecuación (3.70),  $v^\mu$  será la tetravelocidad molecular en un marco arbitrario mientras que  $U^\mu$  será la tetravelocidad baricéntrica. De nuestro análisis que proviene de la definición de marco comóvil podemos aplicar a la ecuación (3.70) una transformación de Lorentz a dicho marco comóvil, véase ecuación (3.17), se tiene que

$$\mathcal{L}_\mu^\alpha v^\mu = \gamma (\mathcal{L}_\mu^\alpha U^\mu + \mathcal{L}_\mu^\alpha S^\mu). \quad (3.73)$$

El lado izquierdo de la ecuación (3.73) es la velocidad caótica  $K^\alpha$ , mientras que para el primer término de lado derecho se tiene que

$$\mathcal{L}_\mu^\alpha U^\mu = (0, 0, 0, c), \quad (3.74)$$

por lo que la ecuación (3.73), evaluada en el marco comóvil toma la forma

$$K^\alpha = \gamma [(0, 0, 0, c) + \mathcal{L}_\mu^\alpha S^\mu]. \quad (3.75)$$

Al usar la condición de ortogonalidad i.e. ecuación (3.71) y sabiendo que las componentes de  $K^\alpha$  en el marco comóvil son  $K^\alpha = \gamma_k (k^1, k^2, k^3, c)$  se concluye que en el marco comóvil se tiene que las componentes de  $S^\mu$  son

$$\mathcal{L}_\mu^\alpha S^\mu = \gamma (k^1, k^2, k^3, 0). \quad (3.76)$$

Por último cabe subrayar que la ecuación (3.72) evaluada en el marco comóvil toma la forma

$$\gamma \equiv \gamma_k = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{k}{c}\right)^2}}. \quad (3.77)$$

Regresando a la discusión del flujo de volumen, es necesario analizar su límite no relativista. La integral del lado derecho de la Ec. (3.64) se hace cero, lo que implica que no hay cambio de volumen,  $\pi_{vol} = 0$ . Esto es, en el caso clásico, como el volumen de una celda no se deforma por la magnitud de las velocidades,  $\vec{J}_{VOL(i)} = 0$ . Hay que notar también que para la componente temporal tenemos

$$J_{VOL(i)}^t = c \int \gamma_{k(i)} \gamma_{k(i)} f_{(i)} dK_{(i)}^* \quad (3.78)$$

que es esencialmente proporcional a  $e_{(i)}$  si evaluamos la Ec. (3.78) con  $f_{(i)}^{(0)}$ . Entonces, al imponer las condiciones subsidiarias, como en el caso del flujo de calor, *el flujo de volumen es un tensor cuya componente temporal en el sistema comóvil es cero*.

En analogía al caso del flujo de calor, donde se sabe que el flujo de calor compatible con la TIL tiene dos contribuciones, una debido al efecto cinético (que es el que se obtiene de la teoría cinética) y otra al de la entalpía de mezclado, podemos proponer un esquema similar para el flujo de volumen, por lo que las ecuaciones (3.65) y (3.66) las podemos escribir como

$$J_{\mu VOL}^t = \sum_{(i)} \left( \int \gamma_{k(i)} K_{\mu(i)} f_{(i)} dK_{(i)}^* - \frac{h_{E(i)}}{m_{(i)} c^2} \frac{J_\mu}{m_{(i)}} \right), \quad (3.79)$$

$$= \sum_{(i)} \int K_{\mu(i)} f_{(i)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) dK_{(i)}^* \quad (3.80)$$

donde  $h_{E(i)} \equiv \frac{\tilde{p}_{(i)} c^2}{n_{(i)}}$  y

$$G_{(i)} \equiv \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}. \quad (3.81)$$

En el segundo término de la Ec. (3.79), las cantidades deben ser adimensionales. Las implicaciones físicas de este nuevo flujo en términos conceptuales de la Termodinámica Irreversible Lineal las describiremos más adelante.

Es importante hacer notar que si bien la idea del flujo de volumen que estamos introduciendo aquí es completamente nueva, en la literatura ya se ha utilizado el nombre. En estudios fenomenológicos para sistemas no relativistas, H. Brenner [74, 75, 76] incorpora en su análisis un flujo al que le llama flujo de volumen. En dicho trabajo no se aborda el sistema desde un punto de vista microscópico.

Durante el desarrollo de este trabajo, el autor de esta tesis tuvo comunicación con Brenner, y tratamos (sin éxito) de ver la posibilidad de alguna congruencia entre los distintos puntos de vista. La conclusión es entonces que no se debe confundir el flujo de volumen fenomenológico propuesto por Brenner con el flujo definido en esta sección.

### 3.3. Aplicación del Método de Chapman-Enskog

La ecuación de Boltzmann (3.4) es una ecuación integro-diferencial para  $f_{(i)}(x^\alpha, v_{(i)}^\alpha)$ , y en principio, para resolverla deberíamos conocer las condiciones iniciales (cosa que no tenemos forma de obtener). Aún así, suponiendo que conocemos la solución, tendríamos una función  $f_{(i)}(x^\alpha, v_{(i)}^\alpha)$  que no contiene información termodinámica. Sin embargo, no es la solución  $f_{(i)}$  lo que interesa sino los promedios de la misma que son los flujos y variables termodinámicas que caracterizan al sistema.

El método de Chapman-Enskog propone una estructura para  $f_{(i)}$  que permite sin obtenerla explícitamente expresar las cantidades termodinámicas en términos de los gradientes del sistema. Incluye dos hipótesis, la primera supone que la solución se puede desarrollar en una serie infinita, que a primer orden permite linealizar a la ecuación de Boltzmann. La segunda hipótesis es muy sutil pues está asociada con la hipótesis de equilibrio local. Dice que para tiempos del orden del tiempo libre medio<sup>5</sup> la dependencia temporal de la función de distribución solo ocurre a través de las variables que cambian lentamente, es decir las variables termodinámicas. Otra forma de decirlo es que  $f_{(i)}$  se supone como un funcional de  $(n_{(i)}, n_{(j)}, U^\alpha, ne)$ . Como veremos, este método recupera el régimen hidrodinámico de Navier-Stokes-Fourier. Es muy importante mencionar que el método de solución propuesto por Chapman y Enskog [9] es para sistemas clásicos, sin embargo su validez se extiende a sistemas relativistas [24]. En dicha referencia se muestra que, debido a que la ecuación de Boltzmann en el esquema covariante tiene la misma estructura de aquella en el caso clásico, la solución se encuentra de forma análoga para una ecuación integrolineal. Luego, con ayuda de las condiciones subsidiarias se halla la solución única. En relatividad el tiempo juega el papel de otra coordenada i.e.  $ct = x^t$ , entonces en la solución a la ecuación de Boltzmann linealizada con el método Chapman-Enskog, la primer corrección a  $f_{(i)}$  aparece en términos de derivadas temporales y espaciales de las variables termodinámicas. Esto hace una diferencia significativa respecto el caso no-relativista en el cual solo aparecen derivadas espaciales. En este trabajo desarrollaremos los cálculos en el marco comóvil, sin pérdida de generalidad debido a la covarianza de la teoría.

Una vez descrito este panorama se puede proponer una solución de la ecuación de Boltzmann que depende de las variables termodinámicas y que resulta integro-lineal para  $f_{(i)}$ . Los detalles en la obtención de la solución y las condiciones que se deben imponer para garantizar existencia y unicidad se pueden leer en el capítulo 3 del libro [7] y la Ref. [24].

Ahora bien, comenzamos proponiendo la solución a la Ec. (3.4) como

$$f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} \left( 1 + \epsilon \phi_{(i)}^1 + \epsilon^2 \phi_{(i)}^2 + \dots \right), \quad (3.82)$$

donde  $\epsilon < 1$  garantiza la convergencia y es simplemente un parámetro de inhomogeneidad. Nosotros haremos el desarrollo a primer orden en la Ec. (3.82), entonces truncamos a orden uno y podemos escribir  $\epsilon \phi_{(i)}^1 \equiv \phi_{(i)}$ ,

$$f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}). \quad (3.83)$$

En la Ec. (3.82),  $f_{(i)}^{(0)}$  corresponde la *función de distribución de equilibrio local*, conocida en la literatura como distribución de Jüttner. Esta se puede obtener haciendo la solución a orden cero (es decir nivel Euler) en el lado derecho de la ecuación de Boltzmann (3.4), a saber

$$J_{(ii)}|_{f_{(i)}^{(0)}} + J_{(ij)}|_{f_{(i)}^{(0)}, f_{(j)}^{(0)}} = 0. \quad (3.84)$$

La solución de la ecuación (3.84) se obtiene a través de la idea de equilibrio local, es decir las variables de estado  $\{n_{(i)}, n_{(j)}, U^\alpha, ne\}$  se evalúan con la función  $f_{(i)}^{(0)}$  únicamente. Con la ayuda de las siguientes

<sup>5</sup>Este es el tiempo propio que en promedio transcurre entre colisiones de una partícula.

ecuaciones

$$n_{(i)} = \int \gamma_{k_{(i)}} f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^* \quad (3.85)$$

$$nU^\alpha = n_{(i)}U_{(i)}^\alpha + n_{(j)}U_{(j)}^\alpha \quad (3.86)$$

$$ne = n_{(i)}e_{(i)} + n_{(j)}e_{(j)}, \quad (3.87)$$

además de

$$U_{(i)}^\alpha = \frac{1}{n_{(i)}} \int v^\alpha f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^* \quad \text{y} \quad e_{(i)} = \frac{m_{(i)}}{n_{(i)}} \int v_{(i)}^t v_{(i)}^t f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^*,$$

se puede demostrar [25] que

$$f_{(i)}^{(0)} = \frac{n_{(i)}}{4\pi c^3 z_{(i)} \mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)} \exp\left(\frac{U^\beta v_{(i)\beta}}{z_{(i)} c^2}\right), \quad (3.88)$$

es la función de distribución de equilibrio local para la especie  $(i)$ . En la ecuación (3.88),  $\mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)$  es la función modificada de Bessel de segundo tipo y orden 2. Podemos escribir a la ecuación (3.88) como

$$f_{(i)}^{(0)} = \frac{n_{(i)}}{4\pi c^3 z_{(i)} \mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)} \exp\left(-\frac{\gamma_{k_{(i)}}}{z_{(i)}}\right), \quad (3.89)$$

donde se ha evaluado el escalar  $U^\beta v_{(i)\beta}$  en el sistema comóvil.

Cabe señalar que en la literatura hay análisis que favorecen a la función de distribución de Jüttner Ec. (3.88) tanto desde el punto de vista teórico [17, 19] como de simulaciones numéricas [18] como la auténtica función de distribución de equilibrio local en el caso de relatividad. La Ec. (3.88) es entonces la versión extendida de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

El cálculo para obtener la solución de equilibrio global consiste en resolver para  $f_{(i)}^{(0)}$  no sólo el lado derecho de la ecuación de Boltzmann (3.4) sino también el lado izquierdo. Pero eso es innecesario en esta tesis, los detalles se pueden consultar en el capítulo II, sección 4 de la Ref. [25].

En este punto estamos listos para linealizar a la ecuación de Boltzmann en  $\phi_{(i)}$ . Es importante subrayar que las cantidades propias de equilibrio local, por ejemplo presión  $p$ , el número local de partículas  $n_{(i)}$  y la energía interna  $e_{(i)}$  están definidas en las ecuaciones (3.44), (3.29) y (3.46) con la solución  $f_{(i)}^{(0)}$ . Las cantidades que existen fuera del equilibrio, i.e. los flujos disipativos se evalúan con la primer corrección de  $f_{(i)}$ , es decir con  $f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)}$ .

### 3.3.1. Ecuación de Boltzmann linealizada

Como ya hemos mencionado, nuestro interés se centra en el esquema lineal de la teoría cinética. Para ello linealizamos la ecuación de Boltzmann (3.4) con ayuda de la Ec. (3.83). El procedimiento es un tanto engorroso pero directo (se puede ver en el apéndice I). La ecuación de Boltzmann integro-lineal para  $\phi_{(i)}$  es,

$$\begin{aligned} v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} \left( 1 + g_{(i)} \frac{k_B}{C_v} \right) U_\mu U_{;\alpha}^\alpha \right] + v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^4 z_{(i)} \bar{\rho}} U_\mu v_{(i)\alpha} h^{\alpha\nu} (p, \nu) + h_\mu^\nu (\ln n_{(i)})_{;\nu} \right] \\ - v_{(i)}^\mu \left[ g_{(i)} h_\mu^\nu (\ln T)_{;\nu} \right] + v_{(i)}^\mu \left[ h_\mu^\nu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)} c^2} U_{;\nu}^\alpha \right] \\ = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})], \end{aligned} \quad (3.90)$$

donde

$$g_{(i)} \equiv 1 + \frac{1}{z_{(i)} c^2} U^\mu v_{(i)\mu} + \frac{\mathcal{K}_1\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}{2z_{(i)} \mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)} + \frac{\mathcal{K}_3\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}{2z_{(i)} \mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}, \quad (3.91)$$

y los términos de colisiones linealizados están dados por

$$C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)}) = \int \cdots \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} (\phi_{(j)}' + \phi_{(i)}' - \phi_{(j)} - \phi_{(i)}) F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(j)} dv_{(j)}^* \quad (3.92)$$

y

$$C(\phi_{(i)}) = \int \cdots \int f_{(i)}^{(0)} f_{(i)1}^{(0)} (\phi_{(i)}' + \phi_{(i)1}' - \phi_{(i)} - \phi_{(i)1}) F_{(ii)} \Sigma_{(ii)} d\Omega_{(ii)} dv_{(i)1}^*. \quad (3.93)$$

En los cálculos subsecuentes evaluaremos en el marco comóvil por las razones expuestas desde la introducción, es decir, los flujos en dicho marco son termodinámicamente claros. Es importante mencionar que omitiremos los términos tensoriales de rango 2 (sólo por ahora, en el capítulo 5 los retomaremos) pues en este capítulo sólo estudiamos los flujos vectoriales. Los términos no vectoriales no contribuyen dada su simetría par a los flujos vectoriales.

Es importante señalar que la ecuación de Boltzmann lineal en el esquema no relativista Ec. (2.46) se obtiene como caso límite de (3.90) haciendo  $z_{(i)} \rightarrow 0$ , los detalles pueden seguirse en el apéndice I.

El paso siguiente en el procedimiento es muy sutil. En efecto, debemos elegir un posible arreglo para la ecuación (3.90) con el fin de introducir una idea preliminar de las fuerzas termodinámicas. En el siguiente capítulo, presentaremos tres maneras de reagrupar la Ec. (3.90), así como las consecuencias que surgen en términos de las fuerzas termodinámicas que generan y los coeficientes de transporte que involucran.

## Capítulo 4

# Elección de las fuerzas termodinámicas

En este capítulo se analizan las fuerzas termodinámicas en una mezcla binaria inerte dentro del esquema de relatividad especial. Para ello vale la pena hacer un breve comentario respecto al caso clásico. En el esquema no relativista estamos familiarizados con la ecuación de Boltzmann linealizada para mezclas como se describe en la ecuación (2.46), donde se comienza a visualizar que las fuerzas termodinámicas vectoriales son  $\nabla T$  y  $\mathbf{d}_{(ij)}$ , mientras que la tensorial es  $\nabla \mathbf{u}$ <sup>1</sup>. Sin embargo, la razón para esta estructura no proviene únicamente de la teoría cinética. Nos referimos a que con la misma, es posible obtener predicciones muy precisas para coeficientes de transporte [48] además de que lleva a la consistencia entre la Teoría Cinética Clásica y la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) [53]. Este es un punto muy sutil pues aunque pudiera parecer obvio, mostraremos que la elección de las fuerzas termodinámicas consistentes con la TIL no es arbitraria.

Hay dos aspectos sumamente importantes a considerar en los resultados que deseamos obtener en el caso relativista. El primero es que queremos hallar coeficientes de transporte que satisfagan la cuarta hipótesis de la TIL, es decir las relaciones de reciprocidad de Onsager Ec. (2.18). El segundo es que dichos coeficientes deben tener un significado físico elocuente; queremos expresar por ejemplo, la extensión relativista de la conductividad térmica, cosa que no se ha hecho hasta ahora en la literatura de mezclas binarias relativistas.

En las secciones de este capítulo abordaremos tres elecciones para las fuerzas termodinámicas. En la primera consideramos tres fuerzas y sólo imponemos que haya una fuerza de difusión que en el caso no relativista sea consistente con la Ec. (2.47). La segunda representación es un arreglo que se conoce en la literatura [25, 26], con dos fuerzas termodinámicas. Por último, la parte central de esta tesis es sugerir la existencia de una tercera fuerza asociada al flujo de volumen que hemos descrito en la sección 3.2, ésta propuesta está publicada en la Ref. [73]. En cada caso verificamos si se cumplen o no las relaciones de reciprocidad de Onsager.

En las tres representaciones propuestas evaluaremos las cantidades pertinentes en el marco comóvil, recuérdese que en dicho marco, el proyector  $h^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} + c^{-2}U^\alpha U^\beta$  toma la forma

$$h^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Recuérdese también que en todos los flujos vectoriales que definimos en el capítulo 3, se anula la componente temporal en el marco comóvil como consecuencia directa de la validez del método Chapman-Enskog. Por ello, en este capítulo el análisis se lleva a cabo en sistema comóvil y sólo se calculan las

<sup>1</sup>La estructura del lado izquierdo de la ecuación de Boltzmann linealizada contiene los factores  $\nabla T$ ,  $\mathbf{d}_{(ij)}$  y  $\nabla \mathbf{u}$  que se permean a través de la solución propuesta, Ec. (2.50), a la estructura de los flujos en el sistema.

componentes espaciales. Dado que el formalismo es covariante bastará una transformación de Lorentz para expresar dichos flujos en un sistema arbitrario.

#### 4.1. Tres fuerzas termodinámicas: representación $d_{\mu}^{(i)*}$ , $(\ln T)_{,\mu}$ y $(\ln n_{(i)})_{,\mu}$ .

Como hemos dicho en la introducción de este capítulo, veremos qué sucede si se eligen de una forma arbitraria tres fuerzas termodinámicas. La única condición que imponemos es definir una fuerza de difusión que se reduzca en el límite no-relativista a su contraparte clásica. Comenzamos transformando la ecuación (3.90) con ayuda de la ecuación de estado para el gas ideal (véase Apéndice J)

$$p = nk_B T \quad (4.2)$$

en la siguiente ecuación integro-lineal para  $\phi_{(i)}$  y  $\phi_{(j)}$ ,

$$\begin{aligned} K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ \gamma^{k_{(i)}} d_{\nu}^{(i)(j)*} + \left[ 1 - \gamma^{k_{(i)}} \frac{k_B T}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right] (\ln n_{(i)})_{,\nu} \right. \\ \left. + \left( 1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma^{k_{(i)}} - G_{(i)}) - \gamma^{k_{(i)}} \frac{k_B T}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right) (\ln T)_{,\nu} \right\} \\ = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Hay que recordar que hay dos ecuaciones con la estructura de la Ec. (4.3), una para cada especie  $(i)$  y  $(j)$ . En el lado izquierdo de (4.3) vemos los términos  $(\ln T)_{,\nu}$ ,  $(\ln n_{(i)})_{,\nu}$  y una “fuerza de difusión”:

$$d_{\nu}^{(i)(j)*} = \frac{n_{(i)} k_B T}{n \tilde{\rho} c^2} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) n_{(i)0,\nu} + \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2 \tilde{\rho} c^2} \left( \frac{1}{z_{(j)}} - \frac{1}{z_{(i)}} \right) p_{,\nu}, \quad (4.4)$$

donde

$$n_{(i)0} \equiv \frac{n_{(i)}}{n}. \quad (4.5)$$

La fuerza de difusión  $d_{\nu}^{(i)(j)*}$  para la especie  $(i)$  no es independiente de la de la especie  $(j)$ , tenemos que  $d_{\nu}^{(i)(j)*} = -d_{\nu}^{(j)(i)*}$ , por lo que simplemente definimos  $d_{\nu}^{(i)(j)*} \equiv d_{\nu}^{(i)*}$ .

Como hemos dicho, la motivación para escribir el arreglo (4.3) es recuperar adecuadamente en el límite no relativista la fuerza de difusión clásica. Para verificar dicho límite, en la ecuación (4.3) hacemos un desarrollo en serie de Taylor alrededor de  $z_{(i)} = 0$  y nos quedamos a orden más bajo. Algunas cantidades de interés son:

$$1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma^{k_{(i)}} - G_{(i)}) \simeq -\frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} + \frac{3}{2} + \dots \quad (4.6)$$

y

$$\gamma^{k_{(i)}} \frac{k_B T}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \rightarrow 1. \quad (4.7)$$

Entonces la ecuación (4.3) tiende a

$$\mathbf{k}_{(i)} \cdot \left\{ \frac{n}{n_{(i)}} \mathbf{d}^{(i)(j)} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) (\ln T)_{,m} \right\} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})], \quad (4.8)$$

donde

$$\mathbf{d}^{(i)(j)} = \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n \rho p} (m_{(j)} - m_{(i)}) p_{,m} + n_{(i)0,m} \quad (4.9)$$

es la fuerza de difusión en el esquema no relativista.

La elección arbitraria que hemos supuesto para las fuerzas termodinámicas, no tiene un respaldo más que el hecho de que se recupera la fuerza de difusión clásica y que se tiene un término “tipo Fourier”

que llevará a que el flujo de calor esté acoplado directamente con el gradiente de temperatura. Sin embargo, el hecho de que recuperemos correctamente el límite no-relativista es una condición necesaria pero no suficiente para que la elección de las fuerzas termodinámicas sea la correcta.

Queremos analizar, si es que existe y bajo qué hipótesis se cumple la congruencia entre la Teoría Cinética y la TIL. Entonces lo que debemos hacer, es verificar si la cuarta hipótesis de la TIL, es decir la hipótesis sobre las relaciones de reciprocidad de Onsager Ec. (2.18) se satisface en esta representación. Para ello procedemos a plantear la solución de la Ec. (4.3).

La Ec. (4.3) es una ecuación integral en  $\phi_{(i)}$ , y ésta a su vez representa una corrección a  $f_{(i)}$ . El término del lado derecho de (4.3) está descrito por las ecuaciones (3.92) y (3.93), de ellas es inmediato que los invariantes colisionales  $\{m_{(i)}, m_{(i)}K_{(i)}^\mu\}$  son solución a la parte homogénea. Entonces una combinación lineal de los invariantes colisionales es la solución de la parte homogénea

$$\phi_{(i)\text{HOMOGENEA}} = \alpha_{(i)} + \beta_{(i)\mu}K_{(i)}^\mu, \quad (4.10)$$

donde  $\alpha_{(i)}$  es un escalar y  $\beta_{(i)\mu}$  un tetra-vector arbitrarios que no dependen de  $K_{(i)}^\mu$ . La solución particular está compuesta por una combinación lineal de  $(\ln T)_{,\nu}$ ,  $(\ln n_{(i)})_{,\nu}$  y  $d_\nu^{(i)}$ . Para que la solución sea escalar, cada parte debe estar contraída con un tensor que en principio es arbitrario, i.e.

$$\phi_{(i)\text{PARTICULAR}} = \mathcal{A}_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} + \mathcal{B}_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} + \mathcal{D}_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)}, \quad (4.11)$$

donde  $\{\mathcal{A}_{(i)}^\nu, \mathcal{B}_{(i)}^\nu, \mathcal{D}_{(i)}^\nu\}$  son vectores arbitrarios de dependen de la velocidad caótica  $K_{(i)}^\nu$  y de las variables de estado<sup>2</sup>. Debido a ciertos teoremas de representación isotrópica [78] se puede escribir

$$\mathcal{A}_{(i)}^\nu = -K_{(i)}^\nu A_{(i)} \quad (4.12)$$

$$\mathcal{B}_{(i)}^\nu = -K_{(i)}^\nu B_{(i)} \quad (4.13)$$

$$\mathcal{D}_{(i)}^\nu = -K_{(i)}^\nu D_{(i)}, \quad (4.14)$$

donde ahora  $\{A_{(i)}, B_{(i)}, D_{(i)}\}$  son funciones escalares que dependerán de la contracción  $K_{(i)}^\nu K_{(i)\nu}$  y aún de las variables de estado. Entonces, la solución más general para la ecuación (4.3) toma la forma

$$\begin{aligned} \phi_{(i)} &= \phi_{(i)\text{PARTICULAR}} + \phi_{(i)\text{HOMOGENEA}} \\ &= -A_{(i)}K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)}K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} - D_{(i)}K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)} + \alpha_{(i)} + \beta_{(i)\nu}K_{(i)}^\nu, \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde  $\beta_{(i)\nu} = (\beta_{(i)m}, \beta_{(i)t})$ . La Ec. (4.15) representa un conjunto de soluciones, para hallar la solución única usamos la información que nos da el hecho de que las variables de estado se evalúan únicamente con la función de distribución de equilibrio local  $f_{(i)}^{(0)}$ , a saber

$$\sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} \left\{ \begin{array}{l} m_{(i)}\gamma_{k_{(i)}}^2 \\ m_{(i)}K_{(i)}^\mu \end{array} \right\} \phi_{(i)} dK_{(i)}^* = 0. \quad (4.16)$$

Es muy importante señalar que  $n_{(i)}$  y  $n_{(j)}$  son dos variables de estado independientes. Esto implica que la suma de ellas en la Ec. (4.17) no es condición subsidiaria, sino las expresiones para cada una de ellas. Por otro lado, la energía interna para la mezcla es variable de estado y no las energías de cada especie<sup>3</sup>. Sin embargo, la condición para la energía interna se puede separar por especie, es decir

$$\epsilon|_{\phi_{(i)}, \phi_{(j)}} = \epsilon_{(i)}|_{\phi_{(i)}} + \epsilon_{(j)}|_{\phi_{(j)}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_{(i)}|_{\phi_{(i)}} = 0 \quad \text{para } (i) \text{ y } (j),$$

<sup>2</sup>Para una discusión detallada de puede consultar el capítulo III del libro Ref. [7] y la Ref. [24]

<sup>3</sup>Esto en una elección. Podemos elegir las energías internas por especie como variables de estado, sin embargo esto resulta innecesario pues en la Ref [51] hemos mostrado que para el caso de un gas ideal no relativista el tiempo en el que se igualan las temperaturas locales es del orden de  $10^{-6}$  segundos. Dicho tiempo no está en la escala hidrodinámica de la evolución del sistema sino en una escala molecular.

pues no puede haber energías internas negativas. Las condiciones subsidiarias entonces se pueden escribir en la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} \gamma_{k_{(i)}}^2 \phi_{(i)} dK_{(i)}^* &= 0 && \text{energía interna de partículas (i)} \\
 \int f_{(j)}^{(0)} m_{(j)} \gamma_{k_{(j)}}^2 \phi_{(j)} dK_{(j)}^* &= 0 && \text{energía interna de partículas (j)} \\
 \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} K_{(i)}^m \phi_{(i)} dK_{(i)}^* &= 0 && \text{ímpetu} \\
 \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} K_{(i)}^t \phi_{(i)} dK_{(i)}^* &= 0 && \text{densidad de partículas (i)} \\
 \int f_{(j)}^{(0)} m_{(j)} K_{(j)}^t \phi_{(j)} dK_{(j)}^* &= 0 && \text{densidad de partículas (j)}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Para ver qué información podemos obtener de estas condiciones, primero sustituyamos la solución (4.15) en la condición para la densidad de partículas, es decir

$$\begin{aligned}
 I_{n_{(i)}} \equiv \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} K_{(i)}^t \left\{ -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} \right. \\
 \left. - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)} + \alpha_{(i)} + \beta_{(i)\nu} K_{(i)}^\nu \right\} dK_{(i)}^* = 0.
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Dado que el intervalo de integración es simétrico  $(-c, c)$  y  $K^t = c\gamma_{k_{(i)}}$  es par en las velocidades, los únicos términos que sobreviven son

$$I_{n_{(i)}} = m_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} \gamma_{k_{(i)}} \left\{ \alpha_{(i)} + \beta_{(i)t} c\gamma_{k_{(i)}} \right\} dK_{(i)}^* = 0. \tag{4.19}$$

Luego, para la condición subsidiaria de la energía interna consideremos

$$\begin{aligned}
 I_{\epsilon_{(i)}} \equiv \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} \gamma_{k_{(i)}}^2 \left\{ -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} \right. \\
 \left. - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)} + \alpha_{(i)} + \beta_{(i)\nu} K_{(i)}^\nu \right\} dK_{(i)}^* = 0
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

donde nuevamente por paridad tenemos

$$I_{\epsilon_{(i)}} = \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} \gamma_{k_{(i)}}^2 (\alpha_{(i)} + \beta_{(i)t} c\gamma_{k_{(i)}}) dK_{(i)}^* = 0. \tag{4.21}$$

Si ahora tomamos

$$\alpha_{(i)} I_{n_{(i)}} + \alpha_{(j)} I_{n_{(j)}} + \beta_{(i)t} I_{\epsilon_{(i)}} + \beta_{(j)t} I_{\epsilon_{(j)}} = 0, \tag{4.22}$$

notamos que se puede completar un trinomio cuadrado perfecto y entonces podemos escribir que

$$\int f_{(i)}^{(0)} \gamma_{k_{(i)}} (\alpha_{(i)} + \beta_{(i)t} c\gamma_{k_{(i)}})^2 dK_{(i)}^* = 0. \tag{4.23}$$

Como el integrando es positivo tenemos que

$$\alpha_{(i)} + \beta_{(i)t} c\gamma_{k_{(i)}} = 0, \tag{4.24}$$

cuya única solución es

$$\alpha_{(i)} = \beta_{(i)t} = 0. \tag{4.25}$$

Por otro lado sustituyamos la solución general (4.15) en la condición para el ímpetu, es decir

$$\begin{aligned}
 I_{U^n} \equiv \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} K_{(i)}^n \left\{ -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} \right. \\
 \left. - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)} + \alpha_{(i)} m_{(i)} + \beta_{(i)\mu} m_{(i)} K_{(i)}^\mu \right\} dK_{(i)}^* = 0,
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

donde nuevamente por paridad, los únicos términos que sobreviven son

$$I_{U^n} \equiv \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} K_{(i)}^n \left[ -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)} + \beta_{(i)\mu} m_{(i)} K_{(i)}^\mu dK_{(i)}^* \right] = 0. \quad (4.27)$$

Aquí podemos apreciar que para cualquier valor de la celeridad,  $\beta_{(i)\mu}$  es una combinación lineal de los tetra-gradientes, entonces se puede incorporar en los coeficientes  $\{A_{(i)}, B_{(i)}, D_{(i)}\}$ . Con la información recopilada, la solución única para la ecuación de Boltzmann linealizada se escribe como

$$\phi_{(i)} = -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu (\ln n_{(i)})_{,\mu} - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu^{(i)}. \quad (4.28)$$

Ahora que conocemos la forma de la solución (4.28) de la ecuación de Boltzmann linealizada (4.3) procedemos a escribir los flujos vectoriales que hemos definido en el capítulo anterior y todos sus coeficientes de transporte. Luego los vamos a agrupar en una "matriz onsageriana" que nos va a permitir visualizar en un forma esquemática cuál es la contribución a los flujos vectoriales debida a cada fuerza termodinámica. Es importante señalar que para los fines de este trabajo no es necesario calcular de forma explícita los coeficientes indeterminados  $(A_{(i)}, B_{(i)}, D_{(i)})$ , la razón se verá clara en el transcurso de este capítulo.

Comenzamos sustituyendo la solución (4.28) en el desarrollo de Chapman-Enskog a primer orden (3.83) y luego en el flujo de masa (3.27), tenemos

$$\frac{J_{(i)\alpha}}{m_{(i)}} = -\frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \left[ \frac{T_{,\alpha}}{T} \right] - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* (\ln n_{(i)})_{,\alpha} - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\alpha^{(i)}. \quad (4.29)$$

Ahora definamos unas cantidades  $L$ 's como los coeficientes integrales que aparecen en la Ec. (4.29). A reserva de que las integrales converjan, se pueden asociar con coeficientes de transporte. Vemos que aparecen multiplicando a cada fuerza termodinámica,

$$L_{dq(i)} \equiv \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de masa debido a } T_{,\alpha} \quad (4.30)$$

$$L_{dn(i)} \equiv \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de masa debido a } n_{,\alpha} \quad (4.31)$$

$$L_{dd(i)} \equiv \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de masa debido a } d_\alpha^{(i)}. \quad (4.32)$$

De igual manera, para el flujo de calor por especie Ec. (3.52) tenemos

$$\begin{aligned} \left( \frac{q_{(i)\alpha}}{kT} \right) &= -\frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \left[ \frac{T_{,\alpha}}{T} \right] \\ &\quad - \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* (\ln n_{(i)})_{,\alpha} \\ &\quad - \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\alpha^{(i)}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

donde definimos

$$L_{qq(i)} \equiv \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de calor debido a } T_{,\alpha} \quad (4.34)$$

$$L_{qn(i)} \equiv \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de calor debido a } n_{,\alpha} \quad (4.35)$$

$$L_{qd(i)} \equiv \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad \text{flujo de calor debido a } d_\alpha^{(i)}, \quad (4.36)$$

respectivamente.

Hasta ahora hemos definido seis coeficientes  $L$ 's asociados a dos fuerzas termodinámicas y tres flujos. Los podemos agrupar esquemáticamente en la siguiente "matriz onsageriana"

$$\begin{pmatrix} \frac{q^{(i)\alpha}}{kT} \\ \frac{j^{(i)\alpha}}{m^{(i)}} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{qq(i)} & L_{qd(i)} & L_{qn(i)} \\ L_{dq(i)} & L_{dd(i)} & L_{dn(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\ln T)_{,\alpha} \\ d_{\alpha}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

La ecuación (4.37) contiene del lado izquierdo flujos que son por especie, del lado derecho tiene coeficientes  $L$ 's que no son los coeficientes de transporte por dos razones. La primera es que están dados por especie así que se debe tomar la suma sobre  $(i)$  y la segunda es que para evaluar las integrales se requiere un potencial intermolecular dado. No obstante, según la cuarta hipótesis de la TIL, los coeficientes  $L_{dq(i)}$  y  $L_{qd(i)}$  que se pueden interpretar como coeficientes cruzados merecen una exploración en la búsqueda de

$$L_{dq(i)} = L_{qd(i)}. \quad (4.38)$$

A continuación expondremos un método [53] basado en las simetrías del término de colisión de la ecuación de Boltzmann (3.12) para revisar si la ecuación (4.38) es válida.

#### 4.1.1. Relaciones de Reciprocidad de Onsager

En esta subsección comenzamos verificando la Ec. (4.38). Para ello vamos a usar un ingenioso método descrito en la Ref. [53]. Primero tomamos la solución propuesta (4.28) y la sustituimos en (4.3). Este proceso nos lleva a tres ecuaciones integrales independientes (una para cada fuerza termodinámica). La difusiva, correspondiente a  $d_{\alpha(i)}$ , es

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k(i)} f_{(i)}^{(0)} = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} D_{(j)} + h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} D_{(i)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} D_{(j)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} D_{(i)} \right] F_{(ij)} \sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* \quad (4.39)$$

La calórica (correspondiente al término  $T_{,\alpha}$ )

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left( 1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) - \gamma_{k(i)} \frac{k_B T}{c^2 \bar{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right) = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} A_{(j)} + h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} A_{(i)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} A_{(j)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} A_{(i)} \right] F_{(ij)} \sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^*, \quad (4.40)$$

y una tercera que corresponde a  $(\ln n)_{,\alpha}$

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left[ 1 - \gamma_{k(i)} \frac{k_B T}{c^2 \bar{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right] = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} B_{(j)} + h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} B_{(i)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} B_{(j)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} B_{(i)} \right] F_{(ij)} \sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^*. \quad (4.41)$$

El procedimiento que haremos a continuación está plenamente basado en la reversibilidad microscópica y es análogo al que se usa para verificar las relaciones de Onsager en el caso de una mezcla binaria inerte clásica [53]. Sabemos que el término de colisiones de la ecuación de Boltzmann relativista (3.8) cumple con la simetría de colisiones inversas dado por la Ec. (3.12), los detalles se pueden revisar las referencias [61, 62]. Usaremos este hecho para explorar la simetría de la Ec. (4.38). Para este propósito multiplicamos la ecuación (4.39) por  $\gamma_{k(i)}^{-1} A_{(i)} K_{(i)\nu}$  y luego integramos en  $dK_{(i)}^*$ , de lo que se obtiene

$$= - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} D_{(j)} + h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} D_{(i)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} D_{(j)} - h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} D_{(i)} \right] \gamma_{k(i)}^{-1} K_{(i)\nu} A_{(i)} F_{(ij)} \sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \equiv \{D, A\}_{(i)}. \quad (4.42)$$

Por otro lado, multiplicamos a la ecuación (4.40) por  $\gamma_{k(i)}^{-1} D_{(i)} K_{(i)\nu}$  e integramos en  $dK_{(i)}^*$  y obtenemos

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{3} \int \gamma_{k(i)}^{-1} D_{(i)} K_{(i)}^2 f_{(i)}^{(0)} \left( 1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) - \gamma_{k(i)} \frac{k_B T}{c^2 \bar{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right) dK_{(i)}^* \\ & = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} A_{(j)}' + h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} A_{(i)}' - h_{\mu}^{\nu} K_{(j)}^{\mu} A_{(j)} \right. \\ & \quad \left. - h_{\mu}^{\nu} K_{(i)}^{\mu} A_{(i)} \right] \gamma_{k(i)}^{-1} D_{(i)} K_{(i)\nu} F_{(ij)} \sigma_{(ij)} d\Omega_{(j)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \\ & \equiv \{A, D\}_{(i)}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

El segundo renglón de las ecuaciones (4.42) y (4.43) tienen la simetría

$$\{A, D\}_{(i)} = \{D, A\}_{(i)},$$

que se puede visualizar haciendo los cambios propios del teorema H, es decir haciendo uso de la Ec. (3.12). El lado izquierdo de la Ec. (4.42) tiene la misma estructura que el coeficiente de transporte  $L_{dq(i)}$  (4.30), mientras que el lado izquierdo de (4.43) no se puede asociar al coeficiente de transporte  $L_{qd(i)}$  (4.36). Tenemos entonces la inequidad

$$L_{dq(i)} \neq L_{qd(i)}, \quad (4.44)$$

y por la estructura lineal tanto de los flujos como la ecuación de Boltzmann (linealizada) y su solución, es evidente que

$$L_{dq} \neq L_{qd}, \quad (4.45)$$

donde  $L_{dq} = L_{dq(i)} + L_{dq(j)}$  y  $L_{qd} = L_{qd(i)} + L_{qd(j)}$ .

Podemos concluir que la elección aparentemente arbitraria de las fuerzas termodinámicas no nos conducirá necesariamente a la validez de las Relaciones de Reciprocidad de Onsager (RRO). Cabe señalar que en la representación aquí expuesta, la llamada matriz onsageriana no es cuadrada (véase Ec. (4.37)), por lo que no es posible buscar su simetría, lo que exploramos en esta sección fué únicamente la relación entre los coeficientes de transporte cruzados  $L_{dq(i)}$  y  $L_{qd(i)}$ . En el desarrollo de esta tesis, creímos necesario ir tomando varias alternativas para la elección de las fuerzas termodinámicas pues hasta donde sabemos no existe una demostración de las RRO en general. La demostración de la hipótesis de reciprocidad sólo se puede hacer en casos particulares. En esta sección hemos visto un contraejemplo muy claro.

En la siguiente sección, abordaremos el reacomodo de la ecuación (3.90) tal y como lo han hecho otros autores como Cercignani y Kremer [26] además de, de Groot, Van Leewen et al [25]. Es una representación distinta, donde aparecen dos fuerzas termodinámicas. Veremos que con un procedimiento análogo al descrito en esta sección sí se puede verificar la simetría de una "matriz onsageriana", que en esa representación es diferente en tamaño (o rango) a la Ec. (4.37). Si bien en esa representación no se requiere de la incorporación de un nuevo flujo, pierde el significado físico habitual de los coeficientes de transporte.

## 4.2. Solución con dos fuerzas termodinámicas: representación $d_{\alpha}^{(i)}$ y $\left[ \frac{T_{,\alpha}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\alpha} \right]$ .

En esta sección analizamos una forma particular de definir las fuerzas termodinámicas como lo han hecho en las Refs [25, 26]. Luego verificaremos si se cumplen las relaciones de Onsager; además cabe mencionar que dicha verificación no se encuentra en las referencias [25, 26].

La Ec. (3.90) puede reescribirse como (véase apéndice K)

$$h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ \left[ d_{\mu}^{(i)} \right] + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] \right\} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})], \quad (4.46)$$

donde

$$d_{\mu}^{(i)} = n_{(j)} \left( \frac{m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}}{\bar{\rho}} \right) \frac{p_{,\mu}}{p} + \frac{n}{n_{(i)}} n_{(i)0,\mu} \quad (4.47)$$

es la fuerza de difusión (nuevamente  $d_\mu^{(i)} = -d_\mu^{(j)} \equiv d_\mu$ ) y

$$nh_E \equiv c^2 \tilde{\rho}. \quad (4.48)$$

Es importante señalar que la fuerza de difusión de la Ec. (4.47) no es equivalente a la definida en la sección anterior (4.4).

Lo interesante en este acomodo es que el lado izquierdo de la ecuación (4.46) implica la consideración de una “fuerza generalizada” que tiene la forma

$$\left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right]. \quad (4.49)$$

En la literatura [26] esta fuerza se ha interpretado como una generalización de la fuerza calórica. La solución  $\phi_{(i)}$  para la Ec. (4.46) por los mismos argumentos de la sección anterior se escribe como

$$\phi_{(i)} = \phi_{(i)\text{PARTICULAR}} + \phi_{(i)\text{HOMOGENEA}}, \quad (4.50)$$

donde  $\phi_{(i)\text{HOMOGENEA}}$  es idéntica a la Ec. (4.10). La estructura de  $\phi_{(i)\text{INHOMOGENEA}}$  tiene la estructura del lado izquierdo de la Ec. (4.46) según la Ref. [7]. Tenemos entonces que el conjunto de soluciones es

$$\phi_{(i)} = -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu + \alpha_{(i)} + \beta_{(i)\alpha} K_{(i)}^\alpha, \quad (4.51)$$

donde hemos usado criterios análogos a aquellos asociados con las ecuaciones (4.12).

Para hallar la solución única, recurrimos nuevamente a las condiciones subsidiarias descritas en las ecuaciones (4.17). Haciendo un análisis análogo al de la sección anterior la solución a la Ec. (4.46) se escribe como

$$\phi_{(i)} = -A_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] - D_{(i)} K_{(i)}^\nu h_\nu^\mu d_\mu, \quad (4.52)$$

que se sustituye en el desarrollo (3.83) y luego en el flujo de masa (3.27). Se obtiene

$$\frac{J_{(i)\mu}}{m_{(i)}} = -\frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\mu, \quad (4.53)$$

donde definimos a los coeficientes  $L$ 's como

$$L_{dq(i)} \equiv \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right], \quad (4.54)$$

$$L_{dd(i)} \equiv \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } d_\mu. \quad (4.55)$$

De la misma manera, para el flujo de calor, Ec. (3.52), tenemos

$$\begin{aligned} \left( \frac{q_{(i)\mu}}{kT} \right) &= -\frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] \\ &\quad - \frac{1}{3} \frac{1}{z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\mu, \end{aligned} \quad (4.56)$$

donde definimos

$$L_{qq(i)} \equiv -\frac{1}{3z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] \quad (4.57)$$

$$L_{qd(i)} \equiv -\frac{1}{3z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } d_\mu. \quad (4.58)$$

Ahora bien, de las Ecs. (4.53) (4.56) escribamos a los flujos en una “matriz onsageriana”

$$\begin{pmatrix} \frac{q^{(i)\mu}}{kT} \\ \frac{j^{(i)\mu}}{m^{(i)}} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{qq^{(i)}} & L_{qd^{(i)}} \\ L_{dq^{(i)}} & L_{dd^{(i)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left[ \frac{T_\mu}{T} - \frac{1}{nh_E} p, \mu \right] \\ d_\mu \end{pmatrix}. \quad (4.59)$$

Lo que debemos notar en la ecuación (4.59) es que la “matriz onsageriana” ya no es de  $3 \times 3$  como en el caso donde la representación es de tres fuerzas termodinámicas. En esta representación no hubo necesidad de recurrir a la definición del flujo de volumen. De hecho, si lo usáramos tendríamos tres flujos y dos fuerzas, por lo que la “matriz onsageriana” no sería cuadrada y no podríamos decir nada acerca de su simetría. Ahora, como en la sección anterior vamos a verificar las Relaciones de Reciprocidad de Onsager.

#### 4.2.1. Relaciones de Reciprocidad de Onsager

En esta subsección veremos si la matriz de  $L$ 's en la ecuación (4.59) es simétrica. El procedimiento es análogo al que usamos en la sección 4.1.1. El primer paso es sustituir la solución (4.52) en la ecuación de Boltzmann linealizada (4.46). Esto genera un sistema de dos ecuaciones independientes, una para cada fuerza termodinámica. Para la parte “difusiva” tenemos

$$h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)'} f_{(j)}^{(0)'} \left[ h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu D_{(j)}' + h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D_{(i)}' - h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu D_{(j)} - h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D_{(i)} \right] F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* \quad (4.60)$$

y para la “generalización calórica”

$$h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu \left( \frac{\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}}{z_{(i)}} \right) = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)'} f_{(j)}^{(0)'} \left[ h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)}' + h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)}' - h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)} - h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)} \right] F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^*. \quad (4.61)$$

Con el objetivo de aprovechar la simetría de los términos de colisión multiplicamos la primer ecuación por  $A_{(i)} K_{(i)\mu}$  e integramos en las velocidades  $dK_{(i)}^*$ . Multiplicamos la segunda ecuación la por  $D_{(i)} K_{(i)\mu}$  e integramos en  $dK_{(i)}^*$ , resultando

$$-\frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} A_{(i)} K_{(i)}^2 dK_{(i)}^* = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)'} f_{(j)}^{(0)'} K_{(i)\mu} \left[ h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu D_{(j)}' + h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D_{(i)}' \right] \quad (4.62)$$

$$- h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu D_{(j)} - h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D_{(i)} \quad (4.63)$$

$$\times A_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^*$$

$$\equiv \{D, A\}_{(i)}$$

y

$$-\frac{1}{3z_{(i)}} \int f_{(i)}^{(0)} D_{(i)} K_{(i)}^2 (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) dK_{(i)}^* = - \sum_{(j)} \int f_{(i)}^{(0)'} f_{(j)}^{(0)'} K_{(i)\mu} \left[ h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)}' \right] \quad (4.64)$$

$$+ h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)}' - h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)} - h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)} \quad (4.65)$$

$$\times D_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \quad (4.65)$$

$$\equiv \{A, D\}_{(i)}.$$

Notemos que la integral del lado izquierdo de la Ec. (4.62) es la misma que la que define el coeficiente  $L_{dq^{(i)}}$  (4.54). Por otra parte, la integral del lado izquierdo de la Ec. (4.64) es la misma que la que tiene el coeficiente  $L_{qd^{(i)}}$  (4.58). Al analizar el lado derecho de las ecuaciones (4.62) y (4.64) donde hemos

definido los operadores  $\{D, A\}_{(i)}$  y  $\{A, D\}_{(i)}$ , teniendo cuidado con los pasos correspondientes del teorema H (nuevamente la simetría (3.12)) y la invariancia de las cantidades allí involucradas, se puede deducir que

$$\{D, A\}_{(i)} = \{A, D\}_{(i)}, \quad (4.66)$$

o equivalentemente por las definiciones (4.54) y (4.58)

$$L_{dq(i)} = L_{qd(i)}. \quad (4.67)$$

Aquí nuevamente podemos notar que si tomamos la suma, i.e.  $L_{dq} = L_{dq(i)} + L_{dq(j)}$  y  $L_{qd} = L_{qd(i)} + L_{qd(j)}$ , tenemos

$$L_{dq} = L_{qd}. \quad (4.68)$$

En esta representación, con dos fuerzas termodinámicas, queda claro que se satisfacen las Relaciones de Reciprocidad de Onsager. Es interesante el hecho de que en la literatura asociada con esta representación [25, 26], no se verifica la Ec. (4.68). Por otra parte es importante señalar que en esta representación se tienen problemas con la definición de los coeficientes de transporte.

Lo primero que podemos notar en la representación de dos fuerzas termodinámicas [25, 26] que estamos analizando, es que la fuerza “calórica” que correspondería a la ley de Fourier<sup>4</sup> (4.49) contiene un término  $\sim \frac{1}{nh_E} p_{,\mu}$ . Si bien en el límite no relativista éste tiende a cero, en el caso relativista NO nos permite decir que  $L_{qq} = L_{qq(i)} + L_{qq(j)}$  es la conductividad térmica. La conductividad térmica nos dice cómo es el flujo de calor debido a un gradiente de temperatura. Aquí tenemos un coeficiente de transporte que no tiene la forma canónica requerida por la tercer hipótesis de la TIL (Véase Ecs. (2.15) y (2.16)). Entonces esta representación no puede ser completamente compatible con la TIL.

En la literatura, particularmente el trabajo [25]<sup>5</sup> no se aborda de forma directa este problema sino sólo se menciona que en un caso de equilibrio mecánico se puede hacer  $p_{,\mu} = 0$ . La crítica en tal caso, por la hipótesis de equilibrio local es que tendríamos un gradiente de temperatura anti-paralelo al gradiente de densidad  $nT_{,\mu} = -Tn_{,\mu}$ . Esto representa un condición muy particular en el sistema.

Otro aspecto es que en la referencia [26]<sup>6</sup>, para el caso de un fluido simple transforman el término  $\nabla p$  de la ecuación constitutiva para el calor en uno que contiene la aceleración  $\dot{U}^\mu$  con ayuda de la ecuación de Euler. Este proceso recupera la ecuación de Eckart [12], sin embargo a orden uno en los gradientes según el método de Chapman-Enskog el paso no está justificado pues  $\dot{U}^\mu$  no es una fuerza termodinámica.

En la siguiente sección daremos un enfoque diferente, con la inclusión del flujo de volumen.

### 4.3. Solución con tres fuerzas termodinámicas: representación $d_\alpha$ , $\frac{T_{,\alpha}}{T}$ y $V_{(i)\alpha}$ .

En esta sección se encuentra la parte troncal de la tesis, es decir la exploración de la posibilidad de una tercera fuerza termodinámica que sea compatible con la TIL. En la sección 4.1 se mostró que una elección arbitraria no satisface las relaciones de reciprocidad de Onsager. Por otro lado en la sección 4.2, con una representación de dos fuerzas queda incompleto el significado de los coeficientes de transporte a pesar de que sí se satisfacen las Relaciones de Reciprocidad de Onsager.

La motivación es mantener los gradientes de temperatura y presión como fuerzas independientes, de tal manera que obtengamos una ecuación constitutiva tipo Fourier asociada exclusivamente a un gradiente de temperatura. Eso implicará que el flujo de calor debido a la presencia de un gradiente de presiones es un efecto cruzado. Veremos también como se relaciona esta nueva representación en el caso límite de una sola componente.

<sup>4</sup>La ley de Fourier  $\vec{q} = -\kappa \nabla T$ .

<sup>5</sup>Véase capítulo IV, sección I, subsección c.

<sup>6</sup>Página 109

Partimos reagrupando la ecuación de Boltzmann linealizada (3.90) de la siguiente manera (Véase apéndice L)

$$f_{(i)}^{(0)} h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \left\{ \left[ d_{\mu}^{(i)} \right] + \left( \frac{\gamma^{k(i)} - G^{(i)}}{z^{(i)}} \right) \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} \right] - (\gamma^{k(i)} - G^{(i)}) \left[ \frac{n^{(i)} m^{(i)} p_{,\mu}}{\bar{\rho} p^{(i)}} \right] \right\} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})], \quad (4.69)$$

donde  $d_{\mu}^{(i)}$  es la fuerza de difusión que es la misma definida en la ecuación (4.47). Aquí las fuerzas termodinámicas que consideraremos son

$$d_{\mu}^{(i)}, \quad \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} \right], \quad \text{y} \quad V_{(i)\mu} \equiv \left[ \frac{n^{(i)} m^{(i)} p_{,\mu}}{\bar{\rho} p^{(i)}} \right]. \quad (4.70)$$

La “nueva fuerza”  $V_{(i)\mu}$  no es independiente de  $V_{(j)\mu}$ , pues

$$V_{(i)\mu} = \frac{m^{(i)}}{m^{(j)}} V_{(j)\mu} \equiv V_{\mu}, \quad (4.71)$$

por lo que nos referiremos a ella simplemente como  $V_{\mu}$ .

La solución a la ecuación (4.69) se construye nuevamente como en la sección 4.1 de la forma

$$\phi_{(i)} = \phi_{(i)\text{PARTICULAR}} + \phi_{(i)\text{HOMOGENEA}}. \quad (4.72)$$

El desarrollo para hallar la solución única para (4.69) es análogo al de las secciones anteriores, hay que incluir la información de las condiciones subsidiarias, Ec. (4.17). Omitiendo pasos, tenemos

$$\phi_{(i)} = -A_{(i)} K_{(i)}^{\nu} h_{\nu}^{\mu} (\ln T)_{,\mu} - B_{(i)} K_{(i)}^{\nu} h_{\nu}^{\mu} V_{\mu} - D_{(i)} K_{(i)}^{\nu} h_{\nu}^{\mu} d_{\mu}, \quad (4.73)$$

donde los coeficientes  $\{A_{(i)}, B_{(i)}, D_{(i)}\}$  están indeterminados pero dependen de las variables termodinámicas y de la magnitud de la velocidad caótica.

Siguiendo la metodología de los casos anteriores escribamos el flujo de masa, sustituyamos la Ec. (4.73) en (3.64) y ésta a su vez en (3.27), resultando

$$\begin{aligned} \frac{J_{(i)}^{\mu}}{m^{(i)}} &= -\frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} A_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{T_{,\mu}}{T} \\ &\quad - \frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} B_{(i)} dK_{(i)}^* V^{\mu} \\ &\quad - \frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} D_{(i)} dK_{(i)}^* d^{\mu}, \end{aligned} \quad (4.74)$$

que también se puede escribir como

$$\frac{J_{(i)}^{\mu}}{m^{(i)}} = -L_{dq(i)} \frac{T_{,\mu}}{T} - L_{dV(i)} V^{\mu} - L_{dd(i)} d^{\mu}, \quad (4.75)$$

donde estamos definiendo a los coeficientes  $L$ 's como

$$L_{dq(i)} = \frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} A_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } T_{,\mu} \quad (4.76)$$

$$L_{dV(i)} = \frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } V^{\mu} \quad (4.77)$$

$$L_{dd(i)} = \frac{1}{3} h_{\beta}^{\alpha} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)\alpha} D_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } d^{\mu}. \quad (4.78)$$

Para el flujo de calor sustituimos (4.73) en (3.52) y resulta

$$\begin{aligned} \frac{q_{(i)}^\alpha}{k_B T} &= -\frac{1}{3} h_\beta^\alpha h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\beta K_{(i)}^\nu A_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{T_{,\mu}}{T} \\ &\quad -\frac{1}{3} h_\beta^\alpha h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\beta K_{(i)}^\nu B_{(i)} dK_{(i)}^* V_\mu \\ &\quad -\frac{1}{3} h_\beta^\alpha h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\beta K_{(i)}^\nu D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\mu. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Ésta última ecuación se puede escribir como

$$\frac{q_{(i)}^\mu}{k_B T} = -L_{qq(i)} \frac{T_{,\mu}}{T} - L_{qV(i)} V^\mu - L_{qd(i)} d^\mu, \quad (4.80)$$

al escribir las expresiones en el marco comóvil para  $h_\beta^\alpha$ . Entonces los coeficientes  $L$ 's que aparecen en la ecuación (4.80) escriben como

$$L_{qq(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } T_{,\mu} \quad (4.81)$$

$$L_{qV(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } V^\mu \quad (4.82)$$

$$L_{dq(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } d^\mu. \quad (4.83)$$

Vamos ahora a suponer que existe un flujo de volumen descrito por la ecuación (3.65)<sup>7</sup>. Al sustituir la solución  $\phi_{(i)}$  de la misma forma que para los flujos anteriores resulta que

$$\begin{aligned} J_{VOL(i)}^\alpha &= -\frac{1}{3} h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\alpha K_{(i)}^\nu A_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{T_{,\mu}}{T} \\ &\quad -\frac{1}{3} h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\alpha K_{(i)}^\nu B_{(i)} dK_{(i)}^* V_\mu \\ &\quad -\frac{1}{3} h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^\alpha K_{(i)}^\nu D_{(i)} dK_{(i)}^* d_\mu. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Nuevamente, al evaluar (4.84) en el marco comóvil se tiene

$$J_{VOL(i)}^\mu = -L_{Vq(i)} \frac{T_{,\mu}}{T} - L_{VV(i)} V^\mu - L_{Vd(i)} d^\mu, \quad (4.85)$$

de donde definimos

$$L_{Vq(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de volumen debido a } T_{,\mu} \quad (4.86)$$

$$L_{VV(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de volumen debido a } V^\mu \quad (4.87)$$

$$L_{Vd(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de volumen debido a } d^\mu. \quad (4.88)$$

Hay que señalar que la estructura integral del flujo de volumen Ec. (4.84) es la misma que aquella del flujo de calor Ec. (4.33). Pero hay dos diferencias significativas. La primera es que las unidades del flujo de volumen son únicamente “de flujo”  $[1/(\text{área}^2 \text{ tiempo})]$ . La segunda es que hay una constante  $\frac{1}{z_{(i)}}$  que

<sup>7</sup>Esta suposición la hacemos pues como hicimos notar en la sección 4.1, al considerar dos flujos y tres fuerzas tendríamos una matriz onsageriana de tamaño  $2 \times 3$ , entonces no tendría sentido buscar su simetría. Al considerar una tercer fuerza la matriz onsageriana se vuelve de tamaño  $3 \times 3$ .

hace una diferencia fundamental entre los dos flujos ya que en el límite no relativista el coeficiente del flujo de volumen tiende a cero

$$(\gamma_{k(i)} - G(i)) \rightarrow 0, \quad (4.89)$$

mientras que el coeficiente del flujo de calor tiende a

$$-\frac{1}{z(i)} (\gamma_{k(i)} - G(i)) \rightarrow \frac{m(i)k(i)^2}{2k_B T} - \frac{5}{2}. \quad (4.90)$$

Ahora reescribimos a la Ecs. (4.75), (4.80) y (4.85) en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} \frac{q(i)}{k_B T} \\ \frac{J(i)}{m(i)} \\ J_{VOL}^\mu(i) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{qq(i)} & L_{qd(i)} & L_{qV(i)} \\ L_{dq(i)} & L_{dd(i)} & L_{dV(i)} \\ L_{Vq(i)} & L_{Vd(i)} & L_{VV(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{T^\mu}{T} \\ d(i) \\ V^\mu(i) \end{pmatrix}. \quad (4.91)$$

La ecuación (4.91) está escrita por especie, pero al tomar la suma se genera otra matriz que contiene a los coeficientes de transporte, por ejemplo  $L_{qq} = L_{qq(i)} + L_{qq(j)}$  representa la conductividad térmica que está asociada con la ecuación de Fourier. El coeficiente  $L_{qd} = L_{qd(i)} + L_{qd(j)}$  obedece a un efecto de difusión térmica o efecto Dufour. Los coeficientes  $L_{dq} = L_{dq(i)} + L_{dq(j)}$  y  $L_{dd} = L_{dd(i)} + L_{dd(j)}$  son los efectos de termodifusión (Soret) y difusión (Fick) respectivamente. Es muy importante señalar que hay cinco coeficientes adicionales en la Ec. (4.91) cuyo significado físico es terreno inexplorado. Esos cinco coeficientes así como el flujo de volumen son una novedad en la teoría cinética relativista.

Dada la estructura de las integrales, demostrar que la matriz de coeficientes de transporte es simétrica implica el mismo procedimiento que el que hemos usado anteriormente, veámoslo a continuación.

### 4.3.1. Relaciones de Reciprocidad Onsager

De la matriz onsageriana escrita en la Ec. (4.91), las ecuaciones que se deben satisfacer son

$$L_{dq(i)} = L_{qd(i)} \quad (4.92)$$

$$L_{Vq(i)} = L_{qV(i)} \quad (4.93)$$

$$L_{Vd(i)} = L_{dV(i)}. \quad (4.94)$$

El método es análogo al descrito en las secciones anteriores. Comenzamos sustituyendo la solución (4.73) en la ecuación de Boltzmann linealizada (4.69), se generan tres ecuaciones independientes, una para cada fuerza termodinámica y por lo tanto para cada coeficiente indeterminado  $A(i)$ ,  $B(i)$  y  $D(i)$ . Tenemos

$$f_{(i)}^{(0)} h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu \frac{1}{z(i)} (\gamma_{k(i)} - G(i)) = \left[ C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A(i) \right) + C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A(i), h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A(j) \right) \right], \quad (4.95)$$

para  $A(i)$ , asociada con el gradiente de temperaturas. La ecuación relacionada con el flujo de volumen  $V^\mu$  es la correspondiente a  $B(i)$  esto es

$$f_{(i)}^{(0)} h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu (\gamma_{k(i)} - G(i)) = \left[ C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu B(i) \right) + C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu B(i), h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu B(j) \right) \right]. \quad (4.96)$$

Y por último la ecuación que proviene de la difusión para el coeficiente  $D(i)$ ,

$$f_{(i)}^{(0)} h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu = \left[ C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D(i) \right) + C \left( h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D(i), h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu D(j) \right) \right]. \quad (4.97)$$

Ahora, si multiplicamos la Ec. (4.95) por  $h_\beta^\alpha K_{(i)}^\beta D(i)$  e integramos en  $dK_{(i)}^*$ , resulta que,

$$\begin{aligned} & h_\beta^\alpha h_\nu^\mu \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^\nu K_{(i)}^\beta \frac{1}{z(i)} (\gamma_{k(i)} - G(i)) D(i) dK_{(i)}^* \\ &= - \sum_j \int \cdots \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)} + h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)} - h_\nu^\mu K_{(j)}^\nu A_{(j)} - h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu A_{(i)} \right] \\ & \quad \times h_\beta^\alpha K_{(i)}^\beta D(i) F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \\ & \quad \equiv \{A, D\}_{(i)}. \end{aligned} \quad (4.98)$$

Luego multiplicamos la Ec. (4.97) por  $K_{(i)\mu}A_{(i)}$  e integramos en  $dK_{(i)}^*$ , para obtener que,

$$\begin{aligned}
 & h_{\nu}^{\mu} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\nu} K_{(i)\mu} A_{(i)} dK_{(i)}^* \\
 = & - \sum_j \int \cdots \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} D_{(j)} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} D_{(i)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} D_{(j)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} D_{(i)} \right] \\
 & \times K_{(i)\mu} A_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \\
 & \equiv \{D, A\}_{(i)}.
 \end{aligned} \tag{4.99}$$

Por los mismos argumentos de simetría del teorema H, que ya hemos mencionado en las secciones anteriores, tenemos que

$$\{A, D\}_{(i)} = \{D, A\}_{(i)}. \tag{4.100}$$

Ahora hay que notar que el lado izquierdo de la Ec. (4.98) es precisamente la definición del coeficiente  $L_{qd(i)}$  definido en la Ec. (4.80). Por otra parte, el lado izquierdo de la Ec. (4.99) es el coeficiente  $L_{dq(i)}$  definido en la Ec. (4.75). Esto justifica la validez de la ecuación (4.92).

Por otro lado, para verificar la Ec. (4.93) multipliquemos las Ecs. (4.95) y (4.96) por  $h_{\beta}^{\alpha} K_{(i)}^{\beta} B_{(i)}$  y  $K_{(i)}^{\alpha} A_{(i)}$  respectivamente, luego integramos en las velocidades  $dK_{(i)}^*$ . De dicho procedimiento obtenemos

$$\begin{aligned}
 & h_{\beta}^{\alpha} h_{\nu}^{\mu} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\beta} K_{(i)}^{\nu} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) B_{(i)} dK_{(i)}^* \\
 = & - \sum_j \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} A_{(j)} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} A_{(i)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} A_{(j)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} A_{(i)} \right] \\
 & \times h_{\beta}^{\alpha} K_{(i)}^{\beta} B_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} d^3 K_{(j)}^* d^3 K_{(i)}^*, \\
 & \equiv \{A, B\}_{(i)}
 \end{aligned} \tag{4.101}$$

y

$$\begin{aligned}
 & h_{\nu}^{\mu} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\nu} K_{(i)}^{\alpha} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) A_{(i)} dK_{(i)}^* \\
 = & - \sum_j \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} B_{(j)} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} B_{(i)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} B_{(j)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} B_{(i)} \right] \\
 & \times K_{(i)}^{\alpha} A_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} d^3 K_{(j)}^* d^3 K_{(i)}^*, \\
 & \equiv \{B, A\}_{(i)},
 \end{aligned} \tag{4.102}$$

donde por los mismos argumentos conducentes a la validez de la Ec. (4.100) tenemos que

$$\{A, B\}_{(i)} = \{B, A\}_{(i)}. \tag{4.103}$$

Aquí nuevamente hay que identificar al lado izquierdo de la Ec. (4.101) con la definición de  $L_{qV(i)}$  (Ec. (4.80)) y también al lado izquierdo de (4.102) con la definición de  $L_{Vq(i)}$  Ec. (4.85). Entonces la Ec. (4.93) es válida.

Por último, para la igualdad (4.94) multiplicamos las Ecs. (4.96) y (4.97) por  $K_{(i)}^{\alpha} D_{(i)}$  y  $K_{(i)\mu} B_{(i)}$  respectivamente, e integramos en  $dK_{(i)}^*$ , de lo que resulta

$$\begin{aligned}
 & h_{\nu}^{\mu} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\alpha} K_{(i)}^{\nu} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) D_{(i)} dK_{(i)}^* \\
 = & - \sum_j \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} B_{(j)} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} B_{(i)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} B_{(j)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} B_{(i)} \right] \\
 & \times K_{(i)}^{\alpha} D_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^* \\
 & \equiv \{B, D\}_{(i)}
 \end{aligned} \tag{4.104}$$

y

$$\begin{aligned}
 & h_{\nu}^{\mu} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\nu} K_{(i)\mu} B_{(i)} dK_{(i)}^* \\
 = & - \sum_j \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} D_{(j)} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} D_{(i)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(j)}^{\nu} D_{(j)} - h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} D_{(i)} \right] \\
 & \times K_{(i)\mu} B_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ij)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^*, \\
 & \equiv \{D, B\}_{(i)},
 \end{aligned} \tag{4.105}$$

donde nuevamente por los argumentos antes expuestos

$$\{B, D\}_{(i)} = \{D, B\}_{(i)}. \tag{4.106}$$

Finalmente identificamos al lado izquierdo de la Ec. (4.104) con la definición de  $L_{Vd(i)}$  (Ec. (4.85)) y luego al lado izquierdo de (4.105) con la definición de  $L_{dV(i)}$  Ec. (4.75). Esto valida la Ec. (4.94).

Vale la pena mencionar que el hecho de que efectivamente la matriz de las  $L$ 's sea simétrica obedece en el fondo al principio de reversibilidad microscópica. La simetría de dicha matriz es el último resquicio de la reversibilidad microscópica. Es la huella macroscópica del hecho de que las ecuaciones de movimiento de las partículas sean reversibles.

#### 4.4. ¿El potencial químico se asocia con una fuerza termodinámica?

Es esta sección demostraremos que el potencial químico no se debe asociar con una fuerza termodinámica de acuerdo con la Termodinámica Irreversible Lineal. Si bien esto ya se ha demostrado en el caso clásico [53] y pudiera parecer innecesario en el caso relativista, vale la pena subrayarlo. Ya hemos mencionado que la elección de las fuerzas termodinámicas no puede ser arbitraria, y aquí daremos cuenta con otro contraejemplo.

Comencemos recordando que el potencial químico para un gas ideal está dado por

$$\mu_{(i)} = \frac{k_B T}{m_{(i)}} \left( \ln n_{(i)} - \frac{3}{2} \ln \alpha(T) \right), \quad (4.107)$$

donde  $\alpha(T)$  es una función relacionada con la función de distribución de Jüttner que es irrelevante para el cálculo que nos ocupa. Por consiguiente,

$$\left( \mu_{(i),\alpha} \right)_T = z_{(i)} c^2 \frac{n_{(i),\alpha}}{n_{(i)}}, \quad (4.108)$$

donde  $\left( \mu_{(i),\alpha} \right)_T$  es el gradiente del potencial químico para la especie  $(i)$  a temperatura constante. Entonces la ecuación (4.47) se puede reescribir con ayuda de la ecuación del gas ideal  $p = nk_B T$  como

$$d^\mu = \frac{n_{(j)}}{\tilde{\rho}} \left( m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)} \right) \frac{T^{\cdot\mu}}{T} + \frac{n_{(j)}}{\tilde{\rho}} \left( m_{(j)} G_{(j)} \frac{n_{(i)}^{\cdot\mu}}{n_{(i)}} - m_{(i)} G_{(i)} \frac{n_{(j)}^{\cdot\mu}}{n_{(j)}} \right). \quad (4.109)$$

Ahora sustituimos la Ec. (4.108) en (4.109), e introducimos lo que resulta para  $d^\mu$  en la ecuación para el flujo de calor (4.79), de lo que se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{q_{(i)}^{\alpha*}}{k_B T} &= -\frac{1}{3} \int \frac{f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)})}{z_{(i)}} K_{(i)}^2 \left( A_{(i)} + D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\tilde{\rho}} \left( m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)} \right) \right) dK_{(i)}^* \frac{T^{\cdot\alpha}}{T} \\ &\quad - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* V^\alpha \\ &\quad - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} \left( \mu_{(i)}^{\cdot\alpha} \right)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} \left( \mu_{(j)}^{\cdot\alpha} \right)_T \right), \end{aligned} \quad (4.110)$$

que se puede reescribir como

$$\frac{q_{(i)}^{\alpha*}}{k_B T} = -L_{qq(i)}^* \left[ \frac{T^{\cdot\alpha}}{T} \right] - L_{qV(i)}^* V^\alpha - L_{q\mu(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} \left( \mu_{(i)}^{\cdot\alpha} \right)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} \left( \mu_{(j)}^{\cdot\alpha} \right)_T \right). \quad (4.111)$$

En la Ec. (4.111) hemos definido a los coeficientes  $L$ 's como

$$L_{qq(i)}^* = \frac{1}{3} \int \frac{f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)})}{z_{(i)}} K_{(i)}^2 \left\{ A_{(i)} + D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\bar{\rho}} (m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}) \right\} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } T, \alpha \quad (4.112)$$

$$L_{qV(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de calor debido a } V^\alpha \quad (4.113)$$

$$L_{q\mu(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \quad \text{flujo de calor debido a } \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right). \quad (4.114)$$

De manera análoga transformamos el flujo de volumen (4.84) en,

$$J_{VOL(i)}^\alpha = -\frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 \left( A_{(i)} + D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\bar{\rho}} (m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}) \right) dK_{(i)}^* \frac{T, \alpha}{T} - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* V^\alpha - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right), \quad (4.115)$$

que reescribimos como

$$J_{VOL(i)}^\alpha = -L_{Vq(i)}^* \frac{T, \alpha}{T} - L_{VV(i)}^* V^\alpha - L_{V\mu(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right), \quad (4.116)$$

donde definimos

$$L_{Vq(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 \left\{ A_{(i)} + D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\bar{\rho}} (m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}) \right\} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de volumen debido a } T, \alpha \quad (4.117)$$

$$L_{VV(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de volumen debido a } V^\alpha \quad (4.118)$$

$$L_{V\mu(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \quad \text{flujo de volumen debido a } \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right). \quad (4.119)$$

Por último, el flujo de masa queda como

$$\frac{J_{(i)}^\alpha}{m_{(i)}} = -\frac{1}{3} \int \left( f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} + f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 K_{n(i)} D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\bar{\rho}} (m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}) \right) dK_{(i)}^* \frac{T, \alpha}{T} - \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* V^\alpha \quad (4.120)$$

$$- \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right), \quad (4.121)$$

ó

$$\frac{J_{(i)}^\alpha}{m_{(i)}} = -L_{dq(i)}^* \frac{T, \alpha}{T} - L_{dV(i)}^* V^\alpha - L_{d\mu(i)}^* \frac{1}{nh_E} \left( \frac{\tilde{\rho}_{(j)}}{z_{(i)}} (\mu_{(i)}^\alpha)_T - \frac{n_{(j)} \tilde{\rho}_{(i)}}{n_{(i)} z_{(j)}} (\mu_{(j)}^\alpha)_T \right), \quad (4.122)$$

donde quedan definidos

$$L_{dq(i)}^* = \frac{1}{3} \int \left\{ f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 A_{(i)} + f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^n K_{n(i)} D_{(i)} \frac{n_{(j)}}{\bar{\rho}} \right. \quad (4.123)$$

$$\left. \times (m_{(j)} G_{(j)} - m_{(i)} G_{(i)}) \right\} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } T_{,\alpha} \quad (4.124)$$

$$L_{dV(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 B_{(i)} dK_{(i)}^* \quad \text{flujo de masa debido a } V^\alpha \quad (4.125)$$

$$L_{d\mu(i)}^* = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^2 D_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{1}{nh_E} \quad \text{flujo de masa debido a } d^\alpha. \quad (4.126)$$

Si ahora hacemos el procedimiento descrito en las secciones anteriores, de forma directa notaremos que

$$L_{dq}^* \neq L_{q\mu}^*, \quad (4.127)$$

y lo mismo ocurre con los demás coeficientes. Queda entonces muy claro algo que se intuía desde el principio, si en el caso clásico el potencial químico no es una fuerza termodinámica aceptable en términos de la TIL [53], no tiene por que serlo en el caso relativista.

## 4.5. Observaciones

En este capítulo hemos integrado una nueva fuerza termodinámica  $V_\mu$  reagrupando la ecuación de Boltzmann linealizada, lo que conduce a que tres ecuaciones constitutivas para los flujos vectoriales de masa, energía y volumen. En la sección 3.2 definimos el flujo de volumen como uno cuya naturaleza es estrictamente relativista. Hay que subrayar que aparece únicamente en casos relativistas debido a no invariancias de cantidades microscópicas en el sistema. El cambio en el volumen Ec. (3.62) tiende a cero en el caso no-relativista.

Para aclarar un poco el significado de esta nueva idea, tomemos el límite de mezcla binaria a fluido simple. Esto es fácil si suponemos que las masas de las especies son iguales  $m_{(i)} = m_{(j)} \equiv m$ , además  $n_{(i)} = n_{(j)} \equiv n$ . De la definición de flujo de volumen (Ec. (3.65)), tomándola para una especie ( $J_{VOL(i)}^\mu \rightarrow J_{VOL}^\mu$ ) tenemos para un fluido simple ideal

$$J_{VOL}^\mu = \int \gamma_k K^\mu f dK^*. \quad (4.128)$$

El lado derecho de la Ec. (4.128) es un múltiplo del flujo de calor para un fluido simple ideal<sup>8</sup>, tenemos que

$$J_{VOL}^\mu = \frac{1}{mc^2} q^\mu. \quad (4.130)$$

Por lo tanto, lo que en la mezcla binaria hemos definido como el flujo de volumen, en el límite de una especie es un múltiplo del flujo de calor.

Como hemos mencionado desde la introducción de esta tesis, así como en este capítulo, la incorporación del flujo de volumen permite definir con claridad la conductividad térmica. Ésta es una medida de cómo se transporta el calor en el gas dado un gradiente de temperatura, y esto se ve muy claro en la ecuación (4.81).

Otro punto importante que vale la pena mencionar es que en la Teoría Cinética Relativista aparece de manera natural un gradiente en la densidad  $n_{,\alpha}$  para el caso de un fluido simple [31, 30], dicho efecto es

<sup>8</sup>Consulte por ejemplo, la ecuación (10)

$$q^v = mc^2 \int K^\nu \gamma f dK^* \quad (4.129)$$

del trabajo *Heat conduction in relativistic neutral gases revisited* de A. L. García-Perciante y A. R. Méndez publicado en GENERAL RELATIVITY AND GRAVITATION Volume 43, Number 8, 2257-2275.

totalmente ajeno al caso clásico. En este caso relativista (mezcla binaria) se recupera apropiadamente la fuerza de difusión clásica haciendo el caso límite  $m_{(1)} = m_{(2)} = m$ . Este resultado refuerza el que en el caso de una sola componente,  $n_{,\alpha}$  es estrictamente relativista. El problema que subsiste es como incorporarlo desde un enfoque fenomenológico.

Por último, hay un punto adicional a considerar para que el flujo  $J_V^\alpha$  sea propiamente un flujo termodinámico según los cánones de la Termodinámica Irreversible Lineal. Esto es en relación con la segunda hipótesis de la TIL, que dice que la “producción de entropía” debe ser una forma bilineal en flujos y fuerzas termodinámicas. Esta discusión se aborda en el siguiente capítulo.

## Capítulo 5

# Producción de Entropía

Antes de comenzar con el análisis de este capítulo, tal vez sea preciso mencionar que el término “producción de entropía” ha sido algo desafortunado pues, a juicio del autor de esta tesis, el nombre se le dio porque aparece como un término de producción (matemáticamente hablando) en la ecuación de balance para la densidad de entropía local, esto es,

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \sigma, \quad (5.1)$$

donde  $s$  es la entropía local,  $\vec{J}_s$  un flujo de entropía y  $\sigma$  la “producción de entropía”. La ecuación (5.1) es una ecuación de balance cuyo “término de producción” es  $\sigma$ , sin embargo esto no quiere decir que haya una producción de entropía como variable termodinámica. La entropía se define para sistemas en equilibrio a través de la segunda ley de la termodinámica como un índice de restricción, esto es, si un proceso puede ocurrir o no; para gases fuera de equilibrio podemos definir una cantidad  $s$  relacionada con la anterior gracias a la hipótesis de equilibrio local. Dicha hipótesis nos permite definir las variables termodinámicas como variables de campo y por lo tanto a la entropía local a través de su dependencia con ellas. El término  $\sigma$  de la ecuación (5.1) está más bien asociado con el calor no compensado de Clausius. Para conocer más sobre el tema se puede consultar el artículo de revisión citado en la referencia [44].

El objetivo de esta tesis es explorar la compatibilidad entre la Teoría Cinética Relativista (TCR) para mezclas binarias inertes y la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). Para finalizar con este estudio hace falta obtener, a partir de la ecuación de Boltzmann, una forma canónica para la producción de entropía a primer orden en los gradientes consistente con la segunda hipótesis de la TIL.

En este último capítulo, demostramos a través de la TCR que la “producción de entropía” asociada a una mezcla binaria inerte relativista obedece la segunda hipótesis de la TIL, (véase sección 2.1). El objetivo particular en este capítulo es escribir una ecuación de balance para la entropía local, que sea análoga a aquella que en el caso no-relativista tiene la forma dada por la Ec. (5.1). Según la segunda hipótesis de la TIL, se establece que  $\sigma \geq 0$ , y tiene la forma canónica bilineal del tipo

$$\sigma = \sum_i J_i \odot X_i, \quad (5.2)$$

donde  $J_i$  es un flujo del mismo rango tensorial que su correspondiente fuerza  $X_i$  y  $\odot$  es la operación tal que lleve a un escalar. La forma de la ecuación (5.2) permite definir a qué fuerza le corresponde un flujo directo en alguna representación elegida. Esto también define cuales son los efectos cruzados correspondientes a cada flujo.

De la literatura [25, 26] sabemos que se puede construir una ecuación de balance para un tetra-flujo  $S^\mu$  a partir de la ecuación de Boltzmann. Sea

$$S^\mu \equiv -k_B \sum_{(i)} \int v_{(i)}^\mu f_{(i)} (\ln f_{(i)} - 1) dv_{(i)}^* \quad (5.3)$$

el tetra-flujo de entropía. Entonces

$$S_{;\mu}^\mu = \sigma, \quad (5.4)$$

donde

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int J(f_{(i)}f_{(j)}) \ln f_{(i)} dv_{(i)}^* \quad (5.5)$$

y  $J(f_{(i)}f_{(j)})$  está definido en la ecuación (3.8).

Es muy importante subrayar que el identificar  $S^4$  con la entropía local,  $S^m$  con el flujo de entropía y  $\sigma$  con el calor no compensado de Clausius no se puede hacer hasta que  $f_{(i)}$  esté determinada en términos de variables termodinámicas. Mientras  $f_{(i)}$  sea desconocida, a ninguna de las cantidades anteriores se le puede asociar una variable termodinámica.

Ahora analicemos la Ec. (5.5), sustituyendo el término de colisión de la ecuación de Boltzmann (3.4),

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int \left( f'_{(i)}f'_{(j)} - f_{(i)}f_{(j)} \right) \ln f_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dv_{(j)}^* dv_{(i)}^*, \quad (5.6)$$

y haciendo las transformaciones propias del Teorema H, se puede escribir de forma directa como,

$$\sigma = \frac{1}{4} k_B \sum_{(i),(j)} \int \left( f'_{(i)}f'_{(j)} - f_{(i)}f_{(j)} \right) \ln \frac{f'_{(i)}f'_{(j)}}{f_{(i)}f_{(j)}} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dv_{(j)}^* dv_{(i)}^*. \quad (5.7)$$

Luego, usando la desigualdad de Klein

$$\left( f'_{(i)}f'_{(j)} - f_{(i)}f_{(j)} \right) \ln \frac{f'_{(i)}f'_{(j)}}{f_{(i)}f_{(j)}} \geq 0, \quad (5.8)$$

uno obtiene

$$\sigma \geq 0, \quad (5.9)$$

que es un requisito esencial en la validez de la segunda ley de la termodinámica. También cabe mencionar que la ecuación (5.9) es válida para cualquier solución exacta de la ecuación de Boltzmann.

Es importante también comentar que la ecuación (5.5) con (5.9) es válida para cualquier solución analítica de la ecuación de Boltzmann. Por ello, los dos esquemas propuestos como solución en los capítulos anteriores son consistentes con la segunda ley. A continuación exploraremos las formas bilineales que se obtienen en ambos esquemas de acuerdo con el método de solución de Chapman-Enskog.

## 5.1. Obtención de $\sigma$

En esta sección determinaremos la forma de  $\sigma$  (Ec. (5.5)) según el esquema lineal descrito en el capítulo 3. Es importante subrayar que evaluamos en el marco comóvil, tal y como describimos en el capítulo anterior pero sin alterar la covarianza. Comenzamos por sustituir el desarrollo a primer orden, propio del método de Chapman-Enskog, para  $f_{(i)}$  alrededor de la función de distribución de equilibrio local,  $f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)})$  en la ecuación para  $\sigma$  (Ec. (5.5)), de donde se desprende que

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} (\phi_{(i)}' + \phi_{(j)}' - \phi_{(i)} - \phi_{(j)}) \ln \left[ f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}) \right] F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^*. \quad (5.10)$$

Ahora hacemos un desarrollo de  $\ln \left[ f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}) \right]$  alrededor de  $\phi_{(i)} = 0$ , es decir

$$\ln \left[ f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}) \right] \simeq \ln f_{(i)}^{(0)} + \phi_{(i)} + O(\phi_{(i)})^2 \quad (5.11)$$

de tal manera que  $\sigma$  se puede escribir como

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} (\phi_{(i)}' + \phi_{(j)}' - \phi_{(i)} - \phi_{(j)}) \left( \ln f_{(i)}^{(0)} + \phi_{(i)} \right) F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^*. \quad (5.12)$$

Dado que tanto  $f_{(i)}^{(0)}$  como  $\ln f_{(i)}^{(0)}$  están dados en términos de los invariantes colisionales, la integral que contiene  $\ln f_{(i)}^{(0)}$  vale cero y tenemos que

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} (\phi_{(i)}' + \phi_{(j)}' - \phi_{(i)} - \phi_{(j)}) \phi_{(i)} F_{(ij)} \Sigma_{(ij)} d\Omega_{(ji)} dK_{(j)}^* dK_{(i)}^*. \quad (5.13)$$

Por último, con ayuda de las ecuaciones (3.92) y (3.93) tenemos que,

$$\sigma = -k_B \sum_{(i),(j)} \int [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})] \phi_{(i)} dK_{(i)}^*. \quad (5.14)$$

La forma de la ecuación (5.14) corresponde a una de las hipótesis del método de Chapman-Enskog, es decir el desarrollo alrededor de  $f_{(i)}^{(0)}$ . Sin embargo, aún falta elegir una representación de las fuerzas termodinámicas. En la ecuación (5.14) vemos que en el integrando tenemos  $[C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]$ , que en vista de la ecuación (3.90) y de toda la discusión del capítulo 4 nos llevará a distintos resultados dependiendo de la representación de las fuerzas termodinámicas que elijamos. Este procedimiento, que ha sido parte troncal en esta tesis es sumamente sutil en la interpretación de los coeficientes de transporte. A continuación veamos qué forma se obtiene para  $\sigma$  dadas las representaciones de dos (sección 4.2) y tres (sección 4.3) fuerzas termodinámicas.

## 5.2. Producción de entropía en la representación de dos fuerzas termodinámicas

Con el fin de comparar los esquemas tratados en el capítulo 4 de esta tesis, en esta sección calcularemos  $\sigma$  según el tratamiento de la sección 4.2. En dicho tratamiento se consideran dos fuerzas termodinámicas, el flujo de masa y el flujo de calor. Si bien ya hemos mencionado que el problema que presenta dicha consideración es que no permite identificar claramente a la conductividad térmica ni al efecto Soret, vale la pena explorar si la misma cumple con la forma canónica de la segunda hipótesis de la TIL.

Comenzamos sustituyendo la ecuación (4.46) incluyendo los términos de rango 2 en (5.14), de lo que se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{k_B} = & - \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \left\{ h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} d_{(ij)\mu} + h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \left( \frac{\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}}{z_{(i)}} \right) \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{z_{(i)} c^2} h_{\mu}^{\nu} \left( K_{(i)}^{\mu} \overset{\circ}{K}_{(i)\beta} \right) U_{;\nu}^{\beta} + \tau_{(i)} U_{;\alpha}^{\alpha} \phi_{(i)} \right\} dv_{(i)}^*, \end{aligned} \quad (5.15)$$

y que se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{k_B} = & - \sum_{(i)} \left\{ \int h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^* [d_{(ij)\mu}] + \int h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^* \left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{z_{(i)} c^2} \int \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} h_{\mu}^{\nu} \left( K_{(i)}^{\mu} \overset{\circ}{K}_{(i)\beta} \right) dv_{(i)}^* U_{;\nu}^{\beta} - \int \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \tau_{(i)} dv_{(i)}^* U_{;\alpha}^{\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Aquí es conveniente hacer una pausa y analizar detenidamente los términos del lado derecho de la ecuación (5.16). El primer término contiene al flujo de masa adimensional (Ec. (3.27)),

$$\frac{J^{\mu}}{m_{(i)}} = \int h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} dv_{(i)}^*, \quad (5.17)$$

pues  $h_\nu^\mu = \delta_m^n$ . El segundo término tiene al flujo de calor adimensional menos una contribución debida a la entalpía de mezclado, al cual llamaremos  $q_{(i)}^{\mu \prime}$  y es análogo a aquel obtenido en el caso no relativista (véanse Refs. [53] ó [3]),

$$q_{(i)}^{\mu \prime} = \int f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} h_\nu^\mu K_{(i)}^\nu \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma^{k_{(i)}} - G_{(i)}) dK_{(i)}^*. \quad (5.18)$$

Podemos escribir la ecuación (5.18) en términos del flujo de calor (Ec. (3.52)) y el flujo de masa (Ec. (3.27)) de la siguiente manera

$$q_{(i)}^{\mu \prime} = \left( \frac{q_{(i)}^\mu}{k_B T} - \frac{h_{(i)}}{k_B T} \frac{J_{(i)}^\mu}{m_{(i)}} \right) \quad (5.19)$$

donde la entalpía de mezclado es

$$h_{(i)} = \frac{k_B T}{z_{(i)}} G_{(i)}. \quad (5.20)$$

Por otro lado, el tercer y cuarto término de la ecuación (5.16) corresponden a los flujos tensoriales, pues podemos identificar al tensor de viscosidades (Ec. (3.55))

$$\pi_\beta^\nu = \sum_{(i)} \pi_{(i)\beta}^\nu = \sum_{(i)} m_{(i)} h_\mu^\nu \int \left( K_{(i)}^\mu K_{(i)\beta} \right) f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} dK_{(i)}^*$$

y su traza

$$\tau = \sum_{(i)} \tau_{(i)} = \sum_{(i)} m_{(i)} h_\beta^\mu \int K_{(i)}^\beta K_{(i)\mu} f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} dK_{(i)}^*.$$

Luego de estas identificaciones, la estructura de  $\sigma$  (Ec. (5.16)) se puede reescribir sin problemas como

$$\frac{\sigma}{k_B} = - \sum_{(i)} \left( \frac{J_{(i)}^\alpha}{m_{(i)}} \right) [d_{(ij)\alpha}] - \left( \sum_{(i)} q_{(i)}^{\alpha \prime} \right) \left[ \frac{T_{,\alpha}}{T} \right] - \frac{1}{k_B T} \pi_\beta^\alpha U_{;\alpha}^\beta - \tau U_{;\alpha}^\alpha, \quad (5.21)$$

que claramente tiene la estructura canónica correspondiente con la segunda hipótesis de la TIL. Como conclusión, vale la pena señalar, que se satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager (véase la sección 4.2.1) y que se obtiene la forma canónica para  $\sigma$  en la representación de dos fuerzas termodinámicas. Sin embargo, esta representación no permite definir de forma directa a la conductividad térmica ni al efecto Soret, cosa que representa un problema para la interpretación física del flujo de calor. En la siguiente sección, exploramos la forma canónica para  $\sigma$  en la representación de tres fuerzas termodinámicas.

### 5.3. Producción de entropía en la representación de tres fuerzas termodinámicas

Como hemos mencionado, la representación en dos fuerzas termodinámicas no permite definir apropiadamente a los coeficientes de transporte en términos físicos. En esta sección obtenemos a  $\sigma$  en la nueva representación de tres fuerzas termodinámicas. La incorporación de una nueva fuerza termodinámica, a la que le hemos llamado "fuerza volumétrica"  $V_\mu$  en la ecuación (4.71), es una parte de la contribución original de esta tesis. En esta última sección exploramos si, en términos de la segunda hipótesis de la TIL, dicha fuerza aparece como "fuerza directa" del flujo de volumen que introducimos en la sección 3.2. Si bien la respuesta es afirmativa, dejaremos para las conclusiones la discusión correspondiente. Los resultados aquí expuestos están publicados en la Ref. [77].

Para llevar a cabo dicha tarea, sustituimos la ecuación de Boltzmann linealizada en la representación de tres fuerzas termodinámicas dada por la ecuación (4.69), incluyendo los términos tensoriales en la expresión para la producción de entropía (Ec. (5.14)), resultando en

$$\begin{aligned} \sigma = & -k_B \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} \left[ h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \left\{ d_{\mu} + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) \frac{T_{;\mu}}{T} - (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) V_{(i)\mu} \right\} \right. \\ & \left. + \frac{1}{z_{(i)} c^2} h_{\mu}^{\nu} \left( K_{(i)}^{\mu} \overset{\circ}{K}_{(i)\beta} \right) U_{;\nu}^{\beta} + \tau_{(i)} U_{;\alpha}^{\alpha} \phi_{(i)} \right] \phi_{(i)} dK_{(i)}^*, \end{aligned} \quad (5.22)$$

aquí  $\phi_{(i)}$  está descrita en la Ec. (4.73) siempre y cuando los términos tensoriales de orden 2 sean tomados en cuenta, Véase Ref [77]. Podemos reescribir la ecuación (5.22) como

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{-k_B} = & \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \phi_{(i)} dK_{(i)}^* d_{\mu} + \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) \phi_{(i)} dK_{(i)}^* \frac{T_{;\mu}}{T} \\ & - \sum_{(i)} \int f_{(i)}^{(0)} h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) \phi_{(i)} dK_{(i)}^* V_{(i)\mu} \\ & - \sum_{(i)} \frac{1}{z_{(i)} c^2} \int \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} h_{\mu}^{\nu} \left( K_{(i)}^{\mu} \overset{\circ}{K}_{(i)\beta} \right) dv_{(i)}^* U_{;\nu}^{\beta} - \sum_{(i)} \int \phi_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \tau_{(i)} dv_{(i)}^* U_{;\alpha}^{\alpha}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

En este punto conviene nuevamente hacer una pausa para identificar cada término del lado derecho de la ecuación (5.23). El primer término corresponde al flujo de masa de la especie  $(i)$  dividido entre la masa  $m_{(i)}$  según la definición (3.27),

$$\frac{J_{(i)}^{\mu}}{m_{(i)}} = \int f_{(i)}^{(0)} h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} \phi_{(i)} dK_{(i)}^* = \int f_{(i)}^{(0)} K_{(i)}^{\mu} \phi_{(i)} dK_{(i)}^*. \quad (5.24)$$

En el segundo término (que es análogo al de la sección anterior Ec. (5.19)) identificamos al flujo de calor  $q_{(i)}^{\mu}$  que tiene las contribuciones cinética y de mezclado,

$$q_{(i)}^{\mu} = \left( \frac{q_{(i)}^{\mu}}{k_B T} - \frac{h_{(i)}}{k_B T} \frac{J_{(i)}^{\mu}}{m_{(i)}} \right). \quad (5.25)$$

Por otra parte, en el tercer término de la ecuación (5.23) identificamos la definición de flujo de volumen (Ec. (3.79))

$$\begin{aligned} J_{\text{VOL}}^{\mu} = & \sum_{(i)} \int h_{\nu}^{\mu} K_{(i)}^{\nu} (\gamma_{k_{(i)}} - G_{(i)}) \phi_{(i)} dK_{(i)}^* = \sum_{(i)} \left[ \int K_{(i)}^{\mu} \gamma_{k_{(i)}} \phi_{(i)} dK_{(i)}^* - G_{(i)} \int K_{(i)}^{\mu} \phi_{(i)} dK_{(i)}^* \right] \\ = & \sum_{(i)} \left( J_{\text{VOL}(i)}^{\mu} - \frac{h_{(i)}}{m_{(i)} c^2} \frac{J_{(i)}^{\mu}}{m_{(i)}} \right), \end{aligned} \quad (5.26)$$

donde el flujo de volumen por especie  $J_{\text{VOL}(i)}^{\mu}$  está definido en la ecuación (3.65). Como en el caso de dos fuerzas termodinámicas, el cuarto y quinto término de la ecuación (5.23) corresponden a los flujos tensoriales  $\pi_{\alpha}^{\beta}$  y  $\tau$ .

Por último, escribimos la ecuación (5.23) en términos de las identificaciones que hemos hecho, dando como resultado que

$$\frac{\sigma}{k_B} = - \left( \sum_{(i)} \frac{J_{(i)}^{\alpha}}{m_{(i)}} \right) [d_{\alpha}] - \left( \sum_{(i)} q_{(i)}^{\alpha} \right) \left[ \frac{T_{;\alpha}}{T} \right] - J_{\text{VOL}}^{\alpha} V_{\alpha} - \frac{1}{k_B T} \pi_{\alpha}^{\beta} U_{;\beta}^{\alpha} - \tau U_{;\alpha}^{\alpha}. \quad (5.27)$$

Claramente la estructura de la ecuación (5.27) satisface la forma canónica para la producción de entropía, es decir,

$$\sigma = \sum_i J_i \odot X_i. \quad (5.28)$$

La ecuación (5.28) es consistente con las hipótesis de la Termodinámica Irreversible Lineal y por lo tanto, el análisis en la representación de tres fuerzas termodinámicas también lo es. La ventaja de la representación de tres fuerzas termodinámicas sobre la representación de dos es, como hemos mencionado en repetidas ocasiones, que permite definir adecuadamente a los coeficientes de transporte. En efecto, en la ecuación (4.81) se ve muy clara la forma de la conductividad térmica y en la (4.75) la del efecto Soret.

## Capítulo 6

# Discusión y conclusiones

En este trabajo hemos estudiado la Teoría Cinética Relativista (TCR) para una mezcla binaria inerte usando la ecuación de Boltzmann en su versión covariante y hemos resuelto la parte vectorial con el método de Chapman-Enskog a primer orden en los gradientes. Este procedimiento, como ha quedado claro en el capítulo cuatro no es unívoco y la elección de las distintas posibilidades para estructurar la solución de la ecuación de Boltzmann linealizada no surge del método en sí mismo. La Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) ha sido central en el sentido de que permite guiar la estructura de la solución de Chapman-Enskog. De hecho la identificación de las fuerzas y flujos termodinámicos en términos de la TIL, es única si uno impone claridad en los coeficientes de transporte.

Al analizar cada posibilidad en la estructura de la solución concluimos que algunas deben ser descartadas si se busca la compatibilidad con la TIL. La primer opción que analizamos en la sección 4.1 fue tratar de escribir fuerzas termodinámicas que recuperen el límite no relativista correctamente, en particular, definir alguna fuerza de difusión (Ec. (4.4)) que en el límite clásico recupere la versión conocida dada por la Ec. (2.47). El resultado de esta primer opción no es satisfactorio con el objetivo original pues en la subsección 4.1.1 demostramos que en dicha representación no se satisfacen las Relaciones de Reciprocidad de Onsager (RRO).

La segunda opción que exploramos fue una que se ha planteado en la literatura [25, 26]. Esta representación es interesante pues introduce una fuerza termodinámica de la forma

$$\left[ \frac{T_{,\mu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\mu} \right], \quad (6.1)$$

que actúa como una generalización de la fuerza calórica usual  $T_{,\mu}$ . Hemos descrito esta representación en la sección 4.2, mientras que en la subsección 4.2.1 demostramos que se satisfacen las RRO, cosa que curiosamente no se había hecho en la literatura. Además, al calcular la forma de la producción de entropía en la sección 5.2, la fuerza (6.1) aparece como fuerza directa del flujo de calor. Por otro lado, al coeficiente que multiplica dicha fuerza Ec. (6.1) para generar un flujo de calor no se le puede llamar conductividad térmica pues ésta es una medida de cómo se transporta el calor dado un gradiente en la temperatura exclusivamente. Esta segunda representación no es completamente compatible con la TIL pues viola la tercer hipótesis que no sólo dice que las relaciones constitutivas son lineales sino que los coeficientes que multiplican a las fuerzas termodinámicas son los coeficientes de transporte. Esto último es importante porque sólo así se pueden obtener las ecuaciones de Navier-Stokes-Fourier con el significado físico que conocemos.

Por otra parte, en la sección 4.3 exploramos la posibilidad de incluir el flujo termodinámico que describimos en la sección 3.2, es decir el flujo de volumen. Para ello reestructuramos la ecuación linealizada de Boltzmann incorporando una fuerza adicional  $V_m$  descrita en la ecuación (4.71). Al llevar a cabo dicho esquema logramos demostrar que se cumplen las cuatro hipótesis de la TIL, incluidas las RRO como lo demostramos en la sección 3.1. Para averiguar si el flujo de volumen es un efecto generado por una fuerza termodinámica correspondiente, en el capítulo cinco exploramos en términos de la producción de entropía la forma canónica bilineal  $\sigma = \sum_i J_i \odot X_i$ . Como se demostró en la sección 5.3,

el flujo de volumen aparece efectivamente como un flujo generado por la nueva fuerza incorporada  $V_\alpha$ , por lo que hemos llamado a ésta “fuerza volumétrica”. Por último, a diferencia de la solución descrita en la sección 4.2 tenemos una conductividad térmica muy clara Ec. (4.79):

$$L_{qq(i)} = \frac{1}{3} \int f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k(i)} - G_{(i)}) K_{(i)}^2 A_{(i)} dK_{(i)}^*, \quad (6.2)$$

así como los demás coeficientes de transporte descritos en las ecuaciones (4.91), a reserva de la evaluación de las integrales de colisión.

Adicionalmente, en la sección 4.4 demostramos que si cambiamos la representación de las fuerzas termodinámicas de un gradiente de densidad  $n_{,\alpha}$  a uno de potencial químico  $\mu_{(i),\alpha}$  a través de la ecuación de Gibbs-Duhem, no se satisfacen las RRO, lo que refuerza la idea de que la elección de fuerzas termodinámicas no es arbitraria.

En general la conclusión es que, dadas las representaciones analizadas, la que satisface una congruencia neta con la TIL es la que incluye la incorporación del flujo de volumen  $J_{VOL}^\alpha$  y su correspondiente fuerza directa  $V_\alpha$ . Esta representación es novedosa en el estudio de la Teoría Cinética Relativista y no solo está reservada a mezclas binarias sino que se puede incorporar al fluido simple o mezclas de más de dos componentes.

Esta incorporación del flujo de volumen y su correspondiente fuerza termodinámica es uno de los resultados más notables en este trabajo. Este efecto es exclusivamente relativista. La interpretación macroscópica es terreno inexplorado, una vez que ésta se logre, un experimento en su búsqueda es lo deseable. En este momento, las condiciones de temperatura no lo hacen viable. Posiblemente alguna simulación computacional pueda poner a prueba esta idea.

Otro punto que hay que mencionar es que, como se ha hecho notar en la literatura [30], para el caso de un fluido simple el flujo de calor tiene dos contribuciones. La primera es proporcional al gradiente de temperatura  $T_{,\alpha}$  y la segunda al gradiente de densidad  $n_{,\alpha}$ . En la sección 4.5 hemos mostrado que se recupera el límite relativista de la mezcla al fluido simple, lo cual refuerza el hecho de que el término  $n_{,\alpha}$  es uno de origen puramente relativista. El problema que subsiste y abre nuevas preguntas es precisamente cómo incorporarlo desde un punto de vista fenomenológico. Con respecto a la pregunta de que si  $n_{,\alpha}$  es un efecto cruzado, la respuesta dependerá de la representación que se tenga y no podemos dar una respuesta contundente. De hecho, se sabe que en un fluido simple un gradiente de densidad sí genera un flujo de masa, el problema es que en la Teoría Cinética como la usamos en este trabajo aparece idénticamente igual a cero.

Otro aspecto que vale la pena señalar es que hemos logrado definir con claridad a la conductividad térmica (efecto Fourier), así como a los efectos Soret, Dufour y la difusión (Fick) para el caso de mezclas relativistas, cosa que no se había hecho en la literatura. El hecho de haber incorporado al flujo de volumen nos llevó inevitablemente a definir cinco nuevos coeficientes de transporte cuyo significado físico no está explorado todavía y representa una pregunta latente. El cálculo explícito de los nueve coeficientes de transporte (con algún potencial de interacción) representa trabajo en progreso que en su momento será comunicado en alguna publicación.

Entre las perspectivas, es inmediato que el considerar partículas con carga eléctrica e incorporar alguna geometría de un campo electromagnético (siguiendo las ideas del caso no-relativista, Refs. [79, 80]) representa trabajo futuro. Otras mejoras que se pueden incorporar a este formalismo es incluir alguna métrica del espacio tiempo que no sea la de Minkowski.

## Apéndice A

# Ecuaciones de balance Teoría Cinética Clásica

En este apéndice mostramos con un alto nivel de detalle los pasos algebraicos que conducen a las ecuaciones de balance ((2.24), (2.32) y (2.35)) a partir de la ecuación de Boltzmann en el caso no-relativista descrito en la sección 2.2. Para la ecuación de balance de número de partículas multiplicamos la Ec. (2.21) por  $m_{(i)}$  e integramos en  $d\mathbf{v}_{(i)}$ ,

$$\int m_{(i)} \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)} + \int m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_{(i)} = \int m_{(i)} \sum_{i,j=a}^b J(f_{(i)} f_{(j)}) d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{A.1})$$

el término del lado derecho es cero por simetría

$$\int m_{(i)} \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)} + \int m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_{(i)} = 0. \quad (\text{A.2})$$

Con ayuda de la definición de velocidad caótica (2.23) (note que el jacobiano de la transformación  $\mathbf{v}_{(i)} = \mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}$  es 1), la ecuación anterior se puede escribir como

$$m_{(i)} \frac{\partial}{\partial t} \int f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)} + \nabla \cdot \left( m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u} m_{(i)} \int f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)} \right) = 0, \quad (\text{A.3})$$

donde ahora definimos la densidad de partículas

$$n_{(i)} \equiv \int f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{A.4})$$

y el flujo difusivo de masa

$$\mathbf{J}_{(i)} \equiv m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (\text{A.5})$$

Incluyendo en la Ec. (A.3) las definiciones mencionadas obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{(i)} + \nabla \cdot (\rho_{(i)} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{(i)}, \quad (\text{A.6})$$

que es una ecuación de balance para la densidad de masa de la especie ( $i$ ).

Para el balance del ímpetu multiplicamos la Ec. (2.21) por  $m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)}$  e integramos en  $d\mathbf{v}_{(i)}$ ,

$$\int m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)} + \int m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_{(i)} = \int m_{(i)} \mathbf{v}_{(i)} \sum_{i,j=a}^b J(f_{(i)} f_{(j)}) d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{A.7})$$

nuevamente, con ayuda de la Ec. (2.23) tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \int m_{(i)} (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} + \nabla \cdot \int m_{(i)} (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} = 0. \quad (\text{A.8})$$

Ahora reagrupamos y sumamos toda la ecuación sobre las especies  $(i), (j)$ , usamos también la Ec. (2.30),

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\sum_{(i)} \int m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} \underbrace{\sum_{(i)} \int m_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=\rho} \\ & + \nabla \cdot \left[ \sum_{(i)} \int m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u} \underbrace{\sum_{(i)} \int m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} \right] \\ & + \nabla \cdot \left[ \mathbf{u} \underbrace{\sum_{(i)} \int m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} + \rho \mathbf{u} \underbrace{\sum_{(i)} \int m_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=\rho} \right] = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde definimos

$$\overleftarrow{\tau}(r, t) \equiv \sum_{(i)} \int m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (\text{A.10})$$

Al hacer el reacomodo pertinente nos queda,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot [\overleftarrow{\tau} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u}] = 0, \quad (\text{A.11})$$

luego podemos separar el tensor  $\overleftarrow{\tau}$  de la forma

$$\overleftarrow{\tau} = \overset{\circ}{\overleftarrow{\tau}} + \mathcal{I} \frac{1}{3} \sum_{(i)} \int m_{(i)} |\mathbf{k}_{(i)}|^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}, \quad (\text{A.12})$$

donde  $\mathcal{I}$  es la matriz identidad y  $\overset{\circ}{\overleftarrow{\tau}}$  un tensor sin traza. Definimos a la presión como

$$p \equiv \frac{1}{3} \sum_{(i)} \int m_{(i)} |\mathbf{k}_{(i)}|^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (\text{A.13})$$

Por lo que la ecuación de balance para el ímpetu es

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot \left[ \overset{\circ}{\overleftarrow{\tau}} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right] = -\nabla p. \quad (\text{A.14})$$

Por último el balance de energía, multiplicamos la Ec. (2.21) por  $\frac{1}{2} m_{(i)} v_{(i)}^2$ , integramos en  $d\mathbf{v}_{(i)}$  y sumamos

$$\sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} v_{(i)}^2 \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)} + \sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} v_{(i)}^2 \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f_{(i)}}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_{(i)} = \sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} v_{(i)}^2 \sum_{i,j=a}^b J(f_{(i)} f_{(j)}) d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{A.15})$$

hacemos álgebra,

$$\sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u})^2 \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{k}_{(i)} + \nabla \cdot \sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u})^2 (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} = 0, \quad (\text{A.16})$$

continuamos

$$\begin{aligned} & \sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} \left( k_{(i)}^2 + u^2 + 2\mathbf{k}_{(i)} \cdot \mathbf{u} \right) \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{k}_{(i)} \\ & + \nabla \cdot \sum_{(i)} \frac{1}{2} \int m_{(i)} \left( k_{(i)}^2 + u^2 + 2\mathbf{k}_{(i)} \cdot \mathbf{u} \right) (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

separamos todos los términos para poder definir algunas cosas

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \underbrace{\sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int k_{(i)}^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{\rho e} + \frac{1}{2} \sum_{(i)} m_{(i)} u^2 \underbrace{\int f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{n_{(i)}} + \mathbf{u} \cdot \underbrace{\sum_{(i)} m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} \right) \\ & + \nabla \cdot \left( \underbrace{\sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int k_{(i)}^2 \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{\equiv \mathbf{J}_q} + u^2 \underbrace{\sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} + \mathbf{u} \cdot \underbrace{\sum_{(i)} m_{(i)} \int \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{\overleftarrow{\tau}} \right) \\ & + \nabla \cdot \left( \mathbf{u} \left( \underbrace{\sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int k_{(i)}^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{\rho e} + \frac{u^2}{2} \underbrace{\sum_{(i)} m_{(i)} \int f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{\rho} + 2\mathbf{u} \cdot \underbrace{\sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}}_{=0} \right) \right) = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Aquí hemos definido claramente el flujo de calor

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int k_{(i)}^2 \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}, \quad (\text{A.19})$$

y la densidad de energía interna

$$\rho e(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{(i)} \frac{m_{(i)}}{2} \int k_{(i)}^2 f_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)}. \quad (\text{A.20})$$

Incorporando las definiciones obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho e + \frac{1}{2} \rho u^2 \right) + \nabla \cdot \left[ \mathbf{J}_q + \rho e \mathbf{u} + \frac{1}{2} \rho u^2 \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \overleftarrow{\tau} \right] = 0. \quad (\text{A.21})$$

Para obtener la ecuación (2.35), tomaremos la Ec. (A.21) y le sumaremos la ecuación (A.14) proyectada en  $\mathbf{u}$ , para ello necesitamos desarrollar la ecuación (A.21). Veamos,

$$\frac{1}{2} \rho \frac{\partial u^2}{\partial t} + \frac{1}{2} u^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} + e \frac{\partial \rho}{\partial t} + \underbrace{\rho \frac{\partial e}{\partial t}}_{\spadesuit} \quad (\text{A.22})$$

$$+ \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \underbrace{\rho \mathbf{u} \cdot \nabla e}_{\spadesuit} + e \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{1}{2} u^2 \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla u^2 + \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \overleftarrow{\tau}) = 0, \quad (\text{A.23})$$

con ayuda de la ecuación de balance de masa, el segundo y octavo término se anulan, recuerde la relación entre derivadas

$$\frac{d}{dt} e = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) e, \quad (\text{A.24})$$

por lo que podemos reescribir

$$+ \nabla \cdot \mathbf{J}_q + e \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla u^2 + \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \overleftarrow{\tau}) = 0. \quad (\text{A.25})$$

Ahora sustituimos las siguientes propiedades vectoriales

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{u}) = (\nabla \cdot \rho \mathbf{u}) \mathbf{u} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (\text{A.26})$$

en la Ec. (A.25), tenemos

$$+\nabla \cdot \mathbf{J}_q + e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial u^2}{\partial t} + \rho \frac{d}{dt} e + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) = 0. \quad (\text{A.27})$$

A continuación tomamos la proyección de la ecuación (A.14) con  $-\mathbf{u}$  y le sumamos (A.27) :

$$-\mathbf{u} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot [\overleftrightarrow{\tau} + \rho \mathbf{u}\mathbf{u}] \right) + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial u^2}{\partial t} + \rho \frac{d}{dt} e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q + e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla u^2 + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) = 0, \quad (\text{A.28})$$

acomodamos y sustituimos la relación

$$\overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \overleftrightarrow{\tau}) - \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) \quad (\text{A.29})$$

resultando

$$\rho \frac{d}{dt} e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \mathbf{u} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot [\overleftrightarrow{\tau} + \rho \mathbf{u}\mathbf{u}] \right) + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial u^2}{\partial t} + e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla u^2 + \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \overleftrightarrow{\tau}) - \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) + \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) = 0, \quad (\text{A.30})$$

sustituimos (A.26) en el sexto término. Además marcamos algunos términos que se anulan ya sea por suma o por la ecuación de balance de masa

$$\begin{aligned} & \rho \frac{d}{dt} e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \underbrace{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t} (\rho)}_{\spadesuit} - \underbrace{\mathbf{u} \cdot \rho \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{u})}_{\clubsuit} - \underbrace{\mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}}_{\natural} \\ & - \underbrace{\mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \rho \mathbf{u})}_{\spadesuit} - \underbrace{\mathbf{u} \cdot \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}}_{\diamond} + \underbrace{\frac{1}{2} \rho \frac{\partial u^2}{\partial t}}_{\clubsuit} \\ & + e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \underbrace{\frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla u^2}_{\diamond} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \overleftrightarrow{\tau}) - \mathbf{u} \cdot (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}) + \underbrace{\mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}}_{\natural} = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

resulta

$$\rho \frac{d}{dt} e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q + e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} = 0. \quad (\text{A.32})$$

Por otro lado, notando que

$$\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}) = e [\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})] + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla e, \quad (\text{A.33})$$

podemos reescribir

$$\rho \frac{d}{dt} e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q + (\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}) - \rho \mathbf{u} \cdot \nabla e) + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} = 0. \quad (\text{A.34})$$

Por último y nuevamente con ayuda de la derivada lagrangiana (A.24) tenemos

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} e + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla e + \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}) - \rho \mathbf{u} \cdot \nabla e + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} = 0, \quad (\text{A.35})$$

finalmente

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} e + \nabla \cdot [\mathbf{J}_q + \rho e \mathbf{u}] + \overleftrightarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} = 0, \quad (\text{A.36})$$

que representa una ecuación para el balance de energía interna.

## Apéndice B

# Versión local del Teorema H

En este apéndice, mostramos como es que el conocido teorema H se puede postular en una versión local, es decir, mantener la dependencia en  $\mathbf{r}$ . Dada la ecuación  $H(\mathbf{r}, t)$  (2.39) tenemos

$$\frac{dH(\mathbf{r}, t)}{dt} = \sum_{(i),(j)} \int \int (1 + \ln f_{(i)}) \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{B.1})$$

luego,

$$\sum_{(i),(j)} \int \int \frac{\partial f_{(i)}}{\partial t} d\mathbf{v}_{(i)} = \sum_{(i),(j)} \frac{\partial}{\partial t} \int f_{(i)} d\mathbf{v}_{(i)} = 0. \quad (\text{B.2})$$

El segundo término representa el cambio total de partículas en el sistema, pero vale cero. Tenemos,

$$\sum_{(i),(j)} \int \int \ln f_{(i)} \left( -\mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}_{(i)}} + J(f_{(i)} f_{(j)}) \right) d\mathbf{v}_{(i)}, \quad (\text{B.3})$$

entonces,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_{(i),(j)} \int \int \ln f_{(i)} J(f_{(i)} f_{(j)}) d\mathbf{v}_{(i)} \\ &= \sum_{(i),(j)} \int \int \int \int \ln f_{(i)} \left\{ f'_{(i)} f'_{(j)} - f_{(i)} f_{(j)} \right\} \sigma'(\mathbf{v}_{(j)}, \mathbf{v}_{(i)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(j)}, \mathbf{v}'_{(i)}) g d\mathbf{v}_{(j)} d\mathbf{v}'_{(i)} d\mathbf{v}'_{(j)} d\mathbf{v}_{(i)}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Aquí las cantidades primadas representan objetos después de una colisión binaria, si cambiamos  $\mathbf{v}_{(i)} \rightarrow \mathbf{v}_{(j)}$  y  $\mathbf{v}_{(j)} \rightarrow \mathbf{v}_{(i)}$  podemos escribir la expresión exterior como

$$\frac{1}{2} \sum_{(i),(j)} \int \cdots \int \ln f_{(i)} f_{(j)} \left\{ f'_{(i)} f'_{(j)} - f_{(i)} f_{(j)} \right\} \sigma'(\mathbf{v}_{(j)}, \mathbf{v}_{(i)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(j)}, \mathbf{v}'_{(i)}) d\mathbf{v}_{(j)} d\mathbf{v}'_{(i)} d\mathbf{v}'_{(j)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (\text{B.5})$$

La sección eficaz de colisión  $\sigma$  es invariante ante intercambios  $(\mathbf{v}_{(i)}, \mathbf{v}_{(j)}) \rightarrow (\mathbf{v}'_{(i)}, \mathbf{v}'_{(j)})$  que corresponde al de una colisión inversa. La velocidad relativa también lo es  $g = g'$ . Al hacer el cambio  $(\mathbf{v}_{(i)}, \mathbf{v}_{(j)}) \rightarrow (\mathbf{v}'_{(i)}, \mathbf{v}'_{(j)})$ , la ecuación (B.5) toma la forma

$$\frac{1}{2} \sum_{(i),(j)} \int \cdots \int \ln f'_{(i)} f'_{(j)} \left\{ f_{(i)} f_{(j)} - f'_{(i)} f'_{(j)} \right\} \sigma'(\mathbf{v}_{(j)}, \mathbf{v}_{(i)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(j)}, \mathbf{v}'_{(i)}) d\mathbf{v}_{(j)} d\mathbf{v}'_{(i)} d\mathbf{v}'_{(j)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (\text{B.6})$$

Ahora sumamos (B.5) y (B.6) obteniendo que

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int \cdots \int \ln \frac{f'_{(i)} f'_{(j)}}{f_{(i)} f_{(j)}} \left\{ f'_{(i)} f'_{(j)} - f_{(i)} f_{(j)} \right\} \sigma'(\mathbf{v}_{(j)}, \mathbf{v}_{(i)} \rightarrow \mathbf{v}'_{(j)}, \mathbf{v}'_{(i)}) d\mathbf{v}_{(j)} d\mathbf{v}'_{(i)} d\mathbf{v}'_{(j)} d\mathbf{v}_{(i)}. \quad (\text{B.7})$$

El integrando en la Ec. (B.7) es de la forma

$$(a - b) \ln \frac{a}{b}, \quad (\text{B.8})$$

entonces podemos utilizar la desigualdad de Klein que dice

$$(a - b) \ln \frac{a}{b} \geq 0 \quad (\text{B.9})$$

para toda  $a$  y  $b$ .

Finalmente, concluimos que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (\text{B.10})$$

que se puede reescribir como,

$$\frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \leq 0, \quad (\text{B.11})$$

La ecuación (B.11) mantiene su dependencia en  $\mathbf{r}$  por lo que es válida para una localidad.

## Apéndice C

# Linealización de la ecuación de Boltzmann no relativista.

Este apéndice está dedicado a un cálculo estándar de la teoría cinética clásica: la linealización de la ecuación de Boltzmann. Comenzamos con la sustitución de la Ec. (2.45) en (2.21),

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( f_{(i)}^{(0)} + f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right) + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( f_{(i)}^{(0)} + f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right) = \sum_{i,j=a}^b J \left[ \left( f_{(i)}^{(0)} + f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right) \left( f_{(j)}^{(0)} + f_{(j)}^{(0)} \phi_{(j)} \right) \right]. \quad (\text{C.1})$$

Estudiaremos primero el lado izquierdo,

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{(i)}^{(0)} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{(i)}^{(0)} + \frac{\partial}{\partial t} \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right) + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right), \quad (\text{C.2})$$

los dos últimos términos se anulan debido a su no linealidad, entonces

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{(i)}^{(0)} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{(i)}^{(0)} = \sum_{i=a}^b n_{(i)} n_{(j)} I_{(ij)} \left( \phi_{(i)} + \phi_{(j)} \right), \quad (\text{C.3})$$

donde  $\sum_{i=a}^b n_{(i)} n_{(j)} I_{(ij)} \left( \phi_{(i)} + \phi_{(j)} \right)$  es un operador lineal en  $\phi_{(i)}$  definido en la ecuación (2.48). La hipótesis funcional, es decir la Ec. (2.44) implica que

$$df_{(i)}^{(0)} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} dn_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} d\mathbf{u} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} dT, \quad (\text{C.4})$$

dividiendo entre  $dt$ ,

$$\frac{df_{(i)}^{(0)}}{dt} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \frac{dn_{(i)}}{dt} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \frac{dT}{dt}, \quad (\text{C.5})$$

recuerde que  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$ , por lo que

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla f_{(i)}^{(0)} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \left( \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla n_{(i)} \right) + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right). \quad (\text{C.6})$$

Dado que estamos en un esquema lineal, los términos que contienen  $\mathbf{u} \cdot \nabla$  los anulamos, resulta que

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial t} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (\text{C.7})$$

Por otra parte

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{(i)}^{(0)} = \nabla f_{(i)}^{(0)} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \nabla \mathbf{u} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \nabla T. \quad (\text{C.8})$$

El método de solución de Chapman-Enskog está estructurado de la siguiente manera, para conocer la solución  $\phi^n$  ( $n$ -ésima) es necesario conocer la solución  $\phi^{n-1}$ . En nuestro caso queremos la solución a orden  $n = 1$ , i.e.  $\phi^1$ , la solución a orden  $n = 0$  está descrita por las ecuaciones de balance en ausencia de flujos ( $\mathbf{J}_{(i)}$ ,  $\mathbf{J}_q$  y  $\overleftarrow{\tau}$ ). A este régimen se le conoce como régimen de Euler, veamos cuáles son esas ecuaciones

Para la masa, de la ecuación (2.24) podemos escribir

$$\frac{\partial n_{(i)}}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_{(i)} \mathbf{u}). \quad (\text{C.9})$$

El balance de ímpetu Ec. (2.32)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot \left( \overleftarrow{\tau} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \right) = -\nabla p, \quad (\text{C.10})$$

separamos

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t} \rho + \mathbf{u} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \rho \mathbf{u} \nabla \cdot (\mathbf{u}) = -\nabla p \quad (\text{C.11})$$

por la ecuación de balance de masa tenemos

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\mathbf{u} \nabla \cdot (\mathbf{u}) - \frac{1}{\rho} \nabla p. \quad (\text{C.12})$$

Finalmente, de la ecuación (2.35) para la energía tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) = -\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u} + \mathbf{J}_q) - \overleftarrow{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad (\text{C.13})$$

y en el régimen de Euler

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} e + e \frac{\partial}{\partial t} \rho = -\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}). \quad (\text{C.14})$$

De la física estadística sabemos que

$$\rho e = \frac{3}{2} n k_B T, \quad (\text{C.15})$$

por lo tanto podemos escribir

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{n k_B} \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (\text{C.16})$$

Por otra parte necesitaremos las derivadas de la función de distribución de equilibrio local (Maxwell-Boltzmann) respecto a las variables de estado, esto es

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} = \frac{1}{n_{(i)}} f_{(i)}^{(0)}, \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} = \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \quad (\text{C.18})$$

y

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2 k_B T} - \frac{3}{2} \right) f_{(i)}^{(0)}. \quad (\text{C.19})$$

Ahora sustituimos las ecuaciones (C.17), (C.18) y (C.19) así como las (C.9), (C.12) y (C.16) en las ecuaciones (C.7) y (C.8). Y luego sustituimos estas últimas en la ecuación de Boltzmann linealizada (C.3)

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{(i)}^{(0)} + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{(i)}^{(0)}. \quad (\text{C.20})$$

Tenemos que

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \frac{\partial n_{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \\ & + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \left( \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \nabla \mathbf{u} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \nabla T \right) \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

incluyendo las ecuaciones de balance tenemos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \left( -\nabla \cdot (n_{(i)} \mathbf{u}) \right) + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \left( -\mathbf{u} \nabla \cdot (\mathbf{u}) - \frac{1}{\rho} \nabla p \right) + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \left( -\mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{nk_B} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) \\ & + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \left( \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial \mathbf{u}} \nabla \mathbf{u} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \nabla T \right), \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

ahora las derivadas

$$\begin{aligned} & - \left( \frac{1}{n_{(i)}} f_{(i)}^{(0)} \right) \left( \nabla \cdot (n_{(i)} \mathbf{u}) \right) + \left( \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \right) \left( -\mathbf{u} \nabla \cdot (\mathbf{u}) - \frac{1}{\rho} \nabla p \right) \\ & + \left( \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) f_{(i)}^{(0)} \right) \left( -\mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{nk_B} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) \\ & + \mathbf{v}_{(i)} \cdot \left( \left( \frac{1}{n_{(i)}} f_{(i)}^{(0)} \right) \nabla n_{(i)} + \left( \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \right) \nabla \mathbf{u} + \left( \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) f_{(i)}^{(0)} \right) \nabla T \right), \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

simplificaciones:

$$\begin{aligned} & f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{1}{n_{(i)}} \nabla \cdot (n_{(i)} \mathbf{u}) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p \right. \\ & \left. - \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{nk_B} \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \\ & + f_{(i)}^{(0)} \mathbf{v}_{(i)} \cdot \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \left( \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \right) \nabla \mathbf{u} + \left( \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \right) \nabla T \right], \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

sustituimos  $\mathbf{v}_{(i)} = \mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}$ ,

$$\begin{aligned} & f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{1}{n_{(i)}} \nabla \cdot (n_{(i)} \mathbf{u}) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p \right. \\ & \left. - \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{nk_B} \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \\ & + f_{(i)}^{(0)} (\mathbf{k}_{(i)} + \mathbf{u}) \cdot \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \left( \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \right) \nabla \mathbf{u} + \left( \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \right) \nabla T \right], \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

continuamos con las simplificaciones

$$\begin{aligned} & f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{u} \cdot \nabla n_{(i)} - \nabla \cdot \mathbf{u} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p \right. \\ & \left. - \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} \frac{p}{nk_B} \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \\ & + f_{(i)}^{(0)} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right] \\ & + f_{(i)}^{(0)} \mathbf{u} \cdot \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right], \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

más aún

$$\begin{aligned}
 & f_{(i)}^{(0)} \left[ \underbrace{-\frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{u} \cdot \nabla n_{(i)} - \nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \underbrace{-\left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \mathbf{u} \cdot \nabla \ln T - \frac{2}{3} \frac{p}{n k_B T} \frac{1}{T} \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \underbrace{\frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{u} \cdot \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u}}_{\clubsuit} + \underbrace{\left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \mathbf{u} \cdot \nabla \ln T}_{\clubsuit} \right]
 \end{aligned} \tag{C.27}$$

continuamos

$$\begin{aligned}
 & f_{(i)}^{(0)} \left[ \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p - \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{3k_B T} \nabla \cdot \mathbf{u} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \underbrace{\frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_{(i)} \nabla \mathbf{u}}_{\clubsuit} \right]
 \end{aligned} \tag{C.28}$$

entonces

$$\begin{aligned}
 & f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{m_{(i)}}{k_B T} \frac{1}{\rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p - \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{3k_B T} \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \frac{1}{n_{(i)}} \mathbf{k}_{(i)} \cdot \nabla n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right],
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

al cuarto término le quitamos la traza

$$\frac{m_{(i)}}{k_B T} \mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u} = \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} + \frac{1}{3} \frac{m_{(i)}}{k_B T} k_{(i)}^2 \nabla \cdot \mathbf{u}, \tag{C.30}$$

sustituimos y tenemos

$$\begin{aligned}
 & f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{m_{(i)}}{k_B T \rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p - \underbrace{\frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{3k_B T} \nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} \right] \\
 & + f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \frac{\nabla n_{(i)}}{n_{(i)}} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} + \underbrace{\frac{1}{3} \frac{m_{(i)}}{k_B T} k_{(i)}^2 \nabla \cdot \mathbf{u}}_{\clubsuit} + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right],
 \end{aligned} \tag{C.31}$$

simplificamos

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ -\frac{m_{(i)}}{k_B T \rho} \mathbf{k}_{(i)} \nabla p + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \nabla \ln n_{(i)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} + \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T \right]. \tag{C.32}$$

Ahora definamos

$$n_{(i)0} \equiv \frac{n_{(i)}}{n}, \quad (\text{C.33})$$

tenemos

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \nabla \ln n + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T - \frac{m_{(i)}}{\rho k_B T} \nabla p \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right], \quad (\text{C.34})$$

luego, la ley de presiones parciales de Dalton

$$p = n k_{(i)} T = (n_{(i)} + n_{(j)}) k_B T, \quad (\text{C.35})$$

se tiene que

$$\nabla \ln n = \nabla \ln p - \nabla \ln T, \quad \nabla \ln k_B = 0 \quad (\text{C.36})$$

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right) \nabla \ln T - \frac{m_{(i)}}{\rho k_B T} \nabla p + \nabla \ln p - \nabla \ln T \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right], \quad (\text{C.37})$$

luego

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T - \frac{m_{(i)}}{\rho k_B T} \nabla p + \nabla \ln p \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right], \quad (\text{C.38})$$

y además

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T - \frac{m_{(i)} p}{\rho k_B T} \nabla \ln p + \nabla \ln p \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right], \quad (\text{C.39})$$

así que

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T - \left( \frac{m_{(i)} p}{\rho k_B T} - 1 \right) \nabla \ln p \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right], \quad (\text{C.40})$$

y entonces

$$f_{(i)}^{(0)} \left[ \mathbf{k}_{(i)} \cdot \left( \nabla \ln n_{(i)0} + \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T - \frac{n_{(j)}}{\rho} (m_{(i)} - m_{(j)}) \nabla \ln p \right) + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} \right]. \quad (\text{C.41})$$

Reescribimos

$$\mathbf{k}_{(i)} \cdot \left[ \left( \frac{m_{(i)} k_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T + \frac{n}{n_{(i)}} \mathbf{d}_{(ij)} \right] f_i^{(0)} + \frac{m_{(i)}}{k_B T} \overline{\mathbf{k}_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} : \nabla \mathbf{u}} f_i^{(0)} = \sum_{i=a}^b n_{(i)} n_{(j)} I_{(ij)} (\phi_{(i)} + \phi_{(j)}), \quad (\text{C.42})$$

donde

$$\mathbf{d}_{(ij)} = \nabla \left( \frac{n_{(i)}}{n} \right) + \frac{n_{(i)} n_{(j)} (m_{(i)} - m_{(j)})}{n \rho} \nabla \ln p = -\mathbf{d}_{(ji)} \quad (\text{C.43})$$

es la fuerza de difusión y al término  $\nabla \ln p$  se le conoce como difusión por presión.

## Apéndice D

# Validez de las Relaciones de Reciprocidad de Onsager en el esquema clásico

Aquí describimos el procedimiento para verificar la Ec. (2.57), que es esencialmente el procedimiento que prueba la validez de las relaciones de Onsager cuyo origen en este esquema es la reversibilidad microscópica. Al sustituir en la ecuación de Boltzmann linealizada (2.46) la solución propuesta (2.50) se obtienen dos ecuaciones, esta separación se debe a las dos fuerzas termodinámicas independientes,

$$f_{(i)}^{(0)} \left( \frac{mk_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{k}_{(i)} = \sum_{(i),(j)} \int \int \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \sigma g_{(ij)} \mathbf{k}_{(i)} [-A_{(i)} - A_{(j)} + A'_{(i)} + A'_{(j)}] d\mathbf{k}_{(j)} d\mathbf{k}'_{(i)} d\mathbf{k}'_{(j)} \quad (D.1)$$

y

$$f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} \mathbf{k}_{(i)} = \sum_{(i),(j)} \int \int \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \sigma g_{(ij)} \mathbf{k}_{(i)} [-D_{(i)} - D_{(j)} + D'_{(i)} + D'_{(j)}] d\mathbf{k}_{(j)} d\mathbf{k}'_{(i)} d\mathbf{k}'_{(j)}. \quad (D.2)$$

Multiplicamos la Ec. (D.1) por  $D_{(i)} \mathbf{k}_{(i)}$  e integramos en  $d\mathbf{k}_{(i)}$  obtenemos,

$$\begin{aligned} & \int f_{(i)}^{(0)} \left( \frac{mk_{(i)}^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right) k_{(i)}^2 D_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \\ &= \sum_{(i),(j)} \int \int \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \sigma g_{(ij)} \mathbf{k}_{(i)} [-A_{(i)} - A_{(j)} + A'_{(i)} + A'_{(j)}] D_{(i)} d\mathbf{k}_{(j)} d\mathbf{k}'_{(i)} d\mathbf{k}'_{(j)} d\mathbf{k}_{(i)} \\ & \equiv \{A, D\}. \end{aligned} \quad (D.3)$$

Por otro lado la Ec (D.2) la multiplicamos por  $A_{(i)} \mathbf{k}_{(i)}$  e integramos en  $d\mathbf{k}_{(i)}$ , tenemos

$$\begin{aligned} & \int f_{(i)}^{(0)} m_{(i)} k_{(i)}^2 A_{(i)} d\mathbf{k}_{(i)} \\ & \sum_{(i),(j)} \int \int \int f_{(i)}^{(0)} f_{(j)}^{(0)} \sigma g_{(ij)} \mathbf{k}_{(i)} [-D_{(i)} - D_{(j)} + D'_{(i)} + D'_{(j)}] A_{(i)} d\mathbf{k}_{(j)} d\mathbf{k}'_{(i)} d\mathbf{k}'_{(j)} d\mathbf{k}_{(i)} \\ & \equiv \{D, A\}. \end{aligned} \quad (D.4)$$

Notemos que (D.3) y (D.4) son invariantes ante cambios  $A \leftrightarrow D$  pues se satisface el principio de reversibilidad microscópica al ser  $\sigma$  invariante frente a reflexiones en el espacio ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ) y el tiempo ( $t \rightarrow -t$ ). Tenemos entonces que

$$\{A, D\} = \{D, A\}. \quad (D.5)$$

La forma de los coeficientes de transporte involucrados con la Ec. (2.57) es idéntica que el lado izquierdo de las Ecs. (D.3) y (D.4) por lo tanto con ayuda de la Ec. (D.5), concluimos que la ecuación

$$L_{dq(i)} = L_{qd(i)} \quad (D.6)$$

*APÉNDICE D. VALIDEZ DE LAS RELACIONES DE RECIPROCIDAD DE ONSAGER EN EL ESQUEMA CLÁSICO*<sup>70</sup>

es válida.

Este es el contenido en términos de la Teoría Cinética del teorema de Onsager (cuarta hipótesis de la TIL).

## Apéndice E

# La componente temporal de $J_{(i)}^\nu$ evaluada en el marco comóvil es la variable de estado $n_{(i)}$

En este apéndice mostramos que la componente temporal de  $J_{(i)}^\nu$  es precisamente la variable de estado  $n_{(i)}$ , es decir la Ec. (3.28). Para ello, partimos de la siguiente relación

$$N^\mu = N_{(1)}^\mu + N_{(2)}^\mu = \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right), \quad (\text{E.1})$$

de la definición de tetravelocidad baricéntrica tenemos,

$$nU^\mu = \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right). \quad (\text{E.2})$$

Ahora multiplicamos por  $U^\mu$  resultando

$$nU_\mu U^\mu = U_\mu \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right), \quad (\text{E.3})$$

tenemos la propiedad  $U_\mu U^\mu = -c^2$ , entonces

$$n(-c^2) = U_\mu \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right). \quad (\text{E.4})$$

Para continuar con el análisis escribimos la forma explícita de  $U_\mu$  y  $\mathcal{L}_\nu^\mu$ :

$$U_\mu \doteq \gamma_u (u_x, u_y, u_z, -c) \quad \text{y} \quad \mathcal{L}_\nu^\mu \doteq \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{c^2} \frac{u_x^2 (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{1}{c^2} \frac{u_x u_y (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{1}{c^2} \frac{u_x u_z (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{u_x}{c} \gamma_u \\ \frac{1}{c^2} \frac{u_x u_y (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & 1 + \frac{1}{c^2} \frac{u_y^2 (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{1}{c^2} \frac{u_y u_z (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{u_y}{c} \gamma_u \\ \frac{1}{c^2} \frac{u_x u_z (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{1}{c^2} \frac{u_y u_z (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & 1 + \frac{1}{c^2} \frac{u_z^2 (\gamma_u - 1)}{\beta_u^2} & \frac{u_z}{c} \gamma_u \\ \frac{u_x}{c} \gamma_u & \frac{u_y}{c} \gamma_u & \frac{u_z}{c} \gamma_u & \gamma_u \end{pmatrix}, \quad (\text{E.5})$$

donde

$$\gamma_u = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta_u^2}} \quad \beta_u = \frac{u^m u_m}{c}. \quad (\text{E.6})$$

Con ayuda de un programa de cómputo (Mathematica) se puede verificar que

$$U_\mu \mathcal{L}_\nu^\mu \doteq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ c(\beta_u^2 - 1)\gamma_u^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -c \end{pmatrix}. \quad (\text{E.7})$$

APÉNDICE E. LA COMPONENTE TEMPORAL DE  $J_{(1)}^\nu$  EVALUADA EN EL MARCO COMÓVIL ES LA VARIABLE DE ES

Ahora bien, al analizar la parte temporal se tiene

$$n(-c^2) = c \left( J_{(1)}^4 + J_{(2)}^4 \right), \quad (\text{E.8})$$

$$n(-c^2) = c(-cn_{(1)} - cn_{(2)}), \quad (\text{E.9})$$

$$n = n_{(1)} + n_{(2)}. \quad (\text{E.10})$$

Por otro lado, la parte espacial con ayuda del proyector  $h_\mu^\alpha$

$$nh_\mu^\alpha U^\mu = h_\mu^\alpha \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right), \quad (\text{E.11})$$

donde el  $h_\mu^\alpha$  está definido en la Ec. (3.48), dadas las propiedades ahí expuestas tenemos que

$$0 = h_\mu^\alpha \mathcal{L}_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right),$$

$$0 = R_\nu^\mu \left( J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu \right),$$

pero el tensor  $R_\nu^\mu$  tiene ceros en la parte  $R_m^\nu$ , (recuerde que  $m$  indica parte espacial) lo que implica que la parte espacial del flujo de masa cumple con:

$$J_{(1)}^m + J_{(2)}^m = 0. \quad (\text{E.12})$$

En conclusión, queda verificado que

$$J_{(1)}^\nu + J_{(2)}^\nu = (0, 0, 0, n), \quad (\text{E.13})$$

es decir, la parte temporal del tetraflujo difusivo es la densidad de partículas.

## Apéndice F

# Ecuación de balance de partículas

En este apéndice mostramos parte del álgebra para escribir la ecuaciones de balance de número de partículas descrita en la sección 3.1.1. Partimos de la relación

$$N_{(1),\mu}^{\mu} = \left( \mathcal{L}_{\nu}^{\mu} J_{(1)}^{\nu} \right)_{,\mu} = 0. \quad (\text{F.1})$$

Separamos la parte espacial y temporal,

$$\begin{aligned} \left( \mathcal{L}_a^{\mu} J_{(1)}^a \right)_{,\mu} + \left( \mathcal{L}_4^{\mu} J_{(1)}^4 \right)_{,\mu} &= 0, \\ \left( \mathcal{L}_a^{\mu} J_{(1)}^a \right)_{,\mu} + \mathcal{L}_{4,\mu}^{\mu} J_{(1)}^4 + \mathcal{L}_4^{\mu} \left( J_{(1),\mu}^4 \right) &= 0, \end{aligned}$$

ahora notamos que  $\mathcal{L}_{4,\mu}^{\mu} = \frac{U_{,\mu}^{\mu}}{c}$  y que  $J_{(1)}^4 = cn_{(1)}$  por lo que,

$$\left( \mathcal{L}_a^{\mu} J_{(1)}^a \right)_{,\mu} + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0.$$

Luego separamos la derivada del primer término en parte espacial y temporal

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(1)}^a \right)_{,b} + \left( \mathcal{L}_a^4 J_{(1)}^a \right)_{,4} + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0,$$

notemos que  $\mathcal{L}_a^4 = \frac{\gamma_u u}{c}$ , donde  $u = (u_x, u_y, u_z)$ , entonces

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(1)}^a \right)_{,b} + \left( \frac{\gamma_u u}{c} J_{(1)}^a \right)_{,4} + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0,$$

hacemos un poco de álgebra,

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(1)}^a \right)_{,b} + \frac{\partial}{\partial(ct)} \left( \frac{\gamma_u u}{c} \right) J_{(1)}^a + \frac{\gamma_u u}{c} \frac{\partial}{\partial(ct)} J_{(1)}^a + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0,$$

luego

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(1)}^a \right)_{,b} + \frac{1}{c^2} \left[ \gamma_u \frac{\partial}{\partial t} u + u \frac{\partial \gamma_u}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} \right] J_{(1)}^a + \frac{1}{c^2} \gamma_u u \frac{\partial}{\partial t} J_{(1)}^a + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0,$$

finalmente llegamos a

$$\left( \mathcal{L}_a^b J_{(1)}^a \right)_{,b} + \frac{1}{c^2} \left[ \gamma_u \frac{\partial}{\partial t} U_l + U_l \left( -\frac{u}{c^2} \gamma_u^3 \right) \frac{\partial u}{\partial t} \right] J_{(1)}^l + \frac{1}{c^2} \gamma_u U_l \frac{\partial}{\partial t} J_{(1)}^l + n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0. \quad (\text{F.2})$$

Esta última ecuación en ausencia de flujos disipativos recupera la ecuación de Euler,

$$n_{(1)} U_{,\mu}^{\mu} + U^{\mu} n_{(1),\mu} = 0 \quad (\text{F.3})$$

que es esencial en el método de Chapman-Enskog a primer orden en los gradientes.

## Apéndice G

# Obtención del tensor ímpetu-energía

En este apéndice mostramos el álgebra correspondiente a la obtención del tensor ímpetu-energía correspondiente a la sección 3.1.2. Partimos de la transformación

$$\mathcal{L}_\gamma^\beta \mathcal{L}_\phi^\alpha \tilde{T}^{\gamma\phi},$$

separamos la parte espacial y temporal

$$= \mathcal{L}_4^\beta \mathcal{L}_4^\alpha \tilde{T}^{44} + \underbrace{\mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_4^\alpha \tilde{T}^{a4} + \mathcal{L}_4^\beta \mathcal{L}_a^\alpha \tilde{T}^{4a}}_{=0 \text{ Nivel Euler}} + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \tilde{T}^{ab},$$

$$= \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha n e + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha (p I^{ab} + \Pi^{ab}) + \mathcal{L}_a^\beta U^\alpha \tilde{T}^{a4} + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha \tilde{T}^{4a},$$

reagrupamos,

$$= \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha n e + p \underbrace{\mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha I^{ab}}_{h^{\beta\alpha}} + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \Pi^{ab} + \mathcal{L}_a^\beta U^\alpha \tilde{T}^{a4} + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha \tilde{T}^{4a},$$

donde  $h^{\beta\alpha} = g^{\beta\alpha} + c^{-2} U^\beta U^\alpha$  es el proyector. Llegamos a

$$T^{\alpha\beta} = \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha n e + p h^{\beta\alpha} + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \Pi^{ab} + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a),$$

así identificamos la siguiente expresión para el tensor ímpetu-energía en un marco arbitrario,

$$T^{\alpha\beta} = \underbrace{p g^{\alpha\beta} + \frac{1}{c^2} (p + n e) U^\alpha U^\beta}_{\text{Euler}} + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a) + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \Pi^{ab}.$$

Esta última expresión se obtiene de la naturaleza microscópica de la materia, y deja en claro que el flujo de calor está definido en el marco comóvil, en un sistema de referencia arbitrario la cantidad que se mide es el flujo de energía  $\mathcal{L}_\nu^\alpha q^\nu$ .

## Apéndice H

# Ecuación de balance para la energía interna

En este apéndice mostramos el álgebra correspondiente a la obtención de una ecuación de balance para la energía interna. Partimos de

$$T_{,\alpha}^{\alpha\beta} = 0,$$

colocando el tensor ímpetu-energía completo (Ec. (3.53)) tenemos

$$\left[ \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha n e + p h^{\beta\alpha} + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a) + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \overset{\circ}{\Pi}^{ab} \right]_{,\alpha} = 0,$$

ó

$$\frac{1}{c^2} (U^\beta U^\alpha n e)_{,\alpha} + (p h^{\beta\alpha})_{,\alpha} + \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a)_{,\alpha} + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \overset{\circ}{\Pi}_{,\alpha}^{ab} = 0.$$

Analicemos término a término, el primero es

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} (U^\beta U^\alpha n e)_{,\alpha} &= \frac{1}{c^2} \left[ (U^\beta U^\alpha e) n_{,\alpha} + (U^\beta U^\alpha n) e_{,\alpha} + n e U^\beta (U^\alpha)_{,\alpha} + n e U^\alpha (U^\beta)_{,\alpha} \right] \\ &= \frac{1}{c^2} \left[ U^\beta e \dot{n} + n U^\beta \dot{e} + n e U^\beta \theta + n e \dot{U}^\beta \right], \end{aligned}$$

el segundo es

$$\begin{aligned} (p h^{\beta\alpha})_{,\alpha} &= p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + h_{,\alpha}^{\beta\alpha} p \\ &= p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + p \left( g^{\beta\alpha} + \frac{1}{c^2} U^\beta U^\alpha \right)_{,\alpha} \\ &= p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + \frac{p}{c^2} (U^\beta U^\alpha)_{,\alpha} \\ &= p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + \frac{p}{c^2} (U^\beta U_{,\alpha}^\alpha + U_{,\alpha}^\beta U^\alpha) \\ &= p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + \frac{p}{c^2} (U^\beta \theta + \dot{U}^\beta), \end{aligned}$$

y los dos últimos

$$\begin{aligned}
 \left\{ \frac{1}{c^2} (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a + U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a) + \mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \dot{\Pi}^{ab} \right\}_{,\alpha} &= \frac{1}{c^2} \left[ (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta q^a)_{,\alpha} + (U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha q^a)_{,\alpha} \right] + (\mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha \dot{\Pi}^{ab}) \\
 &= \frac{1}{c^2} \left[ (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta)_{,\alpha} q^a + (U^\alpha \mathcal{L}_a^\beta) q_{,\alpha}^a + (U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha)_{,\alpha} q^a + (U^\beta \mathcal{L}_a^\alpha) q_{,\alpha}^a \right] \\
 &\quad + (\mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha)_{,\alpha} \dot{\Pi}^{ab} + (\mathcal{L}_a^\beta \mathcal{L}_b^\alpha) \dot{\Pi}_{,\alpha}^{ab} \\
 &\equiv V^{\alpha\beta}.
 \end{aligned}$$

En estas ecuaciones hay sumas espaciales con índices latinos  $a = 1, 2, 3$  y sumas que incluyen la coordenada temporal con índices griegos,  $\alpha = 1, 2, 3, 4$ . Al usar el desarrollo de Chapman-Enskog a primer orden se impone una condición: Las variables de estado se evalúan en equilibrio local, eso permite escribir las sumas espaciales como sumas espacio-tiempo, es decir, sólo sustituyendo en la última ecuación índices latinos por griegos  $a \rightarrow \alpha$ . Escribamos la ecuación de balance de ímpetu a nivel Euler juntando los términos antes mencionados, además despreciando los términos que incluyen flujos, tenemos

$$\begin{aligned}
 (T_{\text{Euler}}^{\beta\alpha})_{,\alpha} &= \frac{1}{c^2} \left[ U^\beta e \dot{n} + n U^\beta \dot{e} + n e U^\beta \theta + n e \dot{U}^\beta \right] + p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} + \frac{p}{c^2} (U^\beta \theta + \dot{U}^\beta) = 0 \\
 &= \frac{1}{c^2} U^\beta (e \dot{n} + n e \theta + n \dot{e} + p \theta) + \frac{1}{c^2} (n e + p) \dot{U}^\beta + p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} = 0.
 \end{aligned}$$

A nivel Euler tenemos que  $n_{(1)}\theta + \dot{n}_{(1)} = 0$ , que también se puede escribir como  $n\theta + \dot{n} = 0$ , así que

$$T_{,\alpha}^{\beta\alpha} = \frac{1}{c^2} U^\beta [n\dot{e} + p\theta] + \frac{1}{c^2} (ne + p) \dot{U}^\beta + p_{,\alpha} h^{\beta\alpha} = 0 \quad (\text{H.1})$$

hay que recordar que  $n = n_{(1)} + n_{(2)}$ , y que la presión  $p$  corresponde a la suma de las presiones parciales  $p = p_{(1)} + p_{(2)}$ . Ahora hagamos la contracción  $U_\mu T_{;\nu}^{\mu\nu}$ ,

$$\begin{aligned}
 U_\mu T_{;\nu}^{\mu\nu} &= U_\mu \left[ \frac{1}{c^2} U^\mu [n\dot{e} + p\theta] + \frac{1}{c^2} (ne + p) \dot{U}^\mu + p_{,\alpha} h^{\mu\alpha} \right] \\
 &= \frac{1}{c^2} U_\mu U^\mu [n\dot{e} + p\theta] + \frac{1}{c^2} (ne + p) U_\mu \dot{U}^\mu + U_\mu (p_{,\alpha} h^{\mu\alpha}) \\
 &= - (n\dot{e} + p\theta) = 0,
 \end{aligned}$$

aquí  $U_\mu \dot{U}^\mu$  vale cero porque una cantidad es perpendicular a la otra, lo mismo ocurre con  $U_\mu (p_{,\alpha} h^{\mu\alpha})$ . Entonces tenemos

$$\boxed{n\dot{e} = -p\theta}, \quad (\text{H.2})$$

válido en el nivel Euler, nótese que en términos de las variables de estado se puede reescribir como

$$(n_{(1)} + n_{(2)}) \dot{e} = (p_{(1)} + p_{(2)}) \theta.$$

Sustituyendo la ecuación (H.2) en (H.1) obtenemos

$$\boxed{\frac{1}{c^2} (ne + p) \dot{U}^\beta + h^{\beta\nu} p_{,\nu} = 0}, \quad (\text{H.3})$$

que también se puede escribir como

$$\tilde{\rho} \dot{U}^\beta + h^{\beta\nu} p_{,\nu} = 0, \quad (\text{H.4})$$

donde

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{c^2} (ne + p). \quad (\text{H.5})$$

En nuestro caso, para gases ideales tenemos que  $e = e(T)$ , es decir, la energía interna depende de la temperatura únicamente. De esto se desprende que  $e = C_v T$  y que la ecuación (H.3) represente una ecuación para la temperatura.

## Apéndice I

# Linealización de la ecuación de Boltzmann covariante

En este apéndice detallamos los pasos conducentes a la ecuación de Boltzmann linealizada en el esquema de relatividad especial. Para la especie ( $i$ ), tenemos,

$$v_{(i)}^\alpha f_{(i),\alpha} = J(f_{(i)}f_{(i)}) + J(f_{(i)}f_{(j)}),$$

siendo que hay otra ecuación para la especie ( $j$ ) con la misma estructura. En este apéndice vamos a linealizar a la Chapman-Enskog con el desarrollo a primer orden

$$f_{(i)} = f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}).$$

Primero la parte colisional,

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = \int \left( \left( f_{(ai)}^{(0)\prime} + f_{(ai)}^{(0)\prime} \phi_{(ai)} \right) \left( f_{(a)}^{(0)\prime} + f_{(a)}^{(0)\prime} \phi_{(a)} \right) - \left( f_{(ai)}^{(0)} + f_{(ai)}^{(0)} \phi_{(ai)} \right) \left( f_{(a)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)} + \phi_{(a)} \right) \right) \\ \times W(v, v_{(i)} | v', v'_{(i)}) \frac{d^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^4} \frac{d^3 v'}{v'^4} \frac{d^3 v'_{(i)}}{v'^4_{(i)}}$$

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = \int \left[ f_{(ai)}^{(0)\prime} f_{(a)}^{(0)\prime} + f_{(ai)}^{(0)\prime} f_{(a)}^{(0)\prime} \phi_{(a)} + f_{(a)}^{(0)\prime} f_{(ai)}^{(0)\prime} \phi_{(ai)} + f_{(ai)}^{(0)\prime} f_{(a)}^{(0)\prime} \phi_{(ai)} \phi_{(a)} \right. \\ \left. - f_{(ai)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)} - f_{(ai)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)} \phi_{(a)} - f_{(a)}^{(0)} f_{(ai)}^{(0)} \phi_{(ai)} - f_{(ai)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)} \phi_{(ai)} \phi_{(a)} \right] W_{(aa)} \frac{d^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^4} \frac{d^3 v'}{v'^4} \frac{d^3 v'_{(i)}}{v'^4_{(i)}},$$

y a primer orden,

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = \int \left( \underbrace{f_{(ai)}^{(0)\prime} f_{(a)}^{(0)\prime} - f_{(ai)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)}}_{=0 \text{ (equilibrio)}} + f_{(ai)}^{(0)\prime} f_{(a)}^{(0)\prime} \phi_{(a)} + f_{(a)}^{(0)\prime} f_{(ai)}^{(0)\prime} \phi_{(ai)} - f_{(ai)}^{(0)} f_{(a)}^{(0)} \phi_{(a)} - f_{(a)}^{(0)} f_{(ai)}^{(0)} \phi_{(ai)} \right) \\ W_{(aa)} \frac{d^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^4} \frac{d^3 v'}{v'^4} \frac{d^3 v'_{(i)}}{v'^4_{(i)}}$$

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = \int f_{(a)}^{(0)} f_{(ai)}^{(0)} \underbrace{(\phi_{(a)} + \phi_{(ai)} - \phi_{(a)} - \phi_{(ai)})}_{\Delta\phi_{(a)}} W_{(aa)} \frac{d^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^4} \frac{d^3 v'}{v'^4} \frac{d^3 v'_{(i)}}{v'^4_{(i)}},$$

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = f_{(a)}^{(0)} \underbrace{\int [f_{(ai)}^{(0)} \Delta \phi_{(a)}] W_{(aa)} \frac{d^3 v_{(i)}}{v_{(i)}^4} \frac{d^3 v'}{v'^4} \frac{d^3 v'_{(i)}}{v_{(i)}'^4}}_{C(\phi_{(a)})},$$

$$J(f_{(ai)}f'_{(a)}) = f_{(a)}^{(0)} C(\phi_{(a)}).$$

Por el mismo argumento, para colisiones de partículas (a), (b):

$$J(f_{(a)}f_{(b)}) = \int \left( \left( f_{(a)}^{(0)'} + f_{(a)}^{(0)'} \phi_{(a)}' \right) \left( f_{(b)}^{(0)'} + f_{(b)}^{(0)'} \phi_{(b)}' \right) - \left( f_{(a)}^{(0)} + f_{(a)}^{(0)} \phi_{(a)} \right) \left( f_{(b)}^{(0)} + f_{(b)}^{(0)} \phi_{(b)} \right) \right) \\ \times W_{(ab)} \frac{d^3 v_{(b)}}{v_{(b)}^4} \frac{d^3 v'_{(a)}}{v_{(a)}'^4} \frac{d^3 v'_{(b)}}{v_{(b)}'^4},$$

$$J(f_a f_b) = \int \dots \int \left[ f_a^{(0)'} f_b^{(0)'} - f_a^{(0)} f_b^{(0)} + f_a^{(0)'} f_b^{(0)'} \phi_b' \right. \\ \left. + f_b^{(0)'} f_a^{(0)'} \phi_a' - f_a^{(0)} f_b^{(0)} \phi_b - f_b^{(0)} f_a^{(0)} \phi_a + \mathcal{O}^2(\phi) \right] W_{(ab)} \frac{d^3 v_{(b)}}{v_{(b)}^4} \frac{d^3 v'_{(a)}}{v_{(a)}'^4} \frac{d^3 v'_{(b)}}{v_{(b)}'^4},$$

ahora definimos

$$J(f_{(a)}f_{(b)}) = \int \dots \int f_{(a)}^{(0)'} f_{(b)}^{(0)'} \underbrace{[\phi_{(b)}' + \phi_{(a)}' - \phi_{(b)} - \phi_{(a)}]}_{\Delta(\phi_{(a)} + \phi_{(b)})} W_{(ab)} \frac{d^3 v_{(b)}}{v_{(b)}^4} \frac{d^3 v'_{(a)}}{v_{(a)}'^4} \frac{d^3 v'_{(b)}}{v_{(b)}'^4},$$

y

$$J(f_{(a)}f_{(b)}) = f_{(a)}^{(0)} \underbrace{\int \dots \int f_{(b)}^{(0)} \Delta(\phi_{(a)} + \phi_{(b)}) W_{(ab)} \frac{d^3 v_{(b)}}{v_{(b)}^4} \frac{d^3 v'_{(a)}}{v_{(a)}'^4} \frac{d^3 v'_{(b)}}{v_{(b)}'^4}}_{C(\phi_{(a)} + \phi_{(b)})},$$

$$J(f_{(a)}f_{(b)}) = f_{(a)}^{(0)} [C(\phi_{(a)} + \phi_{(b)})].$$

Finalmente el término de colisiones linealizado de la ecuación de Boltzmann queda,

$$J(f_{(a)}f_{(a)}) + J(f_{(a)}f_{(b)}) = f_{(a)}^{(0)} [C(\phi_{(a)}) + C(\phi_{(a)} + \phi_{(b)})].$$

Ahora linealizemos la parte izquierda o mejor conocida como término de arrastre de la ecuación de Boltzmann,

$$v_{(i)}^\alpha f_{(i),\alpha} = v_{(i)}^\alpha \left( f_{(i)}^{(0)} (1 + \phi_{(i)}) \right)_{,\alpha},$$

por regla del producto de derivadas

$$= v_{(i)}^\alpha \left( f_{(i)}^{(0)} \right)_{,\alpha} + v_{(i)}^\alpha \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right)_{,\alpha},$$

separo índices en parte temporal,  $v_{(i)}^4 = \gamma_{v_{(i)}} c$  y espacial  $v_{(i)}^l = \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)}$ ,

$$= v_{(i)}^4 \left( f_{(i)}^{(0)} \right)_{,4} + v_{(i)}^l \left( f_{(i)}^{(0)} \right)_{,l} + v_{(i)}^4 \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right)_{,4} + v_{(i)}^l \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right)_{,l},$$

$$= (\gamma_{v_{(i)}} c) \frac{\partial}{\partial(ct)} f_{(i)}^{(0)} + \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)} \cdot \nabla f_{(i)}^{(0)} + (\gamma_{v_{(i)}} c) \frac{\partial}{\partial(ct)} \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right) + \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)} \cdot \nabla \left( f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)} \right),$$

$$\begin{aligned}
 &= \gamma_{v_{(i)}} \frac{\partial}{\partial t} f_{(i)}^{(0)} + \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)} \cdot \nabla f_{(i)}^{(0)} + \underbrace{(\gamma_{v_{(i)}} c) \frac{\partial}{\partial (ct)} (\gamma_{v_{(i)}} \phi_a) + \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)} \cdot \nabla (f_{(i)}^{(0)} \phi_{(i)})}_{\text{no es lineal en } |\nabla|}, \\
 &= \gamma_{v_{(i)}} \frac{\partial}{\partial t} f_{(i)}^{(0)} + \gamma_{v_{(i)}} \vec{w}_{(i)} \cdot \nabla f_{(i)}^{(0)}, \\
 &= v_{(i)}^\alpha (f_{(i)}^{(0)})_{,\alpha}.
 \end{aligned}$$

Entonces la ecuación de Boltzmann a primer orden en los gradientes según el desarrollo de Chapman-Enskog

$$\boxed{v_{(i)}^\mu (f_{(i)}^{(0)})_{,\mu} = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})]}. \quad (1.1)$$

Usando la propiedad (3.50) podemos escribir,

$$v_{(i)}^\mu \left[ -\frac{1}{c^2} U_\mu U^\nu f_{(i),\nu}^{(0)} + h_\mu^\nu f_{(i),\nu}^{(0)} \right] = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})]$$

luego

$$-v_{(i)}^\mu \frac{1}{c^2} U_\mu U^\nu f_{(i),\nu}^{(0)} + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i),\nu}^{(0)} = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})],$$

entonces

$$-v_{(i)}^\mu \frac{1}{c^2} U_\mu \dot{f}_{(i)}^{(0)} + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i),\nu}^{(0)} = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})], \quad (1.2)$$

donde estamos usando la siguiente notación para la derivada total:

$$\dot{(\ )} \equiv U^\nu (\ )_{,\nu}. \quad (1.3)$$

Ahora usamos la hipótesis funcional en  $\dot{f}_{(i)}^{(0)}$

$$\dot{f}_{(i)}^{(0)} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \dot{n}_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial U^\alpha} \dot{U}^\alpha + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \dot{T}, \quad (1.4)$$

y para los gradientes

$$\frac{\partial}{\partial x^\nu} f_{(i)}^{(0)} = \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} n_{(i),\nu} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial U^\alpha} U_{,\nu}^\alpha + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} T_{,\nu}. \quad (1.5)$$

Sustituyendo la Ecs. (1.4) y (1.5) en (1.2) tenemos

$$-v_{(i)}^\mu \frac{1}{c^2} U_\mu \left[ \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} \dot{n}_{(i)} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial U^\alpha} \dot{U}^\alpha + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} \dot{T} \right] + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left[ \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} n_{(i),\nu} + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial U^\alpha} U_{,\nu}^\alpha + \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} T_{,\nu} \right] \quad (1.6)$$

$$= f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})]. \quad (1.7)$$

Necesitamos las derivadas de la función de distribución de equilibrio local

$$f_{(i)}^{(0)} = \frac{n_{(i)}}{4\pi c^3 z_{(i)} \mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)} \exp\left(\frac{U^\beta v_{(i)\beta}}{z_{(i)} c^2}\right) \quad (1.8)$$

respecto a las variables de estado, tenemos que

$$\frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial n_{(i)}} = \frac{1}{n_{(i)}} f_{(i)}^{(0)}, \quad \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial U^\alpha} = \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)} c^2} f_{(i)}^{(0)}, \quad \frac{\partial f_{(i)}^{(0)}}{\partial T} = -\frac{1}{T} g_{(i)} f_{(i)}^{(0)}, \quad (1.9)$$

$$\text{donde } g_{(i)} \equiv 1 + \frac{1}{z_{(i)}c^2} U^\mu v_{(i)\mu} + \frac{\mathcal{K}_1\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}{2z_{(i)}\mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)} + \frac{\mathcal{K}_3\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}{2z_{(i)}\mathcal{K}_2\left(\frac{1}{z_{(i)}}\right)}.$$

Por otra parte las ecuaciones de Euler

$$\dot{n}_{(i)} = -n_{(i)}\theta, \quad \dot{U}^\alpha = -\frac{h^{\alpha\nu}p_{,\nu}}{\tilde{\rho}}, \quad \dot{T} = -\frac{p\theta}{nC_v}, \quad (I.10)$$

donde

$$\theta \equiv U_\mu^\mu. \quad (I.11)$$

Sustituimos las ecuaciones (I.9) y (I.10) en (I.6), obteniendo que

$$\begin{aligned} -v_{(i)}^\mu \frac{1}{c^2} U_\mu \left[ \left( \frac{f_{(i)}^{(0)}}{n_{(i)}} \right) [-n_{(i)}\theta] + \left( \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} f_{(i)}^{(0)} \right) \left[ -\frac{h^{\alpha\nu}p_{,\nu}}{\tilde{\rho}} \right] + \left( -\frac{1}{T} g_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \right) \left[ -\frac{p\theta}{nC_v} \right] \right] \\ + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left[ \left( \frac{f_{(i)}^{(0)}}{n_{(i)}} \right) n_{(i),\nu} + \left( \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} f_{(i)}^{(0)} \right) U_{,\nu}^\alpha + \left( -\frac{1}{T} g_{(i)} f_{(i)}^{(0)} \right) T_{,\nu} \right] \\ = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})], \end{aligned}$$

ahora, hacemos

$$p_{,\alpha} = \frac{\partial p}{\partial n} n_{,\alpha} + \frac{\partial p}{\partial T} T_{,\alpha},$$

considerando un gas ideal

$$p = nkT = p_{(i)} + p_{(j)} = (n_{(i)} + n_{(j)}) kT,$$

entonces

$$p_{,\alpha} = (kT) n_{,\alpha} + (nk) T_{,\alpha}.$$

Al sustituir la información anterior en la ecuación de Boltzmann linealizada tenemos

$$\begin{aligned} -v_{(i)}^\mu \frac{1}{c^2} U_\mu f_{(i)}^{(0)} \left[ -\theta - \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} \frac{h^{\alpha\nu}p_{,\nu}}{\tilde{\rho}} + \frac{1}{T} g_{(i)} \frac{p\theta}{nC_v} \right] \\ + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)} \left[ \frac{1}{n_{(i)}} n_{(i),\nu} + \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} U_{,\nu}^\alpha - \frac{1}{T} g_{(i)} T_{,\nu} \right] \\ = f_{(i)}^{(0)} [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})], \end{aligned}$$

o bien,

$$\begin{aligned} v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} U_\mu \theta + \frac{1}{c^2} U_\mu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} \frac{h^{\alpha\nu}p_{,\nu}}{\tilde{\rho}} - \frac{1}{c^2} U_\mu \frac{1}{T} g_{(i)} \frac{p\theta}{nC_v} \right] \\ + v_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left[ (\ln n_{(i)})_{,\nu} + \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} U_{,\nu}^\alpha - g_{(i)} (\ln T)_{,\nu} \right] \\ = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})], \end{aligned}$$

que podemos reescribir como

$$\begin{aligned} v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} U_\mu \theta + \frac{1}{c^2} U_\mu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} \frac{h^{\alpha\nu}p_{,\nu}}{\tilde{\rho}} - \frac{1}{c^2} U_\mu \frac{1}{T} g_{(i)} \frac{p\theta}{nC_v} + h_\mu^\nu (\ln n_{(i)})_{,\nu} + h_\mu^\nu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} U_{,\nu}^\alpha - g_{(i)} h_\mu^\nu (\ln T)_{,\nu} \right] \\ = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})], \end{aligned}$$

usando  $p = nkT$ ,

$$\begin{aligned} v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} \left( 1 + g_{(i)} \frac{k}{C_v} \right) U_\mu \theta + \frac{1}{c^4 z_{(i)} \tilde{\rho}} U_\mu v_{(i)\alpha} h^{\alpha\nu} (p_{,\nu}) + h_\mu^\nu \frac{1}{n_{(i)}} n_{(i),\nu} + h_\mu^\nu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)}c^2} U_{,\nu}^\alpha - \frac{1}{T} g_{(i)} h_\mu^\nu T_{,\nu} \right] \\ = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})] \end{aligned}$$

o bien

$$v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} \left( 1 + g_{(i)} \frac{k}{C_v} \right) U_\mu \theta + \frac{1}{c^4 z_{(i)} \rho} U_\mu v_{(i)\alpha} h^{\alpha\nu} (p, \nu) + h_\mu^\nu \ln n_{(i),\nu} + h_\mu^\nu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)} c^2} U_{,\nu}^\alpha - g_{(i)} h_\mu^\nu \ln T_{,\nu} \right] = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})].$$

Finalmente llegamos a

$$\begin{aligned} & v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^2} \left( 1 + g_{(i)} \frac{k}{C_v} \right) U_\mu \theta \right] \\ & + v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^4 z_{(i)} \rho} U_\mu v_{(i)\alpha} h^{\alpha\nu} (p, \nu) + h_\mu^\nu \ln n_{(i),\nu} \right] \\ & - v_{(i)}^\mu [g_{(i)} h_\mu^\nu \ln T_{,\nu}] + v_{(i)}^\mu \left[ h_\mu^\nu \frac{v_{(i)\alpha}}{z_{(i)} c^2} U_{,\nu}^\alpha \right] \\ & = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})]. \end{aligned} \quad (I.12)$$

En el límite no relativista, es decir, al hacer  $z_{(i)} \rightarrow 0$  esta última ecuación se transforma en:

$$\vec{c}_i \cdot \left[ \left( \frac{m_i c_i^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T + \frac{m_i}{kT} \vec{c}_i \cdot \nabla \vec{u} + \frac{n_i}{n} \vec{d}_{ij} \right] = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})] \quad (I.13)$$

donde  $c_i^2$  es la velocidad caótica de la especie  $i$ , y

$$\vec{d}_{ij} = \nabla n_{i0} + \frac{n_i m_j - m_i}{n \rho} \nabla \ln p = -\vec{d}_{ji}, \quad (I.14)$$

es la fuerza de difusión.

## Apéndice J

# Arreglo de la ecuación de Boltzmann para tres fuerzas termodinámicas arbitrarias

En este apéndice se muestra el arreglo arbitrario de la ecuación de Boltzmann que define tres fuerzas como se menciona en la sección 4.1. Partimos de la Ec. (3.90) omitiendo los términos asociados con la viscosidad

$$v_{(i)}^\mu \left[ \frac{1}{c^4 z_{(i)} \bar{\rho}} U_\mu v_{(i)\alpha} h^{\alpha\nu} (p, \nu) + h_\mu^\nu (\ln n_{(i)})_{,\nu} \right] - v_{(i)}^\mu \left[ g_{(i)} h_\mu^\nu (\ln T)_{,\nu} \right] = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})] . \quad (\text{J.1})$$

En el marco comóvil  $U^\mu = (0, 0, 0, c)$ , entonces en el primer término  $v_{(i)}^\mu U_\mu = -\gamma_{k_{(i)}} c^2$ , tenemos

$$K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left[ -\frac{\gamma_{k_{(i)}}}{z_{(i)} c^2 \bar{\rho}} p_{,\nu} + (\ln n_{(i)})_{,\nu} - g_{(i)} (\ln T)_{,\nu} \right] = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})] , \quad (\text{J.2})$$

a continuación hacemos la separamos  $p_{,\mu} = (p_{(i)} + p_{(j)})_{,\mu} = n_{(i)} kT_{,\mu} + kT n_{(i),\mu} + p_{(j),\mu}$ ,

$$\begin{aligned} & -K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left\{ \frac{\gamma_{k_{(i)}}}{z_{(i)} c^2 \bar{\rho}} p_{(j),\nu} \right\} + K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left\{ \left( 1 - \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(i)}}{z_{(i)} c^2 \bar{\rho}} kT \right) (\ln n_{(i)})_{,\nu} \right\} \\ & -K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu \left( 1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) + \gamma_{k_{(i)}} \frac{1}{z_{(i)} c^2 \bar{\rho}} n_{(i)} kT \right) (\ln T)_{,\nu} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})] . \end{aligned} \quad (\text{J.3})$$

Veamos otra relación que se puede utilizar,

$$\begin{aligned} p_{(i),\mu} &= p_{,\mu} - p_{(i),\mu} \\ &= p_{,\mu} - kT n_{(i),\mu} - n_{(i)} kT_{,\mu} \\ &= p_{,\mu} - kT n_{(i),\mu} - \frac{n_{(i)}}{n} (p_{,\mu} - kT n_{,\mu}) \\ &= \left( 1 - \frac{n_{(i)}}{n} \right) p_{,\mu} - kT \left( n_{(i),\mu} - \frac{n_{(i)}}{n} n_{,\mu} \right) , \end{aligned} \quad (\text{J.4})$$

definimos  $n_{(i)0} = \frac{n_{(i)}}{n}$ , entonces

$$\frac{n}{n_{(i)}} (n_{(i)0})_{,\mu} = \frac{n}{n_{(i)}} \left( \frac{1}{n} n_{(i),\mu} - n_{(i)} \frac{1}{n^2} n_{,\mu} \right) = \frac{1}{n_{(i)}} n_{(i),\mu} - \frac{1}{n} n_{,\mu} , \quad (\text{J.5})$$

luego,  $nn_{(i)0,\mu} = n_{(i),\mu} - \frac{n_{(i)}}{n} n_{,\mu}$  por lo tanto

$$p_{(j),\mu} = \left(1 - \frac{n_{(i)}}{n}\right) p_{,\mu} - kT (nn_{(i)0,\mu}), \quad (\text{J.6})$$

$$p_{(j),\mu} = \frac{n}{n_{(i)}} \left[ \frac{n_{(i)}}{n} \left(1 - \frac{n_{(i)}}{n}\right) p_{,\mu} - kT n_{(i)} n_{(i)0,\mu} \right], \quad (\text{J.7})$$

$$p_{(j),\mu} = \frac{n}{n_{(i)}} \left[ \left(\frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2}\right) p_{,\mu} - kT n_{(i)} n_{(i)0,\mu} \right]. \quad (\text{J.8})$$

Regresamos a la Ec. (J.3)

$$\begin{aligned} & -K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n}{n_{(i)}} \left\{ \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} \left[ \left(\frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2}\right) p_{,\nu} - kT n_{(i)} n_{(i)0,\nu} \right] \right\} + \\ & \quad + K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left(1 - \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} kT\right) (\ln n_{(i)})_{,\nu} \\ & - K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left(1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) + \gamma_k \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} n_{(i)} kT\right) (\ln T)_{,\nu} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]. \end{aligned} \quad (\text{J.9})$$

Vamos a sumar y restar lo siguiente

$$\begin{aligned} K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(j)} kT}{z_{(j)} c^2 \tilde{\rho}} \left( (\ln n_{(i)})_{,\nu} + (\ln T)_{,\nu} \right) & = K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(j)} kT}{z_{(j)} c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n}{n_{(i)}} n_{(i)0,\nu} + (\ln n)_{,\nu} + (\ln T)_{,\nu} \right) \\ & = K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(j)} kT}{z_{(j)} c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n}{n_{(i)}} n_{(i)0,\nu} + \frac{1}{p} p_{,\nu} \right), \end{aligned} \quad (\text{J.10})$$

de tal forma que la Ec. (J.9) toma la forma

$$\begin{aligned} & -K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n}{n_{(i)}} \left\{ \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2} p_{,\nu} - \frac{kT n_{(i)}}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} n_{10,\nu} - \frac{n_{(j)} kT}{z_{(j)} c^2 \tilde{\rho}} \left( n_{(i)0,\nu} + \frac{n_{(i)}}{n} \frac{1}{p} p_{,\nu} \right) \right\} \\ & \quad + K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left\{ \left(1 - \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(i)}}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} kT\right) (\ln n_{(i)})_{,\nu} - \gamma_{k_{(i)}} \frac{n_{(j)} kT}{z_{(j)} c^2 \tilde{\rho}} \left( (\ln n_{(i)})_{,\nu} + (\ln T)_{,\nu} \right) \right\} \\ & - K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left\{ \left(1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) + \gamma_k \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} n_{(i)} kT\right) (\ln T)_{,\nu} \right\} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]. \end{aligned}$$

Inspeccionamos un poco y llegamos a

$$\begin{aligned} & K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \gamma_{k_{(i)}} \frac{n}{n_{(i)}} \left\{ \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2 \tilde{\rho} c^2} \left( \frac{1}{z_{(j)}} - \frac{1}{z_{(i)}} \right) p_{,\nu} + \frac{kT}{\tilde{\rho} c^2} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) n_{(i)0,\nu} \right\} \\ & \quad + K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left\{ \left(1 - \gamma_{k_{(i)}} \frac{kT}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right) (\ln n_{(i)})_{,\nu} \right\} \\ & \quad - K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left(1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) + \gamma_{k_{(i)}} \frac{kT}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right) (\ln T)_{,\nu} \\ & = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]. \end{aligned} \quad (\text{J.11})$$

Y finalmente

$$\begin{aligned} & K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left\{ \gamma_{k_{(i)}} \frac{n}{n_{(i)}} d_{\nu}^{(i)(j)*} + \left[1 - \gamma_{k_{(i)}} \frac{k_B T}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) \right] (\ln n_{(i)})_{,\nu} \right\} \\ & \quad + K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} \left\{ 1 + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(i)) - \gamma_{k_{(i)}} \frac{k_B T}{c^2 \tilde{\rho}} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) (\ln T)_{,\nu} \right\} \\ & = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})], \end{aligned} \quad (\text{J.12})$$

donde

$$d_{\nu}^{(i)(j)*} = \frac{kT}{\tilde{\rho} c^2} \left( \frac{n_{(i)}}{z_{(i)}} + \frac{n_{(j)}}{z_{(j)}} \right) n_{(i)0,\nu} + \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n^2 \tilde{\rho} c^2} \left( \frac{1}{z_{(j)}} - \frac{1}{z_{(i)}} \right) p_{,\nu} \quad (\text{J.13})$$

juega el papel de la fuerza de difusión.

## Apéndice K

# Arreglo de la ecuación de Boltzmann para dos fuerzas termodinámicas

En este apéndice mostramos como se hace el arreglo de la ecuación de Boltzmann linealizada en la representación de dos fuerzas termodinámicas como lo describimos en la sección 4.2. Partimos analizando el lado izquierdo de la ecuación (3.90):

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ -\gamma_{k_{(i)}} \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} p_{,\nu} + (\ln n_{(i)})_{,\nu} - \left( -1 - \frac{\gamma_{k_{(i)}}}{z_{(i)}} + \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{z_{(i)} \mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) (\ln T)_{,\nu} \right\} \quad (\text{K.1})$$

recordando que  $\frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} = \frac{n_{(i),\nu}}{n_{(i)}} + \frac{T_{,\nu}}{T}$  tenemos

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ -\gamma_{k_{(i)}} \frac{1}{z_{(i)} c^2 \tilde{\rho}} p_{,\nu} + \frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} + \left( \frac{\gamma_{k_{(i)}}}{z_{(i)}} - \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{z_{(i)} \mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) (\ln T)_{,\nu} \right\} \quad (\text{K.2})$$

$$= \frac{K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)}}{z_{(i)}} \left\{ -\frac{\gamma_{k_{(i)}}}{c^2 \tilde{\rho}} p_{,\nu} + z_{(i)} \frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} + \left( \gamma_{k_{(i)}} - \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) (\ln T)_{,\nu} \right\}. \quad (\text{K.3})$$

Ahora, introduciendo la definición  $nh_E = c^2 \tilde{\rho}$  se obtiene

$$\frac{K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)}}{z_{(i)}} \left\{ -\frac{\gamma_{k_{(i)}}}{nh_E} p_{,\nu} + z_{(i)} \frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} + \left( \gamma_{k_{(i)}} - \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) (\ln T)_{,\nu} \right\}, \quad (\text{K.4})$$

lo que sigue es sumar y restar  $\frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \frac{1}{nh_E} p_{,\nu}$ , luego de unos pasos algebraicos

$$\frac{K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)}}{z_{(i)}} \left\{ -\frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \frac{1}{nh_E} p_{,\nu} + z_{(i)} \frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} + \left( \gamma_{k_{(i)}} - \frac{\mathcal{K}_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\mathcal{K}_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) \left[ \frac{T_{,\nu}}{T} - \frac{1}{nn_E} p_{,\nu} \right] \right\}. \quad (\text{K.5})$$

Analicemos los dos primeros términos

$$\begin{aligned} \frac{K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)}}{z_{(i)}} \left\{ -\frac{K_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{K_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \frac{1}{nh_E} p_{,\nu} + z_{(i)} \frac{p_{(i),\nu}}{p_{(i)}} \right\} &= \frac{K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)}}{z_{(i)}} \left\{ -\frac{K_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{K_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \frac{1}{nh_E} p_{,\nu} + z_{(i)} \frac{n}{n_{(i)}} (n_{(i)0})_{,\nu} + z_{(i)} \frac{p_{,\nu}}{p} \right\} \\ &= K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)} \frac{n}{n_{(i)}} \left[ \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n} \left( \frac{m_{(j)} G(z_{(j)}) - m_{(i)} G(z_{(i)})}{\tilde{\rho}} \right) \frac{p_{,\nu}}{p} + (n_{(i)0})_{,\nu} \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} &K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)} \frac{n}{n_{(i)}} \left[ d_\nu^{(i)} \right] \\ &+ K_{(i)}^\mu h_\mu^\nu f_{(i)}^{(0)} \frac{1}{z_{(i)}} \left( \gamma_{k1} - \frac{\kappa_3 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)}{\kappa_2 \left( \frac{1}{z_{(i)}} \right)} \right) \left[ \frac{T_{,\nu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\nu} \right] \\ &= [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})] \end{aligned} \quad (K.10)$$

donde

$$d_\nu^{(i)} = \frac{n_{(i)} n_{(j)}}{n} \left( \frac{m_{(j)} G(z_{(j)}) - m_{(i)} G(z_{(i)})}{\tilde{\rho}} \right) \frac{p_{,\nu}}{p} + (n_{(i)0})_{,\nu}, \quad (K.11)$$

juega el papel de la fuerza de difusión. Esta última ecuación es la fuerza de difusión que no solo recupera correctamente el límite no-relativista sino que lleva a que se satisfagan las Relaciones de Reciprocidad de Onsager.

## Apéndice L

# Arreglo de la ecuación de Boltzmann para tres fuerzas termodinámicas, incluyendo la llamada fuerza volumétrica

En este apéndice mostramos como se hace la reestructuración de la ecuación de Boltzmann linealizada en el esquema de tres fuerzas termodinámicas como lo describimos en la sección 4.3. Partimos analizando el lado izquierdo de la ecuación (6.1)

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ \frac{n}{n_{(i)}} [d_{\nu}^{(i)}] + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) \left[ \frac{T_{,\nu}}{T} - \frac{1}{nh_E} p_{,\nu} \right] \right\}, \quad (\text{L.1})$$

separamos de la siguiente forma

$$K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ \frac{n}{n_{(i)}} [d_{\nu}^{(i)}] + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) \frac{T_{,\nu}}{T} - \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) \frac{n_{(i)} k T}{nh_E} \frac{p_{,\nu}}{p_{(i)}} \right\}. \quad (\text{L.2})$$

Esta separación conduce directamente a que la ecuación de Boltzmann se pueda escribir de la forma

$$\boxed{K_{(i)}^{\mu} h_{\mu}^{\nu} f_{(i)}^{(0)} \left\{ \frac{n}{n_{(i)}} [d_{\nu}^{(i)}] + \frac{1}{z_{(i)}} (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) \left[ \frac{T_{,\nu}}{T} \right] - (\gamma_{k_{(i)}} - G(z_{(i)})) [V_{\nu}] \right\} = [C(\phi_{(i)}) + C(\phi_{(i)}, \phi_{(j)})]} \quad (\text{L.3})$$

donde se identifica a la fuerza

$$V_{\nu} \equiv \left[ \frac{n_{(i)} m_{(i)} p_{,\nu}}{\tilde{\rho} p_{(i)}} \right], \quad (\text{L.4})$$

con la fuerza volumétrica.

# Apéndice M

## Notación

$\rho$	Densidad de masa local total
$\rho_{(i)}$	Densidad de masa local para la especie $(i)$
$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$	Velocidad baricéntrica (velocidad hidrodinámica total)
$\mathbf{u}_{(i)}(\mathbf{r}, t)$	Velocidad hidrodinámica para la especie $(i)$
$\mathbf{T}$	Tensor de esfuerzos
$p$	Presión
$\epsilon$	Densidad de energía interna total
$\mathbf{J}_q$	Flujo disipativo de calor
$\mathbf{J}_s$	Flujo disipativo de entropía
$s$	Entropía local
$\sigma$	Producción de entropía
$f_{(i)}$	Función de distribución para la especie $(i)$
$\mathbf{v}_{(i)}$	Velocidad molecular de la especie $(i)$
$g_{(ij)}$	Velocidad relativa entre moléculas $(i)$ - $(j)$
$\mathbf{k}_{(i)}$	Velocidad caótica, térmica o peculiar para una partícula de la especie $(i)$
$m_{(i)}$	Masa de una partícula de la especie $(i)$
$n_{(i)}(\mathbf{r}, t)$	Número de partículas en una localidad $\mathbf{r}$ a un tiempo $t$
$T(\mathbf{r}, t)$	Temperatura local
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\phi_{(i)}^n$	Corrección $n$ -ésima a la función de distribución $f_{(i)}$
$\mathbf{d}_{(ij)}$	Fuerza de difusión
$I_{(ij)}(\phi_{(i)} + \phi_{(j)})$	Kernel de colisión linealizado
$\{A_{(i)}, B_{(i)}, D_{(i)}\}$	Coefficientes indeterminados

$T(\mathbf{r}, t)$	Temperatura local
$h_{(i)}$	Enatalpía específica de mezclado
$L_{qq}$	Conductividad térmica (Efecto Fourier)
$L_{qd}$	Termodifusión
$L_{dq}$	Difusión térmica
$L_{dd}$	Difusión
$z_{(i)}$	Parámetro relativista
$v_{(i)}^\alpha$	Tetravelocidad molecular de una partícula de la especie $(i)$
$\gamma_x$	Factor de Lorentz respecto a una velocidad $x$
$c$	Velocidad de la luz
$F_{(ij)}$	Flujo invariante
$\Sigma_{(ij)}$	Sección de colisión
$d\Omega_{(ij)}$	Elemento de ángulo solido $(i)$ - $(j)$
$K_{(i)}^\alpha$	Tetravelocidad caótica, térmica o peculiar
$U^\alpha$	Tetravelocidad baricéntrica para la mezcla
$\mathcal{L}_\mu^\nu$	Transformación de Lorentz asociada a una tetravelocidad hidrodinámica $U^\beta$
$N^\alpha$	Tetraflujo total de masa
$J_{(i)}^\nu$	Tetraflujo disipativo de masa para la especie $(i)$
$T^{\alpha\beta}$	Tensor energía-ímpetu
$\tilde{T}^{\alpha\beta}$	Tensor energía-ímpetu medido en el marco comóvil
$q^\alpha$	Tetraflujo de energía
$h^{\alpha\beta}$	Proyector
$g^{\alpha\beta}$	Métrica
$J_{VOL}^\alpha$	Tetraflujo de volumen

# Bibliografía

- [1] S. Brush, *The kind of motion we call Heat*; North-Holland, Amsterdam, (1986).
- [2] J. Meixner; *Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Z. Phys. Chem. **B53**, 244 (1943).
- [3] S.R. Groot de, P. Mazur; *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, Mineola, N.Y., (1984).
- [4] L. García-Colín, P. Goldstein, *La física de los procesos irreversibles*, Tomo 1, El Colegio Nacional (2003).
- [5] L. Boltzmann, *Lectures on gas theory*, Dover Publ. Inc., Mineola, N. Y., (1964).
- [6] T. Carleman, *Problèmes mathématiques dans la théorie cinétique des gaz*. (Publications Scientifiques de l'Institut mi Hag-Leffler, Vol. 2; Upsala, 1957).
- [7] R. Courant., D. Hilbert., *Methods of Mathematical Physics, Vol. 1*, Interscience Publishers (1953).
- [8] J. J. O'Connor y E. F. Robertson; David Enskog; Biografías de St Andrews University, <http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Biographies/Enskog.html>.
- [9] S. Chapman y T.G. Cowling; *The mathematical theory of non uniform Gases*, 3 Ed, Cambridge University Press (1970).
- [10] N. N. Bogoliubov, *Problems of a dynamical theory in statistical physics* (Russian); Traducción al Inglés en: *Studies in statistical mechanics 1*, Eds J de Boer y G. E. Uhlenbeck, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1946).
- [11] L. S. García-Colín, M. S. Green, F. Chaos, *The Chapman-Enskog solution of the generalized Boltzmann equation*, Physica **32**, 450-478, (1966).
- [12] C. Eckart; *The Thermodynamics of Irreversible Processes. III*, J. Phys. Rev. **58**, 919-924 (1940).
- [13] W. A. Hiscock, L. Lindblom; *Generic instabilities in first-order dissipative relativistic fluid theories*, Phys. Rev. D. **31** 4, 725 (1985).
- [14] A.L. García-Perciante, L.S. García-Colín, Alfredo Sandoval-Villalazo; *On the nature of the so called generic instabilities in dissipative relativistic hydrodynamics*, Gen. Relativ. Gravit. **41**, 1645-1654 (2009).
- [15] W. A. Hiscock, L. Lindblom; *Non Linear Pathologies in relativistic heat-conducting fluid theories*. Phys Lett A, **131**, 509, (1988).
- [16] D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon; *Extended Irreversible Thermodynamics*, 4 Ed, Springer New York (2010).
- [17] F. Jüttner; *Das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in der Relativtheorie*, Ann. Physik und Chemie, **34**, 856, (1911).

- [18] D. Cubero, J. Casado-Pascual, J. Dunkel, P. Talkner, P. Hanggi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 170601 (2007).
- [19] G. Chacón, L. Dagdug, H. A. Morales-Técotl; *On the manifestly covariant Juttner distribution and equipartition theorem*. *Phys. Rev. E* **81**, 021126, (2010).
- [20] A. Lichnerowicz, R. Marrot; *Propriétés statistiques des ensembles de particules en relativité*. *Compt. Rend. Acad. Sc (Paris)* **210**, 759, (1940) .
- [21] R. Marrot, *J. Math. Pures et Appl.* **25**, 93, (1946) .
- [22] A. H. Taub; *Relativistic Rankine-Hugoniot Equations*. *Phys. Rev.* **74**, 328, (1948) .
- [23] W. Israel; *Relativistic Kinetic Theory of a Simple Gas*, *J. Math. Phys.* **4**, 1163, (1963) .
- [24] A. L. García-Perciante, A. Sandoval-Villalbazo, L. S. García-Colín, Generalized relativistic Chapman-Enskog solution of the Boltzmann equation, *Phys A*, **387**, 5073-5079, (2008).
- [25] S. R. de Groot, W. A. van Leeuwen, Ch. G. van Weert; *Relativistic Kinetic Theory*, North-Holland (1980).
- [26] C. Cercignani, G. M. Kremer; *The Relativistic Boltzmann Equation: Theory and Applications*, Birkhauser Verlag (2002).
- [27] A. Sandoval Villalbazo y L. S. García-Colín *Physica A*, **278**, 428, (2000).
- [28] A. S. Eddington, *The mathematical theory of relativity*; Cambridge University Press (1930).
- [29] H. Callen y G. Horwitz, *Relativistic Thermodynamics*, *A. J. P.* **39**, 938, (1971).
- [30] A. L. García-Perciante, A. R. Méndez, *Heat conduction in relativistic neutral gases revisited*, *Gen. Rel. Grav.* **43**, 2257-2275, (2011).
- [31] A. Sandoval-Villalbazo, A.L. García-Perciante, L.S. García-Colín; *Relativistic transport theory for simple fluids to first order in the gradients*, *Phys. A.* **388**, 3765-3770 (2009).
- [32] B. L. Bhatnagar, E. P. Gross, M. Krook, A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems, *Phys. Rev.* **94** 3 (1954).
- [33] J. M. Greene; *Improved Bhatnagar-Gross-Krook model of electron-ion collisions*, *The Physics of Fluids*, **16** 2022-2023, (1957).
- [34] P. Andries, K. Aoki, B. Perthame; *A Consistent BGK-Type for Gas Mixtures*, *J. Stat. Phys.*, **106** 993-1018, (2002).
- [35] D. Brun-Battistini y A. Sandoval-Villalbazo; *Light Cone analysis of relativistic first-order in the gradients hydrodynamics*, *AIP Conf. Proc.* **1312**, 57-62, (2010).
- [36] L. S. García-Colín y A. Sandoval Villalbazo, *Relativistic Non Equilibrium Thermodynamics Revisited*. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **31**, 11 (2006).
- [37] J. L. Synge; *The Relativistic Gas*, North Holland, Amsterdam, (1957).
- [38] L. Onsager; *Reciprocal relations in irreversible processes I*, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); *ibid* **38** 2265 (1931).
- [39] L. Onsager, S. Machlup; *Fluctuations and Irreversible Processes*, *Phys. Rev.* **91**, 1505 (1953).
- [40] H. B. G. Casimir; *On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility*, *Rev. Mod. Phys* **17**, 343 (1945).
- [41] J. Keizer; *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*; Springer-Verlag, (1987).

- [42] G. D. C. Kuiken, *The derivation of the Onsager Casimir reciprocity relations without using Boltzmann's postulate*, J. Non-Equilib. Thermodyn, **2** 153-168, (1977).
- [43] I. Prigogine; *Introduction to thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley and Sons 3 Ed N.Y. (1967).
- [44] R. M. Velasco, L. S. García-Colín, y F. J. Uribe. *Entropy Production: Its Role in Non-Equilibrium Thermodynamics*, Artículo de Revisión, Entropy, **13**, 82-116, (2011).
- [45] R. M. Velasco, *Introducción a la hidrodinámica clásica*, Fondo de Cultura Económica. (2005).
- [46] Eu, B. C. Kinetic theory and Irreversible Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (1992).
- [47] S. Kjelstrup, D. Bedeaux, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, World Scientific. (2008).
- [48] J. H. Ferziger, H. G. Kaper, *Mathematical theory of transport processes in gases*; North Holland, Amsterdam (1972).
- [49] M. H. Ernst; *The Linearized Boltzmann Equation, Navier Stokes and Burnett Transport Coefficients* ; Am. J. Phys, **38**, 908, (1970).
- [50] L. García-Colín; *Teoría Cinética de los Gases* Colección CBI, Universidad Autónoma Metropolitana, México D. F., (1990).
- [51] V. Moratto, L. S. García-Colín, *Relaxation time for the temperature in a dilute binary mixture from classical kinetic theory*, J. of Non-Equilib. Thermodyn. **36**, Issue 3, 229–241, (2011).
- [52] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R.B. Bird; *Molecular theory of gases and liquids*, New York: Wiley, (1954).
- [53] P. Goldstein, L.S. García-Colín; *On the validity of the Onsager relations in a inert multiple dilute gas mixture*, J. Non Equilib. Thermodyn. **30**, (2005), 173-186.
- [54] R. L. Liboff; *Kinetic Theory, classical, quantum and relativistic descriptions*, 3 Ed, Springer (2003).
- [55] J. C. Maxwell, Scientific Papers of J. C. Maxwell, *On the dynamical theory of gases*; edited by W. D. Niven, (Dover, New York, 1965).
- [56] A. G. Walker, Proc. Edinburg Math. Soc. **2** (1934-36) 238.
- [57] S. Titetica, S. Cercatari, Fiz. **7** (1956) 7.
- [58] S. T. Beliaev, G. I. Budker; *The Relativistic Kinetic Equation*. Sov. Phys. Dokl. **1** (1956) 218.
- [59] G. E. Tauber, J. W. Weinberg; *Internal State of a Gravitating Gas*. Phys. Rev. **122** (1961).
- [60] R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Dover Publications, Mineola, N. Y., (1979).
- [61] S. R. de Groot, C. G. van Weert, W. Th. Hermens and W. A. van Leeuwen; *On relativistic kinetic gas theory : I. The second law for a gas mixture outside equilibrium*. Physica **40** (1968) 257.
- [62] W. Th. Hermens, W. A. van Leeuwen, S. R. de Groot, Ch. G. van Weert and S. R. de Groot; *On relativistic kinetic gas theory : VIII. Reciprocal relations for a reactive mixture*. Physica **60** (1972) 472.
- [63] E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta **25** (1952) 577.
- [64] W. Heitler, Ann. Inst. H. Poincaré **15**, 67 (1956).
- [65] V. Moratto, A. L. García-Perciante, L. S. García-Colín; *On the balance equations for a dilute binary mixture in special relativity*; AIP Conf. Proc. **1312**, 80-88. (2010).

- [66] N. A. Chernikov; *Derivation of the equations of relativistic hydrodynamics from the relativistic transport equation*. Acta Phys. Pol. **23**, 629 (1963).
- [67] A. L. García-Perciante, A. Sandoval Villalbazo y L. S. García-Colín; *On the microscopic nature of dissipative effects in special relativistic kinetic theory*; J. Non-Equilib. Thermodyn. **37**, 43 (2012).
- [68] C. Möller; *The Theory of Relativity*, Oxford, (1955).
- [69] G. F. R. Ellis, H. van Elst, R. Maartens; *General relativistic analysis of peculiar velocities*, Class. Quantum Grav. **18** 5115, (2001).
- [70] G. F. R. Ellis, R. Maartens, M. A. H. MacCallum; *Relativistic Cosmology*; Cambridge, (2012).
- [71] S. Weinberg, *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity*; John Wiley & Sons (1972).
- [72] S. Weinberg; *Entropy Generation and the Survival of Protogalaxies in an Expanding Universe*. Ap. J. **168** (1971) 175.
- [73] V. Moratto, A. L. García-Perciante, L. S. García-Colín; *Validity of the Onsager relations in relativistic binary mixtures*, Phys. Rev. **E 84**, 021132, (2011).
- [74] H. Brenner, *Bi-velocity transport processes. Single-component liquid and gaseous continua*, Phys. A, **389**, 1297–1316, (2010).
- [75] H. Brenner, *Bi-velocity hydrodynamics. Multicomponent fluids*, Int. J. Eng. Sci., **47**, 902–929, (2009).
- [76] H. Brenner, *Kinematics of volume transport*, Phys. A, **349**, 11–59, (2005).
- [77] V. Moratto, A. L. García-Perciante, L. S. García-Colín; *Transport-theoretical derivation of the entropy production in relativistic binary mixtures of ideal fluids*, J. of Non-Equilib. Thermodyn. **37**, Issue 2, 179–197, (2012).
- [78] S. Pennisi; *Some Representation theorems in a 4-dimensional inner product space*, Suppl. B. U. M. I. Fisica Matematica 5, 191-214 (1986).
- [79] W. Marshall; *The Kinetic Theory of an Ideal Gas*; U.K.A.E.A. Research Group, Atomic Energy Research Establishment. Harwell U.K partes I, II y III (1960).
- [80] L. S. García-Colín, L. Dagdug; *The Kinetic Theory of Inert Dilute Plasmas*, Springer Verlag, (2008).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**Teoría Cinética de una mezcla binaria inerte  
en Relatividad Especial.**

TESIS QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

**M. en C. Valdemar Moratto González**

Asesores:

Dr. Leopoldo García-Colín Scherer †  
Dra. Ana Laura García Perciante

Sinodales:

Dr. Hernando Quevedo Cubillos (Presidente) ICN-UNAM

Dr. Abel Camacho Quintana (Secretario) UAM-I

Dra. Ana Laura García Perciante (Vocal) UAM-C

Dr. Alfredo Sandoval Villalbazo (Vocal) UIA

Dr. Roberto Allan Sussman Livovsky (Vocal) ICN-UNAM