

**“EL FORMALISMO DE MÁXIMA ENTROPÍA
PARA GASES DENSOS”**

TESIS QUE PRESENTA

M. en Fís. Lorena Romero Salazar

para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Marzo, 1997

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

Para Miguel
Compañero invaluable

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Rosa María Velasco sus atenciones y apoyo como amiga, maestra y colega.

A los sinodales, Dres. Rolando Castillo, Leopoldo García-Colín, Eduardo Piña, Víctor Romero y Francisco Uribe por haberse tomado el tiempo para leer y discutir la tesis. Sus opiniones fueron muy importantes para mejorar la presentación de la tesis.

Al Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa por todos los apoyos que me brindó durante mis estudios de Posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una Beca-Crédito para realizar el doctorado.

INDICE

Capítulo 1: Introducción 1

Capítulo 2: ¿Qué significa descripción completa?

2.1 Introducción 7

2.2 Elementos de mecánica estadística clásica 8

2.3 El Principio Especial 10

2.4 Conclusiones 12

Referencias 13

Capítulo 3: El Formalismo de Maximización de la Entropía

3.1 Introducción 14

3.2 El Formalismo de Maximización de la Entropía FME-I 15

3.3 La densidad de energía interna como constricción 22

3.4 Comparación entre el FME-I y FME-II y otras Teorías

Cinéticas Variacionales 27

3.5 Conclusiones 33

Referencias 34

Capítulo 4: Ecuaciones de evolución para el FME-I y FME-II

4.1 Introducción 36

4.2 La jerarquía BBGKY 37

4.3 Las ecuaciones cinéticas para el FME-I y FME-II y su cerradura	41
4.4 Comparación de nuestra cerradura con otras halladas en la literatura	48
4.5 Conclusiones	62
Referencias	63

Capítulo 5: Límites del equilibrio para el FME-I y FME-II

5.1 Introducción	65
5.2 Límites del equilibrio para el FME-I	66
5.3 Ecuaciones cinéticas en el equilibrio para el FME-I	70
5.4 Límites del equilibrio para el FME-II	77
5.5 Ecuaciones cinéticas en el equilibrio para el FME-II	80
5.6 Conclusiones	84
Referencias	85

Capítulo 6: El Formalismo de Maximización de la Entropía III: descripción hidrodinámica

6.1 Introducción	87
6.2 El Formalismo de Maximización de la Entropía III	88
6.3 Ecuaciones de Balance para el FME-III	94
6.4 Límites del equilibrio para el FME-III	97
6.5 Conclusiones	101
Referencias	102

Capítulo 7: Conclusiones y Perspectivas

104

Apéndices

Apéndice 3A: El principio variacional en el FME-I	109
Apéndice 3B: El desarrollo en cumulantes en el FME-I	112

Apéndice 3C: La funcional de entropía maximizada en el FME-I	117
Apéndice 3D: El principio variacional en el FME-II	119
Apéndice 3E: El desarrollo en cumulantes en el FME-II.....	123
Apéndice 3F: La funcional de entropía maximizada en el FME-II.....	126
Apéndice 4A: Reescritura de las contribuciones de interacción del tensor de presiones y del flujo de calor.....	129
Apéndice 4B: Obtención de la $f^{(3)}$ para el FME-I y FME-II	133
Apéndice 4C: La aproximación de Klimontovich de colisiones binarias	141
Apéndice 4D: La aproximación de correlaciones binarias de Klimontovich	145
Apéndice 4E: La aproximación de Klimontovich de acoplamiento débil	149
Apéndice 5A: Relación entre las funciones de partición y las integrales Configuracionales	151
Apéndice 6A: Variación de la funcional del FME-III de $g^{(2)}$ a $g^{(2)} + \delta g^{(2)}$	153
Apéndice 6B: Variación de la funcional del FME-III de $f^{(1)}$ a $f^{(1)} + \delta f^{(1)}$	156
Apéndice 6C: Sustitución de las ff.d. que maximizan a la entropía en FME-III	161

CAPITULO 1

Introducción.

Resumen La motivación principal en este trabajo de investigación fué la obtención de una descripción simple, sistemática y completa de un fluido denso. Desde el punto de vista de la Teoría Cinética de Gases, los avances a los cuales se ha llegado son de gran ayuda en la descripción de estos sistemas. El formalismo utilizado es el de la Maximización de Entropía.

Para empezar debemos subrayar que el objetivo de la Teoría Cinética es entender el comportamiento macroscópico de un sistema a partir de sus propiedades microscópicas. En el caso de un gas denso, las interacciones entre las partículas determinan en gran medida la evolución del mismo. Por ello nos preocupamos por hacer una descripción con un potencial de interacción arbitrario entre las partículas y con la única limitante de que corresponde a una interacción suave, simétrica, aditiva por pares y de corto alcance.

Hagamos un poco de historia para situar nuestra descripción dentro del contexto de otros intentos por describir a los fluidos densos.

En general, para describir la evolución temporal de un gas simple la herramienta a utilizar es la mecánica estadística para sistemas fuera de equilibrio, la cual tiene varias vertientes pero dentro de un marco afín a la teoría cinética, podemos partir de las funciones de distribución (f.d.). Los avances que se han reportado en la literatura en su mayoría están encaminados hacia el estudio de los gases diluidos. En esta clase de sistemas las interacciones entre las partículas se pueden tomar en cuenta de una manera sencilla, característica que simplifica su estudio. La descripción completa del gas diluido fué hecha por Boltzmann[1] en 1872. El construyó una ecuación de evolución para la f.d. de una partícula, $f^{(1)}$, ecuación que se conoce como ecuación de Boltzmann. En dicha ecuación el acoplamiento con una función de distribución de dos partículas, $f^{(2)}$ se reemplaza por el Stosszahlansatz (hipótesis del caos molecular). Tal hipótesis permite considerar que las partículas están descorrelacionadas, es decir, que su posición y velocidad después de una colisión no dependen de colisiones anteriores y entonces es suficiente con la f.d. de una partícula para tener la descripción del gas.

Además en este esquema la energía interna del sistema sólo tiene la contribución de la energía cinética y para su evaluación requiere de esta f.d. unicamente. El querer ir más allá del gas diluido presenta dos complicaciones importantes, para empezar las partículas del gas ineludiblemente son partículas que interactúan y por lo tanto están correlacionadas a cualquier tiempo y la energía interna del sistema debe necesariamente incluir una contribución de la energía potencial. En términos de las funciones de distribución significa que es necesario incluir, además de la función de distribución de una partícula, a la función de distribución de dos partículas.

Un modelo de gas denso en el que se usa una aproximación de la f.d. de dos partículas, es la ecuación de Enskog donde las partículas interactúan con un potencial de coraza dura. Con este modelo Enskog formuló su teoría[2] (1920) y la ecuación que lleva su nombre, es una ecuación de evolución para la f.d. de una partícula. Es además, una generalización *ad hoc* de la de Boltzmann, que considera el tamaño de las esferas duras y por tanto toma en cuenta un efecto de volumen excluido. Esto significa que durante la colisión, los centros de las esferas se encuentran en posiciones diferentes y durante la interacción instantánea ocurre una transferencia de ímpetu, y energía entre las partículas. Por otra parte y como un efecto del aumento en la densidad se incrementa la probabilidad de que pares de partículas interactúen. Las generalizaciones a la ecuación estándar de Enskog[3] consisten en hacer hipótesis sobre la f.d. de dos partículas y específicamente sobre el punto de evaluación de la f.d. de correlaciones por pares, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \frac{f_{12}^{(2)}}{f_1^{(1)} f_2^{(1)}}$, el valor de $g^{(2)}$ es función de las posiciones de las partículas y generalmente se considera independiente de los ímpetus y siempre incrementa la probabilidad de que colisionen las partículas.

Sin embargo como lo que nos interesa es una descripción sistemática no nos podríamos conformar con ésta, que fué obtenida heurísticamente por Enskog y que sólo considera correlaciones en posición. Queremos encontrar una descripción que involucre también la posibilidad de correlaciones en el ímpetu de las partículas. Para ello necesitaríamos partir de una ecuación más general y formal para un conjunto de N partículas interactuando entre sí. Esto se logra a través de la ecuación de Liouville para la f.d. de N partículas en el espacio fase de posiciones y de ímpetus.

En esa dirección resulta interesante mencionar la teoría de Bogoliubov-Choh-Uhlenbeck[4], que parte de la ecuación de Liouville y es válida para gases moderadamente densos. En esos trabajos se incluyen tres escalas de tiempo, bien separadas, una asociada a los tiempos de colisión τ_c , otra al tiempo libre medio τ_m y una tercera τ_h asociada a una etapa hidrodinámica. Ésto permite hacer un desarrollo en la ecuación de Liouville, que se refleja en una generalización de la ecuación de Boltzmann cuya contribución por colisiones se obtiene a través de una suma de contribuciones por interacciones binarias, ternarias,

cuaternarias, etc.. El caso de gases moderadamente densos con interacciones netamente repulsivas fue desarrollado por estos autores, quienes también hicieron la hipótesis de que las funciones de distribución de órdenes superior a dos dependen del tiempo sólo a través de la función de distribución de una partícula.

Las dificultades para ir más allá en la densidad del sistema aparecen a través de divergencias en los valores de las contribuciones de interacciones cuaternarias en adelante[5]. Cabe señalar que A.Flores y E.Braun[6] formularon una teoría cinética convergente para gases densos, que en el límite apropiado recupera la ecuación de Enskog. La principal diferencia de ésta teoría respecto de la obtenida por Bogoliubov *et al* son las condiciones de frontera aplicadas. Las divergencias que aparecen en la teoría de Bogoliubov son ahora resueltas tomando en cuenta que las partículas están correlacionadas no solo en el momento de su interacción sino que las correlaciones persisten debido a una interacción efectiva con el medio que rodea a las partículas. Otra explicación de las divergencias fue dada por Cohen[7] en base a las colisiones de anillo y recoliciones, sin embargo la explicación de éstas divergencias es un tema polémico[8].

Otras descripciones que aparecen en la literatura y que describen al gas denso, con ayuda de la teoría cinética, son las llamadas Teorías Cinéticas Variacionales(KVT, por sus siglas en inglés 1981-1993)[9-16] que utilizan el formalismo de maximización de la funcional de entropía para obtener a la f.d. de las N partículas, a partir de la entropía de Gibbs. Las diferencias entre los enfoques de las KVT's están en el conjunto de restricciones impuestas, y la forma de obtener las ecuaciones de evolución. De hecho en este tipo de teorías se usa el conjunto de ecuaciones de la jerarquía, donde se hacen hipótesis de cerradura que contienen aproximaciones adicionales en tiempo y densidad [11], impidiendo con ello obtener una generalización sistemática de sus descripciones. Las ecuaciones obtenidas por las KVT's son ecuaciones tipo Enskog para potenciales repulsivos y las interacciones atractivas en ocasiones se incluyen como un campo promedio.

En este trabajo de investigación nuestra idea es proponer una descripción del fluido denso, que sea simple y sistemática. Partiremos del proceso de maximización de la funcional de entropía para determinar a la f.d. de las N partículas que conforman al sistema, con tres conjuntos de restricciones. Para establecer a que nos referiremos por **descripción completa**, enunciaremos en el siguiente capítulo el "Principio Especial de Lewis"[17]. En el tercer capítulo se presentan con detalle los formalismos de Maximización de Entropía(FME) denominados FME-I y FME-II [18]. El primero se refiere a maximizar a la funcional de entropía bajo las restricciones de que la f.d. de N partículas está normalizada, la f.d. de una partícula y la f.d. de dos partículas sean conocidas. El segundo, FME-II, además de estas restricciones incluye a la densidad de energía interna como una

función local conocida, y su discusión se ha incluido para propósitos de comparación con las otras teorías del tipo KVT que se muestran al final del capítulo 3. El camino que se propone en esta tesis para cerrar el conjunto de ecuaciones de la jerarquía Born-Bogoliubov-Green-Yvon-Kirkwood (BBGKY), a diferencia de las teorías KVT conocidas, hace uso explícito de la maximización de la entropía. De hecho el formalismo FME permite encontrar la función de distribución de N partículas consistente con todo el esquema. Esta función se emplea para calcular las funciones de distribución reducidas de 3, 4, 5, \dots s partículas, de manera que el uso de la maximización de la entropía en todo su esplendor permite cerrar la jerarquía de ecuaciones BBGKY, sin hacer hipótesis adicionales. Este punto marca una diferencia muy importante con los otros esquemas KVT existentes en la literatura. La cerradura obtenida en este trabajo es para la f.d. de tres partículas y determina la existencia de un potencial efectivo entre las partículas debido a que cualquier par de partículas que interactúen entre sí, están rodeadas de las demás partículas del sistema y por lo tanto existen correlaciones con estas otras.

En el cuarto capítulo se discute la evolución del sistema, para el FME-I y II, que está dada por las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY [19] cuya cerradura [20] se determina de manera consistente con el Formalismo de Maximización de la Entropía I y II respectivamente y sin hipótesis adicionales. Al final del capítulo se muestra una comparación con otras cerraduras halladas en la literatura. No se resuelven las ecuaciones cinéticas pero se muestran los límites del equilibrio del FME-I y II como un primer paso para la obtención de la solución. Esto se muestra en el capítulo 5 y se señala la consistencia de todos los resultados con los correspondientes a la teoría de líquidos del equilibrio.

En seguida llevamos nuestra descripción a un nivel hidrodinámico, en donde utilizando el formalismo de maximización de la entropía se parte de la funcional de entropía del FME-I maximizándola sujeta a la información que nos dan las densidades de masa, ímpetu, energía interna, y a las fluctuaciones de la densidad, obteniendo el FME-III. La última restricción, asociada a las fluctuaciones de la densidad, determina de manera importante el comportamiento del sistema. En este mismo capítulo 6 se incluyen las ecuaciones de evolución, que a este nivel de descripción son las ecuaciones de balance, y por último se analizan los límites del equilibrio del FME-III.

Aún cuando al final de cada capítulo se tiene una sección dedicada a las conclusiones, el último capítulo de este texto lo dedicaremos a resumir las conclusiones más importantes y a indicar las perspectivas posibles.

Referencias

- [1] L. Boltzmann, "*Lecture on gas theory*", University of California Press, LA(1964).
- [2] S.Chapmann y T.G. Cowling, "*The mathematical theory of non-uniform gases*", 3a Ed.(1970).
- [3] P. Resibois y M.Leener "*Classical kinetic theory of fluids*", John Wiley& Sons (1977).
- [4] N.N. Bogoliubov, "*Problems of dynamical theory in statistical physics*" en *Studies in statistical mechanics*, Vol I, ed. J.D. Boer y G.E. Uhlenbeck, (1962); S.T.Choh y G.E.Uhlenbeck, "The kinetic theory of dense gases", Tesis Doctoral, University of Michigan, (1958); R.L. Liboff, "*Kinetic theory classical, quantum and relativistic descriptions*" Prentice Hall, New Jersey (1990).
- [5] Weinstock, "Nonanalyticity of transport coefficients and the complete density expansion of momentum correlation functions", *Phys.Rev.A* **140**, (1965) 460; R. Goldman y E.A. Frieman, "Logarithmic density behavior of a nonequilibrium Boltzmann gas", *J.Math.Phys.***8**, (1967) 1410; J.R. Dorfman y E.D.G. Cohen, "Difficulties in the kinetic theory of dense gases", *J.Math.Phys.***8** (1967) 282.
- [6] A.Flores y E.Braun, "On a convergent kinetic theory for dense gases", *Phys.Lett.* **38 A** (1972) 365.
- [7] E.G.D.Cohen, "Kinetic theory: understanding nature through colisions", *Am.J.Phys.* **61**, (1993) 524.
- [8] R.F. Fox, "Long-time tails and diffusion", *Phys.Rev. A* **27** (1983) 3216.
- [9] J. Karkheck, G. Stell y E.Martina, "Transport in simple liquids and dense gases: kinetic mean field theory and the Kac limit" *Proceddings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*(ASME N.Y. 1982).
- [10] J. Karkheck y G. Stell, "Kinetic mean field theories", *J. Chem. Phys.* **75**, (1981) 1475.
- [11] J. Karkheck y G. Stell, "Maximization of entropy, kinetic equations and irreversible thermodynamics", *Phys. Rev. A* **25**, (1982) 3302.
- [13] G. Stell, J. Karkheck y H.van Beijeren, "Kinetic mean field theories: results of energy constraint in maximizing entropy", *J. Chem. Phys.* **79**, (1983) 3166.
- [14] J. Karkheck, G. Stell y J. Xu, "Transport in simple dense fluids", *Int. J. Thermophys.* **10**, (1989) 113.
- [15] R.C. Castillo, E. Martina, M. López de Haro, J. Karkheck y G. Stell, "Linearized kinetic-variational theory and short-time kinetic theory", *Phys. Rev. A* **39**,(1989) 3106.
- [16] H. van Beijeren, "Kinetic theory of dense gases and liquids", en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, editor H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357. Y las

referencias incluidas ahí.

- [17] R.M. Lewis, "A unifying principle in statistical mechanics", *J.Math.Phys.* **8**, (1967) 1448.
- [18] L.Romero-Salazar, M.Mayorga y R.M. Velasco, "Maximum entropy formalism for a dense gas", *Physica A* **237** (1997) 150.
- [19] H.J. Kreuzer "*Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*" Clarendon (1981).
- [20] L.Romero-Salazar, M.Mayorga y R.M. Velasco, "The closure hypothesis in the maximum entropy formalism", *Physica A* **234** (1997) 830.

CAPITULO 2

¿Que significa descripción completa?

Resumen. Se enuncia el principio de Lewis para obtener una descripción completa desde el punto de vista de la física estadística para sistemas fuera de equilibrio. Asimismo se muestran algunos elementos de mecánica estadística que se van a utilizar a lo largo del texto.

2.1 Introduccion.

A lo largo de este trabajo de investigación se insistirá en la obtención de una descripción **completa** de un fluido denso. Por ello, en este capítulo se enuncia el Principio Especial de Lewis [1] para dejar claro en que sentido usaremos la frase “*descripción completa*”. En capítulos posteriores se mostrará la aplicación específica al caso de los fluidos densos.

El enfoque que Lewis da a la física estadística, consiste en obtener descripciones **simples** de sistemas complejos. Si bien es cierto que existen diversas ecuaciones de la mecánica estadística del equilibrio y fuera de equilibrio que dan resultados aceptables, se cuestiona la cantidad de métodos cuyas bases están en entredicho debido a que no se obtienen de manera sistemática. Por ello Lewis propone el principio de unificación de la mecánica estadística.

En la teoría de equilibrio el método variacional de maximización de la entropía ha sido utilizado para la obtención de funciones de distribución de probabilidades tales como la función de distribución microcanónica, la función de distribución canónica, etc. Este método fué utilizado por Jossiah Willard Gibbs [2] y posteriormente ha sido discutido por Jaynes [3], entre otros, en relación directa con la teoría de la información. La idea de Lewis fué extender este mismo método a la mecánica estadística fuera de equilibrio, donde dicha extensión incluyera toda la dinámica del sistema.

Su “*principio especial*” consiste en combinar la maximización de la entropía *adecuada* al sistema, junto con el operador solución de la ecuación de Liouville para así obtener las ecuaciones cinéticas correspondientes al estado de equilibrio y fuera de equilibrio del sistema.

Se busca una descripción *simple* en términos de funciones de distribución de s partículas ($s < N$, N es el número total de partículas). Al conjunto de funciones de distribución les denominamos *funciones de estado o funciones relevantes* porque nos describen al sistema macroscópico desde un punto de vista mecánico estadístico [1] y asociado a este conjunto se tiene la **descripción completa**: las ecuaciones de evolución y una funcional de entropía.

Al pasar de un conjunto de funciones de estado a otro más simple, que puede ser a través de una transformación lineal, es posible aplicar nuevamente el proceso, obtener las ecuaciones cinéticas y la funcional de entropía correspondientes a esta nueva descripción. Esto significa que a partir de la ecuación de Liouville para la función de distribución de N partículas se puede obtener una gama amplia de descripciones que con niveles de complejidad diferentes describen al mismo sistema. Cada descripción conduce a una funcional de entropía, de manera que se tienen tantas funcionales de entropía como descripciones.

Empezaremos mostrando algunos elementos de la mecánica estadística clásica, necesarios en la descripción (Sección 2), para después resumir el contenido del Principio Especial de Lewis (Sección 3) que se encuentra ampliamente plasmado en la referencia [1]. Aquí nos limitaremos a mostrar los resultados que nos son de utilidad en lo que sigue de esta investigación.

2.2 Elementos de Mecánica Estadística clásica

En esta sección enunciaremos algunos elementos de mecánica estadística que se utilizarán posteriormente. A un sistema con N grados de libertad que sea conservativo, se le puede caracterizar con un Hamiltoniano $H(\mathbf{x}^N)$ función de las coordenadas e impulsos correspondientes. Aquí $(\mathbf{x}^N) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ representa al vector de coordenadas cartesianas $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y de ímpetus conjugados $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. El estado del sistema en un instante t , lo determina el punto $\mathbf{x}(t)$ en el espacio fase Γ , cuyo comportamiento en el tiempo está regido por las ecuaciones de Hamilton

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{r}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} & \frac{d}{dt} \mathbf{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \\ \text{con} & & i &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

En caso de conocer las condiciones iniciales del sistema, i.e. $\mathbf{x}^N(t_0 = 0)$ se tendría la familia de operadores solución de la ecuación (2.2.1) S_t , de manera que la evolución de la función de estado se describe por

$$\mathbf{x}^N(t) = S_t \mathbf{x}^N(0), \quad \text{con } S_0 = 1 \quad \text{y} \quad S_t S_{t'} = S_{t+t'}. \quad (2.2.2)$$

El operador S_t nos da la solución del problema, sin embargo estos operadores sólo se han obtenido explícitamente para sistemas simples [4].

Para una función de las variables del espacio fase $\psi(\mathbf{x}^N, t) = \psi(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ también podemos encontrar una ecuación que nos diga cómo es su evolución temporal, ya que

$$\frac{d}{dt}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}_i} \right) \left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{p}_i} \right) - \sum_i \left(\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{p}_i} \right) \left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{r}_i} \right), \quad (2.2.3)$$

si en esta ecuación definimos el paréntesis de Poisson

$$\{\mathbf{H}, \psi\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}_i} \right) \left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{p}_i} \right) - \sum_i \left(\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{p}_i} \right) \left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{r}_i} \right), \quad (2.2.4)$$

tendremos la ecuación

$$\frac{d}{dt}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \{\psi, \mathbf{H}\}. \quad (2.2.5)$$

Cuando ésta ecuación se aplica a la hamiltoniana \mathbf{H} del sistema se obtiene que,

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t},$$

de manera que si es independiente del tiempo se tendrá que $\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = cte.$

Ahora bien y con el objeto de hacer un tratamiento mecánico estadístico del problema, se introduce la noción del conjunto representativo, que se describe mediante la densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ tal que para cada subconjunto A del espacio fase,

$$P_t(A) = \int_A \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \quad (2.2.6)$$

es la probabilidad de encontrar a \mathbf{x}^N en la región A al tiempo t . Esta probabilidad que es el número de sistemas del conjunto representativo que se encuentran en la región del espacio Γ etiquetado por A , debe ser constante, así que su derivada en el tiempo debe anularse. Ahora veamos que sucede con el lado derecho al hacer la derivada en el tiempo igual a cero [5],

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dt} \int_A \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = \int_A \left[\frac{\partial}{\partial t} + \nabla_{\Gamma} \cdot \mathbf{v}_{\Gamma} \right] \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= \int_A \left[\frac{\partial \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t)}{\partial t} + (\nabla_{\Gamma} \cdot \mathbf{v}_{\Gamma}) \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) + \mathbf{v}_{\Gamma} \cdot \left(\nabla_{\Gamma} \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) \right) \right] d\mathbf{x}^N, \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

en (2.2.7), utilizamos $\mathbf{v}_\Gamma = \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}, \frac{d\mathbf{p}}{dt}\right)$ y $\nabla_\Gamma = \left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}, \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}}\right)$. Vemos que el segundo término se anula por las ecuaciones de Hamilton, ec. (2.2.1), y el último término puede escribirse de forma más simple con ayuda de los paréntesis de Poisson, ésto es

$$0 = \int_A \left[\frac{\partial \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t)}{\partial t} + \left\{ \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t), \mathbf{H} \right\} \right] d\mathbf{x}^N. \quad (2.2.8)$$

como la región A del espacio Γ se escoge de manera arbitraria el integrando debe anularse y nos queda

$$\frac{\partial \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t)}{\partial t} = - \left\{ \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t), \mathbf{H} \right\} = \left\{ \mathbf{H}, \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) \right\}. \quad (2.2.9)$$

Ésta es la ecuación de Liouville cuya solución formal es

$$\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = S_t \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, 0). \quad (2.2.10)$$

que nos da la evolución temporal completa si conociéramos las condiciones iniciales.

Otra función que debemos mencionar, es la funcional de entropía \mathcal{S} definida por Gibbs,

$$\mathcal{S}[\rho^{(N)}] = -k_B \int \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) \ln \left(h^{3N} N! \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) \right) d\mathbf{x}^N, \quad (2.2.11)$$

en la ecuación (2.2.11), k_B es la constante de Boltzmann y h^{3N} se incluye por razones de dimensionalidad con $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ la constante de Planck. Gibbs incluyó el $N!$ para ser consistente con la termostática, dicho factor implica contar correctamente la densidad de estados en la funcional de entropía [6]. Esta funcional de entropía es independiente del tiempo ya que la aplicación directa de la ecuación (2.2.5) nos lleva a la expresión siguiente:

$$\frac{d}{dt} \mathcal{S}[\rho^{(N)}] = 0. \quad (2.2.12)$$

2.3 El Principio Especial

Definamos como *función de estado* (en el mismo sentido en que Lewis la define [1]), ó *función relevante* u , aquella que describa el estado de un sistema macroscópico desde el punto de vista mecánico estadístico ¹; ésta puede ser una función densidad $\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t)$ ó

¹ Esta definición es estricta y no debe ser confundida con alguna designación homónima hallada en la literatura.

algún conjunto de funciones reducidas $\{f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t)\}$'s. Para una función de estado u , supon-
dremos que tenemos una descripción completa compuesta por una ecuación de evolución

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Mu, \quad (2.3.1)$$

y una funcional de entropía

$$S = S[u], \quad (2.3.2)$$

donde u es una función dependiente del tiempo t . La función de estado no tiene que ser un escalar, puede ser un vector, un tensor o un conjunto de funciones de diferente orden tensorial. M es un operador, por lo general, no lineal, y S tiene un valor real.

En este punto es importante notar que una descripción del sistema en términos de $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ es una descripción completa ya que se cumplen las condiciones señaladas: la ecuación de Liouville, como ecuación de movimiento y la funcional de entropía de Gibbs. Es claro que la descripción en términos de $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ resulta muy complicada para casos fuera de equilibrio, de manera que nos gustaría usar la noción de una descripción completa pero con funciones de estado más sencillas, que nos permitan hacer una descripción simplificada del problema. Ahora bien, a partir de la descripción en términos de u se pueden introducir funciones de estado nuevas como

$$f = Lu \quad (2.3.2)$$

es decir que la relación con u es a través de una transformación lineal que no debe ser invertible, de lo contrario la descripción sería equivalente, sin lograr la simplificación deseada. Para obtener la descripción completa en términos de f , se tiene el *principio especial de Lewis*: Dada una f , sea $u[f]$ una función de estado única que maximice a la funcional de entropía sujeto a la transformación (2.3.2) y a otras posibles restricciones como la normalización o alguna condición de simetría. Entonces la ecuación de movimiento o de evolución de f es

$$\frac{\partial f}{\partial t} = LM u[f], \quad (2.3.3)$$

y su funcional de entropía es

$$S_1[f] = S[u[f]]. \quad (2.3.4)$$

De tal manera que al empezar con la descripción más general en base a la densidad de probabilidad $\rho^{(N)}$, con la ecuación de Liouville y la funcional de entropía de Gibbs se pueden obtener diversas descripciones a partir de las funciones de estado elegidas. A cada descripción se le asocia, de manera natural, una funcional de entropía definida a través de la transformación (2.3.4). De aquí se puede uno explicar la existencia de diferentes

definiciones de entropía en función de diversas descripciones físicas, además de la relación que existe entre ellas.

En el enunciado del principio especial se ha partido de la descripción completa para la función de estado u . Como (2.3.3) y (2.3.4) representan la descripción completa del mismo sistema pero ahora en términos de f , es posible aplicar nuevamente el proceso con ayuda de una transformación adicional

$$g = \mathcal{L}f, \quad (2.3.5)$$

y de las ecuaciones de movimiento (2.3.3) así como de la funcional (2.3.4) se tiene que la descripción completa para g es,

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \mathcal{L}LMu[f[g]], \quad (2.3.6)$$

y su funcional de entropía es

$$\mathcal{S}_2[g] = \mathcal{S}_1[f[g]] = \mathcal{S}[u[f[g]]]. \quad (2.3.7)$$

Ésta segunda descripción en términos de g , su ecuación de evolución (v.gr. ec. 2.3.6), y la funcional de entropía $\mathcal{S}_2[g]$ corresponden a un nuevo nivel de descripción. Como ejemplo de esta transitividad y para cerrar esta sección, tenemos que si el operador L en la ecuación (2.3.2) es la unidad, entonces la descripción así obtenida coincide con la ecuación de Liouville y la funcional de entropía, con la entropía de Gibbs.

2.4 Conclusiones.

En este capítulo hemos mostrado las premisas de las que partimos para decir que tenemos una **descripción completa** de un sistema. Es a partir de este Principio de Lewis del que pretendemos describir un fluido denso. Es importante hacer notar que este principio enuncia la metodología para obtener una descripción completa, y uno de los pasos consiste en utilizar el método de maximización de la entropía. Entonces dependiendo de las restricciones que impongamos en el método de maximización, es el nivel de descripción al cual llegamos [7]. Entendiendo por nivel de la descripción al grado de complejidad de la descripción, donde la más compleja es aquella en que necesitamos conocer la función de distribución o densidad de probabilidad del total de N partículas que maximice a la funcional de entropía de Gibbs y cuya evolución está determinada por la ecuación de Liouville.

Ésta es la descripción más compleja porque equivale a querer resolver el conjunto de N ecuaciones acopladas, una por cada partícula del sistema.

Para el fluido denso que describiremos a lo largo de este trabajo consideraremos tres conjuntos diferentes de funciones de estado y en los capítulos posteriores mostraremos con todo detalle los niveles de descripción a que corresponden. Es importante hacer notar que la densidad de energía potencial del fluido denso se aproximará como la suma de los potenciales por pares.

Referencias

- [1] R.M. Lewis, J. Math. Phys. "A unifying principle in statistical mechanics", **8**, (1967) 1448.
- [2] J.W. Gibbs, "*Elementary Principles in Statistical Mechanics*", Dover Publications Inc., N.Y. (1960).
- [3] E.T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics I" Phys. Rev. **106**, (1957) 620; "Information theory and statistical mechanics II", Phys. Rev. **108**, (1957) 171.
- [4] R.L. Liboff, "*Kinetic theory classical, quantum and relativistic descriptions*" Prentice Hall, New Jersey (1990).
- [5] J.H. Ferziger y H.G. Kaper, "*Mathematical theory of transport processes in gases*", North Holland, Amsterdam, (1972).
- [6] L.S. García-Colín, "*Termodinámica estadística*" Libros de Texto UAM-Iztapalapa, México, (1995); N.G. van Kampen, "The Gibbs paradox" en *Essays in Theoretical Physics* (in honour of D. Ter Haar) Pergamon Press, Oxford (1984).
- [7] J.L. del Río-Correa, L.S. García-Colín y V. Michenmacher, "Lewis principle revisited", *Physica A* **219**, (1995) 361.



El Formalismo de Maximización de la Entropía.

Resumen. El sistema a estudiar es un gas denso simple, el modelo consiste en un conjunto de N partículas que interactúan a través de un potencial suave, aditivo y por pares. En este capítulo se presenta el Formalismo de Maximización de la entropía, que nos permite obtener una descripción variacional de un gas denso en base a la predicción de las funciones de distribución y que forman parte de la descripción completa del sistema

3.1 Introducción.

La descripción que se presenta en este trabajo se basa en un método variacional, el del Formalismo de Maximización de la funcional de Entropía (FME) [1,2]. Al maximizar la funcional de entropía de Gibbs[3], se tiene como objetivo obtener la densidad de probabilidad o función de distribución(f.d.) de N partículas $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ bajo el conjunto de restricciones impuestas. $\rho(\mathbf{x}^N, t) = \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ representa la probabilidad de encontrar a las partículas con coordenadas de posiciones \mathbf{r}_i 's y cuyos ímpetus conjugados sean \mathbf{p}_i 's al tiempo t . Es decir, que los vectores $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ representan al conjunto de vectores de posición y de ímpetu de la i -ésima partícula. Sabemos que este principio variacional nos garantiza la existencia de una función de distribución $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ para el conjunto de restricciones dadas. Este capítulo lo dedicaremos a dos niveles de descripción mesoscópicos. Como el sistema a estudiar es un fluido simple sin grados de libertad internos suponemos que es suficiente conocer un número reducido de funciones de distribución(ff.d.) para la descripción, aquellas que sean necesarias para que al pasar a otro nivel de descripción nos sigan siendo útiles para definir las variables relevantes.

En una primera descripción tomamos como funciones relevantes a las funciones de probabilidad de una y dos partículas $f^{(1)}, f^{(2)}$, esta descripción la hemos denotado como el FME-I [4] (Sección 3).

En una segunda descripción además de las ff.d. incluídas en el FME-I agregaremos la densidad de energía interna (Sección 4), a esta descripción la hemos llamado el FME-II [4].

Posteriormente en una última sección se procede a comparar los dos esquemas, FME-I y FME-II entre si y con otros formalismos variacionales existentes en la literatura [5-11].

En las descripciones que mostraremos más adelante consideraremos al fluido denso como un conjunto de N partículas idénticas de masa m y el Hamiltoniano total del sistema es escrito como

$$H(\mathbf{x}^N) = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{m} \mathbf{p}_i^2 \right) + \Phi(\mathbf{r}^N). \quad (3.1.1)$$

En la ec. (3.1.1) $\Phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j}^N \phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$ con $\phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$ el potencial intermolecular.

Otra definición que será ampliamente utilizada a lo largo de todo el manuscrito es la de las funciones de distribución reducidas $f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t)$ (con $s < N$ y N es el número total de partículas). Éstas funciones de distribución reducidas son derivables de la función de densidad de probabilidad $\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t)$, a partir de

$$f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) \approx \int \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-s}, \quad (3.1.2)$$

la igualdad se establece una vez que se conocen los factores de normalización de las funciones de distribución o de probabilidad. Para el caso en que la densidad de probabilidad sea normalizada a la unidad, entonces la expresión para las funciones de distribución reducidas es [11,12,13]

$$\begin{aligned} f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) &= \int \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-s} = \\ &= \int \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N \dots \sum_{i < j < \dots < (N-s)}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \dots \delta(\mathbf{x}_s - \mathbf{x}_{N-s}) \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

3.2 El Formalismo de Maximización de la entropía I (FME-I)

En esta primera parte del capítulo nos dedicaremos a mostrar con detalle el formalismo de maximización de la funcional de entropía, para plantear nuestra primera descripción, el formalismo que hemos llamado FME-I.

Empecemos con la funcional de entropía de Gibbs [3], escrita en términos de la f.d. de N -partículas $\rho(\mathbf{x}^N, t)$

$$\mathcal{S} = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) d\mathbf{x}^N, \quad (3.2.1)$$

En (3.2.1) k_B es la constante de Boltzmann, $h = 6.626 \times 10^{-34} J s$ es la constante de Planck la cual se incluye por razones de dimensionalidad, y $N!$ para ser consistente con

la termostática, dicho factor implica contar correctamente la densidad de estados en la funcional de entropía [14].

Para este primer esquema, el FME-I, las restricciones que se imponen están dadas en términos de las funciones de distribución reducidas y se pueden escribir de la forma siguiente:

- la normalización de la f.d. de N -partículas

$$\int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = 1, \quad (3.2.2)$$

- las f.d. de una partícula dada en términos de la f.d. de N partículas

$$f^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N, \quad (3.2.3)$$

- la f.d. de dos partículas dada también a través de la f.d. del total de partículas N

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (3.2.4)$$

Ahora, para aplicar el método de maximización necesitamos construir una funcional $I^{(1)}$ que incluya, no solo a la funcional de entropía sino también a las restricciones impuestas por las ecs.(3.2.2)-(3.2.4). Dicha funcional se escribe como sigue (Ver apéndice 3A)

$$\begin{aligned} I &= S + \zeta_I(t) k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] \\ &+ \int \lambda(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\ &+ \int k_B \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

En (3.2.5) por cada restricción impuesta, se introduce un multiplicador de Lagrange $\zeta(t)$ está asociado a la normalización, la función $\lambda(\mathbf{x}_1, t)$, a la f.d. de una partícula y $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ está relacionada con la f.d. de dos partículas. Cabe hacer notar que estos multiplicadores pueden en general depender de las coordenadas del espacio fase además de su dependencia

temporal. Como haremos ver en un tercer proceso de maximización, los multiplicadores indeterminados pueden ser de diferente orden tensorial, no sólo serán escalares, lo cual depende de la construcción de la funcional I (Ver apéndice 3A).

Continuando con el formalismo, buscamos una trayectoria que nos dé una funcional I máxima. Para ello necesitamos hacer una primera variación sobre la funcional I del estado ρ^N al estado $\rho^N + \delta\rho^N$ y ver cuales son las condiciones para que dicha variación nos conduzca a una integral que sea estacionaria. Apoyándonos en la condición extrema $\delta I = 0$ podemos entonces determinar la f.d. de N partículas que maximice a la entropía y que aparece en el integrando de I . Después de un cálculo directo, que se consigna en el Apéndice 3A, obtenemos la f.d. deseada $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N; t)$, a saber

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N!h^{3N} \exp(\zeta(t) - 1)} \left[\exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \right] \left[\exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}} \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)\right) \right]. \quad (3.2.6)$$

Es importante señalar que la expresión (3.2.6) es única para el conjunto de restricciones impuestas sobre la funcional de entropía. En esta función de distribución aparece de manera explícita la dependencia estadística entre las N partículas, a través de las funciones $\gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)$, pues son directamente responsables de las correlaciones binarias entre el total de N partículas. Dichas correlaciones se dan en el espacio fase lo cual es consistente con que el sistema es un gas denso.

Ahora regresemos a las restricciones impuestas para escribirlas en términos de los multiplicadores de Lagrange. Empecemos con la normalización, ec. (3.2.2), en donde observamos que combinación $\exp(\zeta(t) - 1)$ satisface la ecuación,

$$\begin{aligned} \exp(\zeta(t) - 1) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left(\left[\exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \right] \left[\exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}} \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)\right) \right] \right) d\mathbf{x}^N \\ &= Z_N(t). \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Hemos reescrito el factor de normalización $\exp(\zeta(t) - 1)$ como $Z_N(t)$ porque la ecuación (3.2.7) nos permite interpretarla como una función de partición generalizada. Con esta definición podemos reconocer a la f.d. de N partículas como

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N!h^{3N} Z_N(t)} \left[\exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \right] \left[\exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}} \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)\right) \right] \quad (3.2.8)$$

Ahora veamos como reescribir a las otras restricciones como función de los multiplicadores de Lagrange correspondientes. Para ello podemos sustituir la f.d. $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ en (3.2.3) y en (3.2.4), lo que nos conduce a (Ver apéndice 3B), los siguientes resultados, para la f.d. de una partícula

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\mathbf{x}, t) &= \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = \frac{N!}{(N-1)!} \int \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}^{N-1}, t) d\mathbf{x}^{N-1} \\ &= \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right], \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

y para $f^{(2)}$, la f.d. de dos partículas

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = \\ &= \frac{N!}{(N-2)!} \int \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}^{N-2}, t) d\mathbf{x}^{N-2} = \frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \lambda(\mathbf{x}_2, t) - \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \times \\ &\times \exp \left[-\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right]. \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

En las ecs. (3.2.9) y (3.2.10) $Z_{N-l}(t)$ representa a la función de partición generalizada correspondiente a un ensamble de $N-l$ partículas y los paréntesis angulares denotan un promedio sobre el ensamble de $N-l$ partículas (con $l=1,2$), a saber,

$$\left\langle \sum_j^{N-l} \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-l} = \int \left(\sum_j^{N-l} \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \rho^{ME}(\mathbf{x}^{N-l}, t) \right) d\mathbf{x}^{N-l}. \quad (3.2.11)$$

Cabe señalar que en las expresiones previas (3.2.9) y (3.2.10) se utiliza un desarrollo en cumulantes para pasar del promedio de la exponencial a la exponencial del promedio y los detalles los reservamos al apéndice 3B. Pero cabe hacer notar que este procedimiento implica poder despreciar a los promedios de productos de dos, tres o más fluctuaciones de las funciones de Lagrange γ_{ij} , i.e. se deprecian términos como los siguientes $\langle [\delta\gamma_{1j}] [\delta\gamma_{1k}] \rangle$, $\langle [\delta\gamma_{1j}] [\delta\gamma_{1k}] [\delta\gamma_{1l}] \rangle$, etc. donde $\delta\gamma_{1k} = \gamma_{1k} - \langle \gamma_{1k} \rangle$.

Además en las ecuaciones (3.2.10) y (3.2.11) las cantidades $\left\langle \sum_{j=1, j \neq k}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-l}$ miden la interacción e influencia de las correlaciones binarias espaciales y en ímpetu de $N-l$ partículas sobre la k -ésima partícula. Esta característica nos permite interpretar a estas cantidades como proporcionales a los potenciales químicos generalizados $\mu^{N-l}(\mathbf{x}_k, t)$, los cuales corresponden al potencial medido desde la k -ésima partícula cuando está inmersa en el gas y promediado sobre un ensamble de $N-l$ partículas. Lo denotaremos en general como sigue,

$$\beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) \mu^{N-l}(\mathbf{x}_k, t) = \left\langle \sum_{j=1, j \neq k}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-l}. \quad (3.2.12)$$

En el lado izquierdo (LI) de esta expresión, el superíndice indica el número de partículas del ensamble y el vector \mathbf{x}_k especifica las coordenadas de posición y de ímpetu de la partícula k , que se ha escogido como referencia. El factor β_ϕ es el factor de proporcionalidad entre los potenciales químicos generalizados y los promedios de la sumatorias de funciones γ 's. β_ϕ se ha incluido en (3.2.12) por razones de dimensionalidad pero en el estado de equilibrio quedará más claro su significado físico. De esta manera podemos reescribir a las ff.d. de una y dos partículas como sigue

$$f^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp [-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) \mu^{N-1}(\mathbf{x}_1, t)] \quad (3.2.13)$$

y

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \exp [-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \lambda(\mathbf{x}_2, t) - \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] \times \\ \times \exp [-\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) \mu^{N-2}(\mathbf{x}_1, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_2, t) \mu^{N-2}(\mathbf{x}_2, t)]. \quad (3.2.14)$$

Cuando trabajamos con las ff.d. de una y dos partículas resulta útil definir a la función de probabilidad condicional (o f.d. de correlaciones binarias) como,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)}. \quad (3.2.15)$$

Utilizando las expresiones (3.2.9) y (3.2.10), involucradas en ésta definición, podemos reescribir a dicha probabilidad condicional en términos de los multiplicadores de Lagrange, a saber,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{Z_{N-2}(t) Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \exp [-\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] \times$$

$$\times \exp \left[\sum_{k=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq k \\ j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right) \right]. \quad (3.2.16)$$

Auxiliándonos de los potenciales químicos generalizados introducidos en (3.2.12) podemos reescribir la f.d. de correlaciones en términos de la función de cavidad generalizada de dos partículas, $Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, i.e.

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \exp[-\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t), \quad (3.2.17)$$

que está dada explícitamente como

$$Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{Z_{N-2}(t) Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \exp \left[\sum_{k=1}^2 \beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) [\mu_k^{N-1}(\mathbf{x}_k, t) - \mu_k^{N-2}(\mathbf{x}_k, t)] \right]. \quad (3.2.18)$$

Nótese que la función $Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ corresponde a una situación fuera de equilibrio y por consiguiente es una generalización de la función de cavidad que aparece en la teoría de líquidos [15]. El exponente completo, en la ec. (3.2.18), representa una energía libre intrínseca al sistema de $N - 2$ partículas, o la energía necesaria para incluir de manera arbitraria dos cavidades en un ensamble de N partículas, extrayendo dos partículas que interactúan con el medio individualmente o como pares. En este sentido los potenciales químicos aparecen como resultado de presentar al conjunto completo de partículas como subconjuntos abiertos de pares de partículas. En base a las afirmaciones anteriores, podemos interpretar a la f.d. de correlaciones $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ como la generalización de la f.d. radial del equilibrio [13,15].

Cabe hacer notar que debido a la indistinguibilidad de las partículas, $f^{(2)}$ y $g^{(2)}$ deben ser funciones simétricas ante un intercambio de \mathbf{x}_1 por \mathbf{x}_2 . Ello implica la simetría del multiplicador γ , ésto es $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t)$ y esta propiedad es también compartida por la función de distribución de dos cavidades.

Sustituyendo (3.2.8) en la funcional de entropía (3.2.1) obtenemos la funcional de entropía maximizada, en términos de los multiplicadores de Lagrange del FME-I, a saber,

$$\mathcal{S} = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln \left[\frac{1}{Z_N(t)} \exp \left(- \sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t) \right) \exp \left(- \sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}} \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right) \right] d\mathbf{x}^N$$

$$= k_B \left\langle \sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t) \right\rangle_N + k_B \left\langle \sum_{\substack{k < l \\ k, l=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) \right\rangle_N + k_B \langle \ln Z_N \rangle_N. \quad (3.2.19)$$

Esta forma de expresar a la funcional de entropía es útil si conocemos a los multiplicadores indeterminados, pero una forma alternativa y conveniente es el reconocer en dicha expresión a las restricciones impuestas, para así ver cual es la dependencia explícita con la información *relevante* del sistema correspondiente a éste primer esquema de Maximización de Entropía I. Es necesario evaluar los promedios que aparecen en la ec. (3.2.19), para ello se utiliza la f.d. de N partículas ec.(3.2.8) y las expresiones para las ff.d. de una y dos partículas (ecs. (3.2.13) y (3.2.14)), (ver Apéndice 3C). Entonces obtenemos el siguiente resultado,

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] &= -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 \\ &\quad - k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \mathcal{S}^{exc}(t), \end{aligned} \quad (3.2.20)$$

en (3.2.20) el primer término del lado derecho(LD) coincidiría con la entropía de Boltzmann sólo cuando la $f^{(1)}$ fuera la solución a la ecuación de Boltzmann, ésto es en el límite diluido. La segunda contribución nos indica la dependencia de la funcional de entropía con las correlaciones entre partículas en el espacio fase, a través de la f.d. de correlaciones $g^{(2)}$.

Por último la contribución $\mathcal{S}^{exc}(t)$ es

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^{exc}(t) &= k_B \ln Z_N(t) - k_B N \left\{ \langle \beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) \mu^{N-1}(\mathbf{x}_1, t) \rangle_N - \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t) h^3} \right] \right\} \\ &\quad - k_B \frac{N(N-1)}{2} \left\{ \sum_{k=1}^2 \langle k_B \beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) (\mu^{N-2}(\mathbf{x}_k, t) - \mu^{N-1}(\mathbf{x}_k, t)) \rangle_N \right. \\ &\quad \left. - \ln \left[\frac{Z_N(t) Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.2.21)$$

que representa una contribución de exceso para la funcional de entropía $\mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}]$ debido a una energía libre intrínseca al sistema de $N - 2$ partículas asociado al trabajo necesario para introducir una cavidad de dos partículas en el sistema. El primer término es la

energía libre asociada al conjunto de N partículas, la segunda contribución involucra a la normalización de la f.d. de una partícula y al potencial químico generalizado relacionado con la creación de una cavidad de una partícula en un ensamble de N partículas. La última contribución contiene la normalización de la f.d. de correlaciones de dos partículas, así como una diferencia de potenciales químicos generalizados relacionada con la función de cavidad de dos partículas.

La funcional de entropía escrita como en la ecuación (3.2.20) es consistente con otras expresiones que aparecen en la literatura [16]. Por otra parte desde el punto de vista del método de Lewis [2], la contribución de exceso se entiende como una contribución irrelevante ante un subsecuente proceso de maximización, es decir no contribuiría al pasar a un siguiente nivel de descripción porque no depende de las funciones de distribución relevantes en este esquema y sólo es función del tiempo. En la funcional de entropía obtenida en el FME-I, aparecen de manera natural y por separado contribuciones de cada restricción impuesta.

3.3 La densidad de energía interna como restricción. (FME-II)

Hasta este momento hemos mostrado el proceso de maximización de entropía donde se han impuesto como restricciones, la normalización de ρ^N y las ff.d. de una y dos partículas. Sin embargo resulta interesante tener, en el FME no sólo las restricciones anteriores sino adicionalmente a la densidad de energía interna. Esta adición permite comparar con las teorías variacionales conocidas como Teorías Cinéticas Variacionales (KVT por sus siglas en inglés) [5-11]. Procedemos de manera análoga al caso de FME-I, pero además suponemos que la densidad de energía interna del sistema es una cantidad conocida. Su definición es a través de la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{r}_1, t) = & \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t), \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

donde

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{\int \mathbf{p}_1 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1}{\int m f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1} \quad (3.3.2)$$

es la velocidad hidrodinámica y $\phi(r_{kl})$ es el potencial de interacción, este último depende de la distancia de separación entre las partículas $r_{kl} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|$.

El FME-II parte nuevamente de la funcional de entropía de Gibbs \mathcal{S} , eq. (3.2.1), y bajo las restricciones mencionadas en el párrafo anterior necesitamos construir una funcional \mathcal{I} asociada a este proceso de maximización. Siguiendo pasos similares a los descritos en la sección anterior 3.2, y explícitos en el apéndice 3D, obtenemos que,

$$\begin{aligned}
\mathcal{I} = & \mathcal{S} + \xi(t)k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] \\
& + \int \eta(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\
& + \int k_B \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + \int k_B \beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) \right] d\mathbf{r}_1. \quad (3.3.3)
\end{aligned}$$

En la ec. (3.3.3) los multiplicadores de Lagrange que aparecen son las nuevas incógnitas del FME-II, $\xi(t)$ es el multiplicador asociado a la normalización de la f.d. de N partículas, $\eta(\mathbf{x}_k, t)$ tiene que ver con la f.d. de una partícula, $\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)$ corresponde a la f.d. de dos partículas y el multiplicador $\beta(\mathbf{r}_k, t)$ es el multiplicador de Lagrange que se incorpora por la restricción sobre la densidad de energía interna. Siguiendo el proceso variacional necesitamos realizar una variación sobre \mathcal{I} del estado ρ^N al estado $\rho^N + \delta\rho^N$ e imponer la condición extrema de que no varíe la funcional \mathcal{I} , es decir que $\delta\mathcal{I} = 0$. Esto nos conduce a la f.d. de N partículas correspondiente al FME-II, y que se escribe como sigue (Ver Apéndice 3D),

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N! h^{3N} Z_N(t)} \left[\exp \left(- \sum_{k=1}^N \left(\eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t) [\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \right) \right) \right] \times$$

$$\left[\exp \left(- \sum_{\substack{k < j \\ k, j = 1}}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) - \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j = 1}}^N \left(\frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{kj}) \right) \right) \right]. \quad (3.3.4)$$

En esta ecuación, $Z_N(t)$ es la función de partición generalizada asociada a la normalización de la f.d. de N partículas, y cuya relación con ξ es $Z_N(t) = \exp(\xi - 1)$. Es conveniente hacer notar que en este FME-II además de los multiplicadores $\eta(\mathbf{x}_k, t)$ correspondientes a la f.d. de una partícula, tenemos la contribución explícita de la energía cinética de las partículas pesada por el multiplicador β ,

$$\beta(\mathbf{r}_k, t) \frac{[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \quad (3.3.5)$$

y ambas contribuciones representan a los factores estadísticamente independientes que aparecen en la f.d. ρ_N^{ME} , para el total de partículas del sistema. La segunda exponencial en la ec. (3.3.4) incluye los términos de interacción y correlación, en donde se tienen las correlaciones entre partículas en el espacio μ de posiciones y de ímpetus de dos partículas $\{\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l\}$ a través de $\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)$, adicionalmente tenemos una contribución explícita de las correlaciones espaciales a través del factor que involucra al potencial intermolecular, en los exponentes de la siguiente forma,

$$\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{kj}). \quad (3.3.6)$$

Ahora bien, las funciones de distribución de una y dos partículas son funciones de distribución reducidas, entonces podemos obtenerlas sustituyendo a la f.d. de N partículas que maximiza a la funcional de entropía $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ en las ecs. (3.2.3) y (3.2.4), y en general cualquier función de distribución reducida se puede obtener con $\rho_{ME}^{(N)}$ y la ecuación (3.1.3). En particular tenemos que

para $f^{(1)}$ se tiene

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \left(\exp \left[-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \frac{\beta(\mathbf{r}_1, t) [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} \right] \right) \times \\ &\times \left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1} \right) \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

y para la f.d. de dos partículas tenemos

$$\begin{aligned}
f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \left[\frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \right] \exp \left(-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \frac{\beta(\mathbf{r}_1, t)[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} \right. \\
&- \eta(\mathbf{x}_2, t) - \frac{\beta(\mathbf{r}_2, t)[\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_2, t)]^2}{2m} - \left. \left[\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{1}{2}(\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) + \beta_\phi(\mathbf{r}_2, t))\phi(r_{12}) \right] \right) \\
&\times \left(\exp - \left\langle \sum_{j=3}^N \left(\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-2} \right) \times \\
&\times \left(\exp - \left\langle \sum_{j=3}^N \left(\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_2, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{2j}) \right) \right\rangle_{N-2} \right), \quad (3.3.8)
\end{aligned}$$

Los detalles de los cálculos anteriores se presentan en el Apéndice 3E, pero es importante señalar que involucran un desarrollo en cumulantes de una función característica diferente a la del FME-I y que también desprecia los promedios de productos de dos, tres, etc. fluctuaciones de las correlaciones totales involucradas en la ecuación (3.3.6). Las expresiones (3.3.7) y (3.3.8) son las funciones de distribución predichas por el Formalismo de Maximización II.

En las ecuaciones (3.3.7) y (3.3.8) cada exponente de la forma

$$\left\langle \sum_{\substack{j \neq k \\ j=1}}^N \left(-\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) - \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{kj}) \right) \right\rangle_{N-l}$$

es una medida de las interacciones de una k -ésima partícula con un ensamble de $N-l$ partículas. Esto nos permite interpretarlos como los potenciales químicos generalizados correspondientes a este esquema, y los denotaremos de la forma siguiente

$$\beta_\phi(\mathbf{r}_k, t)\mu^{N-l}(\mathbf{x}_k, t) = \left\langle \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \left(\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{kj}) \right) \right\rangle_{N-l} \quad (3.3.9)$$

Aunque tienen semejanza con los potenciales dados por el FME-I, ec. (3.2.12), es necesario hacer énfasis en que fueron obtenidos bajo diferentes condiciones y por lo tanto su naturaleza es diferente. Además la segunda contribución es semejante a los potenciales químicos del equilibrio [13] y entonces podemos interpretar a la primera parte como una contribución fuera del estado de equilibrio y directamente asociado a las correlaciones en los ímpetus.

En el esquema del FME-II la probabilidad condicional está dada por

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \exp \left[-\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \frac{1}{2} (\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_2, t)) \phi(r_{12}) \right] Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t), \quad (3.3.9)$$

con $Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, la función de dos cavidades correspondiente a este esquema, a saber,

$$Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{Z_{N-2}(t) Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \exp \left[\sum_{k=1}^2 [\beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) (\mu^{N-1}(\mathbf{x}_k, t) - \mu^{N-2}(\mathbf{x}_k, t))] \right]. \quad (3.3.10)$$

La simetría de la f.d. de dos partículas conduce a la simetría de las funciones de Lagrange ψ_{kl} , y adicionalmente rige la simetría de la función de dos cavidades, $Y^{(2)}$.

La funcional de entropía maximizada se obtiene de manera directa una vez conocida la f.d. de N partículas que la maximiza, y se puede expresar en términos de los multiplicadores de Lagrange como sigue,

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= k_B \left\langle \sum_{k=1}^N \left(\eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t) [\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \right) \right\rangle_N \\ &+ k_B \left\langle \sum_{\substack{l < k \\ k, l=1}}^N \left(v(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) \right) + \sum_{\substack{k \neq l \\ k, l=1}}^N \left(\frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_l, t)] \phi(r_{kl}) \right) \right\rangle_N \\ &+ k_B \langle \ln Z_N \rangle_N. \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Al evaluar los promedios que aparecen en (3.3.11) con la f.d. de N partículas, ec. (3.3.4), y después de identificar a las ff.d. de una y dos partículas, utilizando (3.3.7) y (3.3.8), obtenemos a la funcional de entropía maximizada en términos de las ff.d. de una y dos partículas, a saber, (el desarrollo está incluido en el Apéndice 3F)

$$\begin{aligned} \mathcal{S} \left[f^{(1)}, f^{(2)}, \epsilon \right] &= -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 \\ &- k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \mathcal{S}^{\text{exc}}(t). \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Es importante hacer notar que aún cuando la ec.(3.3.12) es similar a la funcional de entropía obtenida en el esquema del FME-I, tenemos un conjunto diferente de multiplicadores de

Lagrange, para cada esquema. Esta segunda descripción nos proporciona en forma explícita la contribución del potencial de interacción en las correlaciones de un gas denso, y está medida por un factor que depende de la función de Lagrange asociado a la energía interna, i.e. $\frac{1}{2}[\beta(r_k, t) + \beta(r_j, t)]\phi(r_{kj})$, adicionalmente aparecen las correlaciones en ímpetu a través de ψ_{kl} . La contribución de exceso de la funcional de entropía del FME-II, en la ec. (3.3.12) es el que sigue

$$\begin{aligned} S^{exc}(t) = & k_B \ln Z_N(t) - k_B N \left\{ \langle \beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) \mu^{N-1}(\mathbf{x}_1, t) \rangle_N - \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t) h^3} \right] \right\} \\ & - k_B \frac{N(N-1)}{2} \left\{ \sum_{k=1}^2 \langle k_B \beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) (\mu^{N-2}(\mathbf{x}_k, t) - \mu^{N-1}(\mathbf{x}_k, t)) \rangle_N \right. \\ & \left. - \ln \left[\frac{Z_N(t) Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

Este término de exceso para la funcional, posee el mismo significado que la funcional de exceso del esquema anterior (v.ec.3.2.21), pero incluye la restricción adicional a través de los potenciales químicos generalizados correspondientes al FME-II, ec. (3.3.8).

Nos detendremos en este punto de nuestra descripción para realizar algunas comparaciones entre los dos formalismos presentados anteriormente y respecto a otras Teorías Cinéticas Variacionales para gases Densos.

3.4 Comparación entre el FME-I y el FME-II y otras Teorías Cinéticas Variacionales

Una vez planteados los dos esquemas de descripción para el sistema es conveniente hacerse las siguientes preguntas, ¿cuál es la diferencia entre ambas descripciones?; ¿existe alguna conexión entre estas descripciones y las descripciones variacionales existentes en la literatura?. Se incluye esta sección para intentar contestar las preguntas anteriores.

Desde el punto de vista del formalismo de maximización de la funcional de entropía, se nos garantiza la existencia de una función de distribución que maximice a la funcional de entropía dado un cierto conjunto de restricciones. Sin embargo las ff.d. de N partículas obtenidas en el FME-I (ec. 3.2.8) y el FME-II (ec. 3.3.4) tienen puntos de comparación a través de los multiplicadores correspondientes a cada descripción.

En el FME-I se tiene a $\lambda(\mathbf{x}_k, t)$ como el multiplicador impuesto por la restricción sobre la f.d. de una partícula mientras que para el FME-II aparece $\eta(\mathbf{x}_k, t)$ relativa a ésta f.d. y adicionalmente una contribución dada a través de la energía cinética multiplicada por la función de Lagrange relativa a la densidad de energía interna β , i.e.

$$\eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t) [\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m}. \quad (3.4.1)$$

Por otra parte tenemos a $\gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)$ como el multiplicador asociado a la correlaciones entre partículas y donde para FME-II aparecen dos funciones de Lagrange para las correlaciones: una asociada a la f.d. de dos partículas $\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)$ y otra contribución de correlaciones de posición a través de la función de Lagrange $\beta(\mathbf{r}_k, t)$ que multiplica al potencial de interacción real entre las partículas del sistema

$$\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_l, t)}{2} \phi(r_{kl}). \quad (3.4.2).$$

Si suponemos que la segunda descripción es redundante veamos que sucede al ir despreciando las restricciones. Si utilizamos como restricciones a la densidad de energía interna y a la normalización de la f.d. de N partículas entonces η y ψ no aparecen en las ecs. (3.4.1) y (3.4.2). Las correlaciones entre las partículas del sistema sólo dependen de las posiciones, a través del potencial de interacción. Si el multiplicador de Lagrange $\beta(\mathbf{r}, t)$ se identifica como el inverso del factor de Boltzmann $\frac{1}{k_B T(\mathbf{r}, t)}$, entonces la f.d. de una partícula es una Maxwelliana y este esquema correspondería a la descripción del sistema en el equilibrio local.

Si el conjunto de restricciones contuviera solamente a la f.d. de una partícula y a la densidad de energía potencial entonces estaríamos hablando de la llamada Teoría Cinética Variacional III(KVT-III), una teoría desarrollada por G.Stell *et al*[8,9,11], que parte del mismo principio variacional que nosotros pero que al utilizar a la densidad de energía potencial limita la posibilidad de describir correlaciones en ímpetu para el sistema denso. La f.d. de N partículas asociada a este proceso de maximización, KVT-III es

$$\begin{aligned} \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = & \frac{1}{N! h^{3N} Z_N(t)} \exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \times \\ & \times \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j = 1}} \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)}{2} \phi(r_{kl})\right). \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

En la ec. (3.4.3) las funciones $Z_N(t)$, $\lambda(\mathbf{x}_k, t)$ y $\beta(\mathbf{r}_k, t)$ son los multiplicadores de Lagrange asociados a la normalización, a la f.d. de una partícula y a la densidad de energía potencial, respectivamente. En esta descripción suponen que la función de correlaciones apropiada está dada por,

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n(\mathbf{r}_c, t), 1/2[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_2, t)]), \quad (3.4.4)$$

donde $n(\mathbf{r}_c, t) = \int f^{(1)}(\mathbf{x}_c, t) d\mathbf{p}_c$ es la densidad de número de partículas evaluada en el punto de contacto de las esferas y $\beta(\mathbf{r}, t)$ es el multiplicador de Lagrange conjugado a la restricción de la densidad de energía potencial. En ésta descripción debería ser posible definir potenciales químicos generalizados cuya interpretación distaría muy poco de la del equilibrio[13], sin embargo los autores no los mencionan. Las repercusiones que aparecen en KVT-III acerca de las ecuaciones cinéticas, las reservamos para el capítulo próximo.

De tal forma que podemos interpretar al FME-II como una descripción intermedia entre una descripción en el equilibrio local y la más general que mantiene las correlaciones en el espacio μ , de posiciones y momentos de las partículas 1 y 2, i.e. el FME-I.

Pero KVT-III no es la única Teoría Cinética Variacional para gases densos con que la sería deseable comparar sino también existen otras en la literatura [5-11]. Empecemos por enunciar los principales puntos que tienen en común las llamadas Teorías Cinéticas Variacionales y después detallaremos las diferencias que presentan y por las cuales han sido denominadas como KVT[6,7], KVT-I[5-7], KVT-III más un potencial de pozo cuadrado[11] y la llamada Teoría cinética de esfera dura para dos partículas [7]. El primer paso en común en KVT y KVT-I. es maximizar a la funcional de entropía

$$S = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{x}^N, t)}{\Gamma} \right) d\mathbf{x}^N, \quad (3.4.5)$$

donde Γ una medida del espacio fase, sujeto a las siguientes restricciones de

Normalización para la función de distribución $\rho^{(N)}$, $\int \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = 1$,
la función de distribución de una partícula como una f.d. reducida de $\rho^{(N)}$,

$$f^{(1)} = \frac{N!}{(N-1)!} \int \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-1}. \quad (3.4.6)$$

pero incluyen una hipótesis adicional, que es totalmente independiente del principio variacional, y que es el considerar que la función de distribución de N partículas sea factorizable en

$$\rho^{(N)} = E^{(N)}(\mathbf{r}^N) D^{(N)}(\mathbf{x}^N, t), \quad (3.4.7)$$

donde el primer factor lo suponen conocido en base al sistema a estudiar, y entonces la incógnita completa está en $D^{(N)}$. De aquí aparecen las diferencias :

i) **KVT**[6,7]

En este caso el sistema que estudian es un gas de partículas con coraza repulsiva, de diámetro σ , i.e. esferas duras con colisiones instantáneas en el cual la función $E^{(N)}$ corresponde a una función de Heaviside

$$\begin{aligned} \theta &= 1 \text{ cuando } |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l| > \sigma, \text{ para toda } k \neq l \\ \theta &= 0 \text{ para } |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l| < \sigma \text{ para todo par de } k, l. \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

Ésto significa que θ impide la superposición de corazas. Al aplicar el proceso de Maximización de la Entropía bajo las restricciones mencionadas anteriormente llegan a la siguiente f.d. de N partículas

$$\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = \exp[-\gamma - 1] \theta \prod_{k=1}^N \exp[-\lambda(\mathbf{x}_k, t)], \quad (3.4.9)$$

donde γ es su multiplicador asociado a la normalización de la f.d. de N partículas λ es el multiplicador conjugado a la f.d. de una partícula. La expresión así obtenida la identifican con la f.d. del equilibrio asociada a un ensamble de N esferas duras en un potencial externo. Entonces la f.d. de dos partículas, correspondiente a KVT está dada por,

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) g_{HS}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n(\mathbf{r}_1, t)), \quad (3.4.10)$$

(el subíndice HS significa esfera dura). En la ec. (3.4.10), $n(\mathbf{r}_1, t) = \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$ es la densidad de número de partículas evaluada en la posición \mathbf{r}_1 es decir asociado a un sistema inhomogéneo. En el caso de que esta densidad sea constante estaremos hablando de la función radial de correlaciones de un gas denso de esferas duras en el estado de equilibrio. Además, no obtienen la f.d. de correlaciones directamente del principio variacional, porque dadas sus restricciones las correlaciones estarían sólomente incluídas en la expresión (3.4.8) a través de la función θ .

ii) **KVT-I**[5-7]

Esta es otra teoría variacional para gases densos que estudia a un sistema cuyo potencial de interacción es el de una coraza repulsiva más una cola atractiva ϕ_{ij}^{tail} que se refleja en la contribución $E^{(N)}$ de la f.d. de N partículas(v.ec. (3.4.7)), es decir

$$E^{(N)} = \prod_{i < j=2}^N \epsilon_{ij} \theta. \quad (3.4.11)$$

donde la función $\ln e_{ij} \propto \phi_{ij}^{tail}$. Los casos obtenidos con esta descripción son:

- a) cuando se trata de una cola atractiva débil de largo alcance, el límite de Kâc, cada partícula se encuentra inmersa en un campo promedio que le imponen las partículas restantes en el gas, y que es de la misma magnitud para cualquiera de ellas. Sin embargo a nivel de la f.d. de N partículas que maximiza a la funcional de entropía la expresión es equivalente a la de KVT,

$$\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = E^{(N)} D^{(N)} = \exp[-\gamma - 1] \theta \prod_{k=1}^N \exp -\lambda(\mathbf{x}_k, t). \quad (3.4.12)$$

La f.d. de correlaciones que obtienen es la correspondiente al caso de un sistema de esferas duras inhomogéneo,

$$g_{HS}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n(\mathbf{r}_1, t)) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)}, \quad (3.4.13)$$

con $n(\mathbf{r}_1, t)$ la densidad de número de partículas.

- b) cuando se trata de una cola atractiva intensa de corto alcance, por ejemplo de Lennard Jones, el efecto de $\ln e_{ij}$ es sobre todo apreciable entre primeros vecinos nuevamente les conduce a una f.d. de N partículas como la dada por la ecuación (3.4.11). La f.d. de correlaciones está dada por la ec. (3.4.13), es decir es la f.d. radial de esfera dura que depende de la densidad de número de partículas del caso inhomogéneo. Esta descripción le dará las características de un gas denso de esferas duras, y desprecia las posibles correlaciones en el espacio de velocidades.

iii) KVT-III + un potencial de pozo cuadrado[11]

Para esta teoría cinética variacional, adicionalmente a la función de distribución de una partícula se impone la densidad de energía potencial como restricción en el proceso de maximización de la funcional de entropía. El mismo proceso conduce a la f.d. de N partículas que aparece en la ecuación (3.4.4), donde las correlaciones existentes sólo exhiben dependencia en la posición a través del potencial de interacción intermolecular. Hasta esta parte se tiene enteramente a la llamada KVT-III [7]. Adicionalmente, H.van Beijeren[11] impuso como potencial de interacción uno de pozo cuadrado

$$\phi(|\mathbf{r}_{12}|) = \begin{cases} \infty & |\mathbf{r}_{12}| < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq |\mathbf{r}_{12}| < R \\ 0 & R \leq |\mathbf{r}_{12}| \end{cases} \quad (3.4.14)$$

Entonces la función $E^{(N)}$ es ahora una combinación de funciones de Heaviside que sean indicativos de las discontinuidades del potencial. Ésta fué la manera en que se propusieron

simular a un potencial suave como una secuencia de funciones escalón, donde las colisiones se dan de manera instantánea en las discontinuidades del pozo. Ahora cabe señalar que además de ser un potencial truncado el incluir este potencial es también porque de antemano no pueden simular correlaciones en los ímpetus, sólo en posiciones. Dado que las correlaciones en posiciones dependen del potencial de interacción, éstos tendrán un salto en su valor a ambos lados de las discontinuidades del pozo. Esto se debe a que las interacciones existentes entre las partículas del sistema son cuatro: la interacción de coraza repulsiva, la interacción de entrada al pozo, la interacción de escape (salida) del pozo, y la interacción debido a la impenetrabilidad del pozo; ésta última se da en caso de que las partículas no tengan el ímpetu necesario para salir del pozo. Nuevamente las consecuencias, que resultan sobre las ecuaciones cinéticas las analizaremos en el próximo capítulo.

Hasta aquí podemos resumir que estas descripciones variacionales tienen la limitante de ser válidas para potenciales repulsivos, o para potenciales formados por un conjunto de potenciales repulsivos truncados, lo cual significa que a nivel de fluido denso sólo pueden simular a la estructura del gas denso formado por esferas duras. Contrariamente, en nuestros esquemas FME-I y FME-II, en los que la única condición sobre el potencial de interacción es que debe ser aditivo por pares y de corto alcance, resulta que las correlaciones están presentes en el espacio de posiciones y de ímpetus.

La funcional de entropía para KVT, KVT-I y KVT-III es similar

$$\mathcal{S} = k_B \ln [\exp(-1 - \gamma)] - k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 + k_B \int n(\mathbf{r}_1, t) \ln a(\mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1, \quad (3.4.15)$$

donde

$$a(\mathbf{r}_1, t) = \exp(\lambda(\mathbf{x}_1, t)) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t), \quad (3.4.16)$$

y también se pone de manifiesto la ausencia de una contribución debida a las correlaciones entre las partículas en la funcional de entropía maximizada, que sí aparece en nuestros esquemas de descripción (v.ecs. 3.2.20 y 3.3.12).

iv) Teoría Cinética de dos partículas para Esferas Duras[7]

En esta teoría de Karkheck *et al.*[7] se imponen como restricciones sobre la funcional de entropía (3.4.5): la normalización de la f.d. de N partículas y la función de distribución de dos partículas, pero haciendo nuevamente la suposición de que $\rho^{(N)}$ es factorizable como $\rho^{(N)} = E^{(N)} D^{(N)}$, en donde por tratarse de un gas de esferas duras se sustituye $E^{(N)}$ por la función de Heaviside como el mecanismo que impide el traslape de las corazas de las

partículas. La función de distribución de N partículas que maximiza a la entropía es

$$\rho^{(N)} = \theta \exp(-1 - \gamma) \prod_{k \neq l} \exp(-\lambda(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)). \quad (3.4.17)$$

Con ello obtienen un sólo multiplicador asociado a la f.d. de dos partículas, y otro multiplicador asociado a la normalización, γ . Sin embargo, al estar considerando un gas denso de esferas duras las correlaciones siguen siendo instantáneas entre dos partículas y las configuraciones en las cuales se presenta el traslape del potencial de interacción de tres partículas no puede ser considerado porque se tiene un volumen excluido intrínseco a las partículas que interactúan con coraza repulsiva. La extensión que ellos proponen se detallará más adelante, cuando presentemos el caso de las ecuaciones cinéticas.

La funcional de entropía maximizada correspondiente a este esquema es

$$\begin{aligned} \mathcal{S} = k_B \ln [\exp(1 + \gamma)] - \frac{1}{2} k_B \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \\ + \frac{1}{2} k_B \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln a(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (3.4.18)$$

con

$$a(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \exp(2\lambda(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t). \quad (3.4.19)$$

Esta es la descripción que obtienen a nivel de dos partículas para el gas denso de esferas duras pero no se puede comparar, como lo hicimos con nuestro esquema, con las funcionales de entropía para gases densos que existen en la literatura[16].

3.5 Conclusiones.

En este capítulo hemos planteado dos esquemas de descripción mesoscópica tomando como punto de partida al proceso de maximización de la funcional de entropía. Hemos convenido en situar estas descripciones en un nivel de descripción mesoscópica debido a las restricciones que se impusieron respecto a las funciones de distribución más relevantes en el análisis de un gas denso, esto es, con las f.d. de una y dos partículas. Las ff.d. son las predicciones de esta teoría como función de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Asimismo obtuvimos una generalización interesante de los potenciales químicos que aparecen en la teoría de líquidos del equilibrio. Las *funcionales de entropía maximizadas* obtenidas aquí pueden compararse con las existentes en la literatura pero

obtenidas con otros metodos [16] y que han sido utilizadas en estudios de simulación de gases densos con resultados satisfactorios [17].

La comparación con otras teorías cinéticas variacionales se mostró en la última sección y reveló que las otras teorías se limitan a la descripción de gases densos de esferas duras porque los potenciales incluidos son repulsivos y/o potenciales con una contribución atractiva truncada. Las funcionales de entropía maximizadas así obtenidas, a excepción de la última comparación realizada, excluyen la contribución de correlaciones en los ímpetus y la que si las incluye no obtiene la forma de las funcionales de entropía conocidas [16,17].

En el siguiente capítulo procedemos a continuar nuestros dos primeros esquemas de descripción en base a la evolución del sistema de la cual no se habló en este capítulo pero que debe tenerse para que se considere **completa** la descripción del sistema [2].

Referencias

- [1] E.T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics I" Phys. Rev. **106**, (1957) 620; II Phys. Rev. **108**, (1957) 171.
- [2] R.M. Lewis, "A unifying principle in statistical mechanics", J. Math. Phys. **8**, (1967) 1448.
- [3] J.W.Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, (Dover Publications, Inc. N.Y., 1960).
- [4] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco, " Maximum entropy formalism for a dense gas", Physica A **237** (1997), 150; M.Mayorga, L. Romero-Salazar y R.M. Velasco, "Balance equation for dense gases" en las memorias: The first international summer school on topics in nonequilibrium statistical mechanics, Oporto Portugal (Springer Verlag 1995, en prensa).
- [5] J. Karkheck, G. Stell y E.Martina, "Transport in simple liquids and dense gases: kinetic mean field theory and the Kac limit" *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*(ASME N.Y. 1982).
- [6] J. Karkheck y G. Stell, "Kinetic mean field theories" , J. Chem. Phys. **75**, (1981) 1475.
- [7] J. Karkheck y G. Stell, "Maximization of entropy, kinetic equations and irreversible thermodynamics", Phys. Rev. **A 25**, (1982) 3302.
- [8] G. Stell, J. Karkheck y H.van Beijeren, "Kinetic mean field theories: results of energy constraint in maximizing entropy", J. Chem. Phys. **79**, (1983) 3166.

- [9] J. Karkheck, G. Stell y J. Xu, "Transport in simple dense fluids", *Int. J. Thermophys.* **10**, (1989) 113.
- [10] R.C. Castillo, E. Martina, M. López de Haro, J. Karkheck y G. Stell, "Linearized kinetic-variational theory and short-time kinetic theory", *Phys. Rev. A* **39**, (1989) 3106.
- [11] H. van Beijeren, "Kinetic theory of dense gases and liquids", en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, editor H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357, y las referencias incluidas ahí.
- [12] R.L. Liboff, "*Kinetic theory classical, quantum and relativistic descriptions*" Prentice Hall, New Jersey (1990).
- [13] J.P. Hansen y I.R. McDonald *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, N.Y. 1976).
- [14] L.S. García-Colín, "*Termodinámica estadística*" Libros de Texto UAM-Iztapalapa, México, (1995); N.G. van Kampen, "The Gibbs paradox" en *Essays in Theoretical Physics* (in honour of D. Ter Haar) Pergamon Press, Oxford (1984).
- [15] K.S. Shing y K.E. Gubbins, "The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulation", *Mol. Phys.* **46** (1982) 1105.
B. Widom, "Some topics in the theory of fluids", *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 2808.
- [16] D.C. Wallace, "Nonequilibrium statistical mechanics of a dense gases", *Phys. Rev. A* **35**, (1987) 4334, y las referencias incluidas ahí.
- [17] D.C. Wallace, "Statistical mechanical theory of liquid entropy", *Intl. J. Quantum Chem.* **52**, (1994) 425 y referencias ahí citadas.
D.J. Evans, "On the entropy of nonequilibrium states", *J. Stat. Phys.* **57**, (1989) 745.
A. Baranyai y D.J. Evans, "Direct entropy calculations from computer simulation of liquids", *Phys. Rev. A* **40**, (1989) 3817.
A. Baranyai y D.J. Evans, "Three particle contribution to the configurational entropy of simple fluids", *Phys. Rev. A* **42**, (1990) 849.

Ecuaciones de evolución para FME-I y FME-II.

Resumen. Para describir la dinámica del sistema es necesario conocer la evolución temporal de las funciones con las que lo estamos describiendo. Esto significa que para el FME-I necesitamos conocer al conjunto **cerrado** de ecuaciones cinéticas para las dos primeras funciones de distribución, $f^{(1)}$ y $f^{(2)}$. Adicionalmente, para el segundo esquema, FME-II, es necesario satisfacer la ecuación de balance de energía interna correspondiente.

4.1 Introducción.

Sabemos que para tener una descripción completa de un sistema, tal como enuncia Lewis[1](loc.cit. capítulo 2), es necesario tener un conjunto de funciones de estado¹, sus correspondientes ecuaciones de evolución y la funcional de entropía maximizada con el conjunto de funciones de estado. Ya en el capítulo anterior hemos obtenido las funciones de distribución que maximizan a la funcional de entropía y a la propia funcional de entropía maximizada para dos esquemas diferentes FME-I y FME-II; ahora lo que falta es establecer las ecuaciones de evolución correspondientes a estos esquemas. Es decir que hasta este punto ya hemos descrito el proceso de maximización de entropía para dos niveles de descripción diferentes y es en este capítulo que nos dedicaremos a la evolución del sistema a través de la evolución de las funciones de distribución (ff.d.) que lo describen. Para ello necesitamos tener un conjunto **cerrado** de ecuaciones de evolución correspondientes a las ff.d. que describen al sistema. En la sección 2 mostraremos que las ff.d. reducidas y en particular las correspondientes a las ff.d. de una y dos partículas deben satisfacer las ecuaciones de la jerarquía de Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon (BBGKY) [2]. Veremos en la sección 3 las ecuaciones cinéticas correspondientes a los formalismos mostrados anteriormente, FME-I y FME-II junto con sus respectivas cerraduras[3]. Y por último, en una cuarta sección compararemos con cerraduras existentes en la literatura, obtenidos por

¹ ésta denominación ya ha sido definida en el capítulo 2.

otros métodos[3].

4.2 La Jerarquía BBGKY.

La f.d. de N -partículas satisface la ecuación de Liouville [2] deducida en el capítulo 2, a saber,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(N)} &= \left\{ \mathbf{H}_N; \rho^{(N)} \right\} \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathbf{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \rho^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \mathbf{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \rho^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \right), \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

donde \mathbf{H}_N es el hamiltoniano del gas denso que representamos como

$$\mathbf{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (4.2.2)$$

con $\phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \phi(r_{ij})$ un potencial suave, simétrico, aditivo por pares y de corto alcance. Esta ecuación de evolución es la que describe el cambio en el tiempo de la f.d. del total de N partículas que conforman al sistema. Sin embargo, la pregunta sería como pasar a un conjunto de ecuaciones que describan la evolución de las funciones de distribución de un número menor de partículas. Para tal efecto es conveniente hacer una integración sobre la ecuación de Liouville y tener en cuenta la definición para las funciones de distribución reducidas definidas en el capítulo anterior, v.gr.,

$$\begin{aligned} f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) &= \int \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-s} = \\ &= \int \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N \cdots \sum_{i < j < \dots < (N-s)}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \cdots \delta(\mathbf{x}_s - \mathbf{x}_{N-s}) \rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N, \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

donde, recordemos que cada coordenada \mathbf{x}_i representa a las coordenadas de posición e ímpetu generalizado de la i -ésima partícula.

Además es necesario tomar en cuenta la normalización de la f.d. de N partículas, es decir $\int \rho^{(N)} d\mathbf{x}^N = 1$. También, las condiciones a la frontera que son:

- En el límite $N \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow \infty$ la densidad de número de partículas $n = \frac{N}{V}$ es constante, el llamado límite *termodinámico*.

- Como el sistema de N partículas, el gas denso, es cerrado entonces en primer lugar las partículas no atraviezan las fronteras y además no existen partículas con ímpetu infinito. Esto restringe los promedios existentes a aquellos que tengan significado físico. Como ejemplo, si existen los promedios $\int f^{(s)} A d\mathbf{r}_1$ y $\int f^{(s)} A d\mathbf{p}_1$ de una función $A(\mathbf{x}_1, t) = A(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ entonces

$$\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \left[f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) A(\mathbf{x}_1, t) \right] d\mathbf{r}_1 = 0 \quad (4.2.4)$$

$$\int \nabla_{\mathbf{p}_1} \left[f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) A(\mathbf{x}_1, t) \right] d\mathbf{p}_1 = 0. \quad (4.2.5)$$

Ya con estas condiciones en mente el resultado de integrar la ecuación de Liouville, es la jerarquía de ecuaciones de Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon para las funciones de distribución reducidas [2,5], que es,

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^s \left(\frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} - \sum_{j=1}^s \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{kj}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} \right) \right] f^{(s)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t) = \sum_{k=1}^s \int \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{k,s+1}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} f^{(s+1)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{s+1}, t) d\mathbf{x}_{s+1}; \quad (4.2.6)$$

En (4.2.6) $f^{(s)}$ es la f.d. de s -partículas. Ahora bien, el conjunto de ecuaciones (4.2.6) no es un sistema cerrado de ecuaciones pues la evolución de la f.d. de s partículas esta acoplada a la f.d. de $s + 1$ partículas. Esta interdependencia entre las ecuaciones de la jerarquía representa una complicación que comunmente es resuelta al hacer algunas aproximaciones.

Para los esquemas que hemos presentado en el capítulo anterior, el FME-I y el FME-II, es suficiente conocer a las dos primeras ff.d., lo cual significa que sólo necesitamos a las ecuaciones de la jerarquía (4.2.6) con $s = 1, 2$.

De tal manera que la ecuación cinética para la f.d. de una partícula se escribe como sigue.

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = -\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)). \quad (4.2.7)$$

el lado derecho (LD) de la ecuación anterior tiene que ver con la interacción entre las partículas y está escrito en términos de una fuerza promedio $\mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) = \mathcal{K}_1$,

$$\mathcal{K}_1 = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12})) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2. \quad (4.2.8)$$

Esta fuerza promedio corresponde a la fuerza sienta una partícula, denotada como 1, debido a la interacción directa con todas las demás que conforman al sistema y es función del ímpetu, de la posición y del tiempo. La interacción se mide en términos del promedio sobre la f.d. fuera de equilibrio para dos partículas del potencial de interacción $\phi(r_{1k})$. Es claro que dicha fuerza promedio es la responsable del acoplamiento entre la primera ecuación de la jerarquía, para $f^{(1)} = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)$, y la segunda ecuación para la f.d. de dos partículas $f^{(2)} = f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$.

Por otra parte, $f^{(2)}$ debe satisfacer la segunda ecuación de la jerarquía, dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{12}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{21}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right). \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

En (4.29) los términos de arrastre (ver lado izquierdo LI) están asociados a ambas partículas. Por otra parte, el término de interacción, en el LD, es una fuerza promedio determinada por la fuerza de interacción entre dos partículas más la fuerza proporcional al gradiente del potencial de intracción *efectivo* entre tres partículas, i.e.

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{12}^{(2)} = f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3. \quad (4.2.10)$$

Es claro que éste corresponde a un potencial efectivo no-local, la no-localidad en el sentido de que el potencial efectivo no desaparece cuando la partícula 1 se encuentre distante de la 2. Aquí por distante se entenderá que se encuentra a una distancia mayor a la del alcance ℓ del potencial de interacción.

Para construir una fuerza promedio local es necesario utilizar la f.d. de tres partículas correspondiente al caso en que una de las partículas, la i -ésima esta distante del par restante, y lo denotaremos como $\lim_{r_{1i} > \ell} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f_{d_i}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)$ con $i = 1, 2$. Tal f.d. está asociada a las siguientes fuerzas promedio:

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(f_{d_2}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) d\mathbf{x}_3 \quad (4.2.11a)$$

y

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(f_{d_1}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) d\mathbf{x}_3. \quad (4.2.11b)$$

Ahora, sumando y restando estas últimas expresiones a la ecuación cinética (4.2.9), es posible definir la fuerza efectiva local sobre pares de partículas como $-\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)}$, a través de la siguiente relación:

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} &= f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \\ &\quad - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(f_{d_2}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

Entonces la segunda ecuación de la jerarquía puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \\ = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right\} & \\ + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t) - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right\}. & \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

En la ec. (4.2.13) la fuerza $\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t)$ es

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} &= f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \\ &\quad - \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(f_{d_1}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) d\mathbf{x}_3, \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

Las fuerzas promedio que hemos obtenido anteriormente, ec. (4.2.8) y ec. (4.2.12) son semejantes a las obtenidas por D.C. Wallace [4]. La diferencia que existe con respecto a nuestra descripción es que Wallace utiliza una hipótesis adicional al construir la fuerza efectiva local entre dos partículas, la *hipótesis de superposición de Kirkwood*, de la cual hablaremos más adelante en la sección 4.4. Es importante hacer notar que en las ecuaciones precedentes, las fuerzas promedios $\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t)$ y $-\nabla_{\mathbf{r}_i} \omega_{ij}^{(2)}$ tienen la ventaja de desvanecerse cuando las partículas se encuentran distantes, respecto al alcance del potencial. Sin embargo las fuerzas $\mathcal{K}_2^{d_2}$ y $\mathcal{K}_1^{d_1}$ siguen contribuyendo aún en ese mismo límite. Más aún hace

falta conocer a la f.d. de tres partículas para que esté cerrado el conjunto de ecuaciones, punto que se discutirá en la siguiente sección.

Cabe hacer notar, que hasta aquí no hemos establecido cuales ff.d. deben ser incluidas en las ecuaciones cinéticas, es decir, que en *general* tenemos las ecuaciones de evolución correspondientes a las funciones de distribución de una y dos partículas (ec. 4.2.7 y ec. 4.2.13), para *ambos esquemas*. Solamente se verían las diferencias al sustituir las funciones de distribución correspondientes al FME-I o al FME-II en los términos de interacción de las ecuaciones cinéticas.

4.3 Las ecuaciones cinéticas para el FME-I y FME-II y su cerradura

De la sección anterior se sabe que las ecuaciones que deben satisfacer las funciones de distribución de una y dos partículas son las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY. Dado que dichas ff.d. han sido expresadas en términos de los multiplicadores de Lagrange asociados a dos esquemas de descripción, v.gr. el FME-I y el FME-II, entonces una forma alternativa de presentar la descripción temporal del sistema es a través de las ecuaciones de evolución para los multiplicadores de Lagrange de cada esquema. Para ello necesitamos sustituir, para cada esquema, las expresiones para las ff.d. de una y dos partículas en las ecuaciones de evolución (4.2.7) y (4.2.13).

Comencemos con las ecuaciones correspondientes al FME-I, para lo cual sustituimos las funciones (3.2.9) y (3.2.10) directamente en las ecuaciones cinéticas (4.2.7) y (4.2.13). De la primera ec. de la jerarquía obtenemos que,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] [\lambda(\mathbf{x}_1, t)] - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] [\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{N-1}(\dot{\mathbf{x}}_1, t)] \\ & - (\nabla_{\mathbf{p}_1} \lambda(\mathbf{x}_1, t)) \cdot \mathcal{K}_1 - (\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot [\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{N-1}(\dot{\mathbf{x}}_1, t)]) \cdot \mathcal{K}_1 + (\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1) = 0. \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

Mientras que de la segunda ecuación de la jerarquía se obtiene una ecuación para la función

$$\begin{aligned} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = & \ln \left[\frac{Z_{N-2}(t)Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] - [\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] \\ & + \left[\sum_{k=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

que es la siguiente,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = & \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} - \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \\ & \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_1} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} - \mathcal{K}_1^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} + \mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} + \mathcal{K}_2 - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \\ & + \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} + \mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_1} \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) \\ & + \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} + \mathcal{K}_2 - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_2} \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right). \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

Se puede proceder de manera análoga para conocer la evolución de los multiplicadores del segundo esquema de descripción (FME-II). Al sustituir las ff.d. del FME-II (ec 3.3.7 y 3.3.8), llegamos a las siguientes expresiones:

de la primera ecuación de la jerarquía, para $f^{(1)}$ se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] [\eta(\mathbf{x}_1, t)] - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] \left[\frac{\beta(\mathbf{r}_1, t)[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} \right] \\ - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \right] [\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{N-1}(\mathbf{x}_1, t)] - (\nabla_{\mathbf{p}_1} \eta(\mathbf{x}_1, t)) \cdot \mathcal{K}_1 \\ - \left(\nabla_{\mathbf{p}_1} \frac{\beta(\mathbf{r}_1, t)[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} \right) \cdot \mathcal{K}_1 - (\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{N-1}(\mathbf{x}_1, t)) \cdot \mathcal{K}_1 + (\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1) = 0 \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

y para la función $\ln g^{(2)}$ que es implícitamente una función de los multiplicadores, a saber,

$$\begin{aligned} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = & \ln \left[\frac{Z_{N-2}^{(i)} Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] - \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \frac{1}{2} (\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_2, t)) \phi(r_{12}) \\ & + \left[\sum_{k=1}^2 [\beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) (\mu^{N-1}(\mathbf{x}_k, t) - \mu^{N-2}(\mathbf{x}_k, t))] \right], \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

se tiene que

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] [\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] = & \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} - \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \\ & \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_1} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \\ + \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} + \mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} + \mathcal{K}_2 - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \\ & + \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)} + \mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_1} \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) \\ & + \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{21}^{(2)} + \mathcal{K}_2 - \mathcal{K}_2^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_2} \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right). \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Adicionalmente para el segundo esquema, FME-II, es necesario satisfacer la ecuación correspondiente a la energía interna, donde la energía interna se define como,

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{r}_{12}|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (4.3.7)$$

Para obtener la ecuación de balance de energía interna utilizamos las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY, ecs. (4.2.7) y (4.2.13). Multiplicamos a la primera ecuación (4.2.7), por la energía cinética de la partícula 1 $\frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m}$, é integramos sobre el ímpetu $d\mathbf{p}_1$; a la ec. para la f.d. de dos partículas (4.2.13) la multiplicamos por $\frac{1}{2}\phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ é integramos sobre $d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2$ y sumándolas obtenemos la ec. de balance de energía interna, i.e.,

$$\frac{\partial}{\partial t} \epsilon(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left[\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) \epsilon(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{J}_q(\mathbf{r}_1, t) \right] + \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}_1, t) : \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) = 0. \quad (4.3.8)$$

En la ec. (4.3.8) $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ es la velocidad hidrodinámica, definida anteriormente (v.ec.3.3.2) y la función $\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}_1, t)$, que aparece en esta ecuación, es el tensor de presiones completo que se define como[5]:

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}_1, t) &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \underline{\mathbf{P}}_k(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \underline{\mathbf{P}}_\phi(\mathbf{r}_1, t) \\ &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\int \frac{[(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1)]}{m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1.\end{aligned}\quad (4.3.9)$$

El primer término en (4.3.9) es una contribución cinética mientras que el segundo es la contribución que proviene de la energía potencial. El flujo que aparece en la ecuación de balance de la energía es $\mathbf{J}_q(\mathbf{r}, t)$, es el flujo de calor y que se define como

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{J}_q(\mathbf{r}_1, t) &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \\ &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]}{m} \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) \\ &\quad + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]}{2m} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \\ &\quad + \int \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2]}{2m} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12})) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{u} \underline{\mathbf{P}}_\phi(\mathbf{r}_1, t))\end{aligned}\quad (4.3.10)$$

donde el primer término es la contribución que representa el transporte de energía cinética y las otras dos corresponden al transporte de energía potencial. Estas son las expresiones más generales para el tensor de presiones y para el flujo de calor, sin embargo se pueden extraer explícitamente la divergencia de las contribuciones a los flujos $\mathbf{J}_q^{(2)}$ y $\underline{\mathbf{P}}_\phi$ respectivamente. Por otra parte, la contribución de interacción para el tensor de presiones puede escribirse como (Ver Apéndice 4A),

$$\underline{\mathbf{P}}_\phi(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{1}{2} \int \int_0^1 \mathbf{s} (\nabla_{\mathbf{s}} \phi(|\mathbf{s}|)) f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha d\mathbf{s} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (4.3.11)$$

y la segunda contribución de transporte de energía potencial para el flujo de calor (Ver Apéndice 4A) como,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = & -\frac{1}{4} \int \int_0^1 \mathbf{s} (\nabla_{\mathbf{s}} \phi(|\mathbf{s}|)) \cdot \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - 2m\mathbf{u}]}{m} \times \\ & \times f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

donde $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ la coordenada de separación relativa entre las partículas situadas en \mathbf{r}_2 y \mathbf{r}_1 respectivamente. Las ecs. (4.3.10)-(4.3.12) son las expresiones más comunes para las contribuciones potenciales de los flujos[5].

Es importante señalar que la fuerza promedio $\mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) = \mathcal{K}_1$, que aparece ecuación de evolución para la f.d. de una partícula (ec. 4.2.7), se combina con los términos del lado izquierdo de la segunda ec. de la jerarquía (ec. 4.2.13) y dan la contribución $\mathbf{J}_{q\phi}^{(2)} + \underline{\mathbf{P}}_{\phi} : \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)$ en la ecuación de balance de energía, mientras que el lado derecho de la ec. (4.2.13) no contribuye a este balance.

Las ecuaciones de balance de la densidad de masa y de ímpetu pueden obtenerse de las ecuaciones para $f^{(1)}$ y $f^{(2)}$. El balance de la densidad de masa se obtiene al multiplicar (4.2.7) por la masa m e integrando sobre $d\mathbf{p}_1$. La ec. de balance para la densidad de ímpetu se obtiene multiplicando la misma ec. (4.2.7) por el ímpetu de la partícula 1, \mathbf{p}_1 e integrando sobre $d\mathbf{p}_1$. Las ecuaciones de balance para la densidad de masa y de ímpetu aparecerán explícitamente en otro capítulo de la tesis que hemos dedicado a una descripción hidrodinámica.

Es importante hacer énfasis en que las ecs. de balance se obtienen de las dos primeras ecuaciones de la jerarquía [2,4,5] y que el lado derecho de la ecuación para $f^{(2)}$, i.e. la ec. (4.2.13), no contribuye en ninguna de estas ecuaciones de balance.

Las ecuaciones de evolución para los multiplicadores de cada esquema, para el FME-I las ecs. (4.3.1) y (4.3.3) y para el FME-II las ecs. (4.3.4) y (4.3.6) y/o las ecuaciones de la jerarquía BBGKY para $f^{(1)}$ y $f^{(2)}$, nos indican que no se tiene un conjunto cerrado de ecuaciones mientras no tengamos una expresión para la f.d. de tres partículas $f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)$ porque aparece en las definiciones de las de las fuerzas promedio $\mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ y $-\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{ij}^{(2)}$ (ecs. 4.2.11 y 4.2.12) en la segunda ecuación de la jerarquía.

Existen en la literatura [6-14], aproximaciones diferentes para escribir una función de distribución reducida $f^{(s+1)}$ en términos de otra función de orden menor $f^{(s)}$, lo cual ha conducido a distintos avances en la teoría cinética. Pero en nuestro caso es posible obtener la expresión para la f.d. de tres partículas en términos de las dos primeras ff.d. $f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)$ y $f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ sin hacer aproximaciones adicionales. Para ello hacemos uso de la f.d. de N partículas que maximiza a nuestra entropía y la sustituimos en la definición de la función

de distribución reducida para tres partículas

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \int \sum_{\substack{l \neq j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_l) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (4.3.13)$$

y obtenemos la expresión deseada (Ver Apéndice 4B), es decir, llegamos a

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (4.3.14)$$

donde $g^{(3)}$ es la f.d. de correlaciones entre tres partículas y se expresa como

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \exp[-\gamma_{12} - \gamma_{23} - \gamma_{31}] Y^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (4.3.15)$$

Esta ecuación tiene una estructura semejante a la probabilidad condicional definida para pares de partículas (3.2.12)². La expresión anterior es válida para el esquema del FME-I. Para el FME-II la cerradura es, (Ver Apéndice 4B)

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \exp[-\psi_{12} - \psi_{23} - \psi_{31}] \exp\left(-\frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2]\phi(r_{12}) - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3]\phi(r_{23}) - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3]\phi(r_{13})\right) Y^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t). \quad (4.3.16)$$

En las expresiones (4.3.15) y (4.3.16) se ha incluido a la función de cavidad de tres partículas $Y^{(3)}$, cuya forma explícita es la que sigue

$$Y^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \left[\frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \right] \left\{ \exp\left(\sum_{k=1}^3 \beta_\phi(\mathbf{r}_k, t) (\mu^{N-1}(\mathbf{x}_k, t) - \mu^{N-3}(\mathbf{x}_k, t))\right) \right\}. \quad (4.3.17)$$

La cerradura, ec. (4.3.15), es válida para el FME-I y para el FME-II, en este último no olvidemos que está escrito en términos de los multiplicadores correspondientes al formalismo. También habrá otras diferencias una vez que se incluyan los potenciales químicos

² los subíndices $k = 1, 2, 3$, indican la dependencia de la función respecto a los vectores \mathbf{x}_k , se incorporarán con el fin de hacer menos engorrosas nuestras expresiones y se supondrá sobrentendida la dependencia temporal a excepción de los casos en que se indique lo contrario

generalizados μ^{N-i} en su forma explícita. Sabremos cual es válida dependiendo del esquema en que nos encontremos.

Es importante hacer énfasis en que para ambos niveles de descripción tenemos la **cerradura** de las ecuaciones de la jerarquía **consistente** con el formalismo de maximización de la funcional de entropía y sin necesidad de alguna hipótesis adicional. Además en caso de interesarnos una ecuación de orden superior a las mostradas aquí, también podríamos obtener la f.d. reducida de la correspondiente cerradura, porque conocemos la f.d. de N partículas en términos de los multiplicadores de Lagrange para los dos esquemas, FME-I y FME-II.

Sin embargo no es la única manera de expresar la cerradura para el FME-I y el FME-II, porque también es posible reescribir a la f.d. de tres partículas en términos de la de dos partículas, es decir,

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)f^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t)} \mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t). \quad (4.3.18)$$

El cálculo de esta forma alternativa para la cerradura puede verse en el Apéndice 4B y muestra que $\mathcal{G}^{(3)}$ es una f.d. que mide las correlaciones entre tres partículas y está dada por

$$\mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \left[\frac{Z_{N-3}(Z_{N-1})^3}{Z_N(Z_{N-2})^3} \right] \left\{ \exp \left(\sum_{i=1}^3 (-\beta_\phi(\mathbf{r}_i, t)\mu^{N-3}(\mathbf{x}_i, t) + 2\beta_\phi(\mathbf{r}_i, t)\mu^{N-2}(\mathbf{x}_i, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t)\mu^{N-1}(\mathbf{x}_i, t)) \right) \right\}. \quad (4.3.19)$$

La relación entre las funciones $\mathcal{G}^{(3)}$ y $g^{(3)}$ está dada por la expresión:

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t)\mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t). \quad (4.3.20)$$

En la expresión (4.3.14) para la cerradura, se tiene la contribución más general de las correlaciones triples, mientras que en la segunda opción, ec. (4.3.18), se hace explícita la contribución de la función de distribución de dos partículas. Las dos expresiones son equivalentes y el paso de una a otra queda de manifiesto en la ec.(4.3.20).

Cabe hacer notar que la forma opcional de escribir nuestra cerradura, ec. (4.3.18), permite la identificación directa de la función $\mathcal{G}^{(3)}$, que en la teoría de líquidos [15] se

utiliza como medida de la estructura del fluido. En efecto, ha sido utilizada mediante simulaciones de Montecarlo [16] para determinar como varía la estructura del líquido como función de la densidad de partículas. Para el caso diluido o para gases moderadamente densos el valor de $\mathcal{G}^{(3)}$ es cercano a la unidad pero conforme se incrementa la densidad, este valor se aleja de la unidad y de una forma no trivial.

También esta cerradura nos permite aclarar más el significado de nuestras fuerzas promedio efectivas que aparecen en las ecuaciones cinéticas, v.gr. \mathcal{K}_i , $\omega_{ij}^{(2)}$ y \mathcal{K}_i^{dk} , porque en vista de que dependen de las funciones de distribución de una, dos y tres partículas ahora tenemos claro que estas fuerzas promedio no sólo dependen de la interacción de las partículas a través del potencial intermolecular, sino también a través de las funciones de correlación de dos y tres partículas. Por ejemplo, si reescribimos el LD de la ecuación cinética para la f.d. de dos partículas ec. 4.2.13, la interacción efectiva entre tres partículas, obtenemos,

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \mathcal{K}_1^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}, t) \right\} = \\ = f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) \times \\ \times g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t) g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4.3.21)$$

En caso de que la configuración del sistema sea tal que una partícula se encuentre alejada del resto, la interacción indirecta con el par de partículas 1 y 2, se verá reflejada enteramente en las funciones de correlación y en efecto los promedios que aparecen miden las contribuciones efectivas del total de partículas que conforman al sistema.

A continuación procedemos a hacer una comparación de nuestra cerradura con otras obtenidas por otros métodos.

4.4 Comparación de nuestra cerradura con otras halladas en la literatura

Podemos empezar por comparar nuestra cerradura con las obtenidas por las llamadas Teorías Cinéticas Variacionales (KVT)[6-9]. La primer diferencia es que no parten de la jerarquía de ecuaciones BBGKY sino de la solución jerárquica obtenida por Lewis en 1961

[17],

$$f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t + \tau) = \sum_{k=0}^{\infty} \int \left(\sum_{j=0}^k \frac{(-1)^{k-j}}{j!(k-j)!} T_{-\tau}^{j+s} f^{(k+s)}(\mathbf{x}^{k+s}, t) \right) d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_{s+k} \quad (4.4.1)$$

donde hay necesidad de definir al operador $T_{-\tau}^{(j+s)}$

$$T_{-\tau}^{(j+s)} f^{(k+s)}(\mathbf{x}^{k+s}, t) = f^{(k+s)}(S_{-\tau}^{(j+s)} \mathbf{x}^{j+s}, S_{-\tau}^{(1)} \mathbf{x}_{j+s+1}, \dots, S_{-\tau}^{(1)} \mathbf{x}_{k+s}, t), \quad (4.4.2)$$

$S_{-\tau}^{(j+s)} = \exp \tau \{ \mathbf{H}_{j+s}, \}$ son los operadores de evolución ú operadores solución y \mathbf{H}_{j+s} es el hamiltoniano correspondiente a un conjunto de $j + s$ partículas, cuyas definiciones y propiedades ya fueron revisadas en el capítulo dos y son transferibles al operador $\mathbf{T}^{(k+s)}$ ³ La llamada Teoría Cinética de dos partículas para esferas duras[6] utiliza la solución con $s = 2$

$$\begin{aligned} f^{(2)}(1, 2, t + \tau) - T_{-\tau}^{(2)} f^{(2)}(1, 2, t) &= \int \left[T_{-\tau}^{(3)} f^{(3)}(\mathbf{x}^3, t) - T_{-\tau}^{(2)} f^{(3)}(\mathbf{x}^3, t) \right] d\mathbf{x}_3 + \\ &+ \int \left[\frac{1}{2} T_{-\tau}^{(4)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) - T_{-\tau}^{(3)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) + \frac{1}{2} T_{-\tau}^{(2)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) \right] d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 + \dots \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Del lado izquierdo se reescriben los operadores para reconocer una contribución de arrastre

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(2)}(1, 2, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(1, 2, t) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)}(1, 2, t), \quad (4.4.4)$$

mientras que del lado derecho están las contribuciones colisionales; en especial el primer término del lado derecho queda como,

$$\int \left[T_{-\tau}^{(3)} T_{+\tau}^{(1)} f^{(3)}(1, 2, 3, t) - f^{(3)}(1, 2, 3, t) \right] d\mathbf{x}_3. \quad (4.4.5)$$

En general, en el lado derecho de la ecuación tienen sentido los integrandos que consideren configuraciones de interacción bien definidas, ésto es,

- en (4.4.5), una partícula 3 que choque con la partícula 1 o 2 en un tiempo τ .

³ Abreviaremos la dependencia de una función $\{ \}$ cualquiera como sigue,

$$\{ \}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, t) = \{ \}(\mathbf{x}^j, t) = \{ \}(\mathbf{x}^j) = \{ \}(1, 2, \dots, j, t) = \{ \}(1, 2, \dots, j) = \{ \}_{1,2,\dots,j}.$$

- el término que involucra cuatro partículas,

$$\int \left[\frac{1}{2} T_{-\tau}^{(4)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) - T_{-\tau}^{(3)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) + \frac{1}{2} T_{-\tau}^{(2)} f^{(4)}(\mathbf{x}^4, t) \right] d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4, \quad (4.4.6)$$

tiene sentido cuando las partículas 3 y 4 chocan con las partículas 1 y 2 en un tiempo τ .

Haciendo una hipótesis en tiempos que suponga la existencia de un tiempo característico τ mucho menor que el tiempo libre medio τ_m y mayor que el tiempo de colisión τ_c , es decir $\tau_c \ll \tau \ll \tau_m$ se puede entender que todas las contribuciones a partir de (4.4.6) desaparecen en el límite de $\tau \rightarrow 0+$. Éste es el caso de un potencial de interacción de esfera dura ó simplemente una coraza repulsiva, si estamos pensando en el caso de un gas denso. Así se obtiene a la ecuación de evolución

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] f^{(2)}(1, 2, t) = \\ = \int \left[T_{-\tau}^{(3)} T_{+\tau}^{(1)} f^{(3)}(1, 2, 3, t) - f^{(3)}(1, 2, 3, t) \right] d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

Dado que el sistema es un gas denso de esferas duras, de radio σ , el espacio de configuraciones accesible al sistema establece una geometría bien definida. Si dos partículas se encuentran separadas una distancia $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| < 2\sigma$ entonces una tercera partícula no puede acercarse más que en un volumen del espacio equivalente a un cono; tal condición debe aparecer y estar contenida en la f.d. de tres partículas. Ésto significa que todavía faltaría hablar acerca de la cerradura de esta relación jerárquica que depende de la f.d. de tres partículas de lo contrario tenemos dos incógnitas $f^{(2)}$ y $f^{(3)}$ y una sólo ecuación. Para ello recordemos, de la sección 3.4, cual es la f.d. de N partículas que maximiza a la funcional de entropía sujeta a la restricción de la f.d. de dos partículas, esto es

$$\rho^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = \theta \exp(-1 - \gamma) \prod_{k \neq l} \exp -[\lambda(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)], \quad (4.4.8)$$

con γ y λ los multiplicadores de Lagrange asociados a la normalización de $\rho^{(N)}$ y a la f.d. de dos partículas respectivamente. La cerradura a nivel de la f.d. de tres partículas no la obtienen de manera semejante a la nuestra, no sustituyen la f.d. de (4.4.8) en la definición de la f.d. reducida (4.3.10), sino que identifican a la f.d. $\rho^{(N)}$ con la f.d. canónica del equilibrio para un potencial de interacción por pares, como una generalización al resultado de la teoría de líquidos del equilibrio[18] y entonces la f.d. de tres partículas se escribe como

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t)} \mathcal{Y}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (4.4.9)$$

donde la función $\mathcal{Y}^{(3)}$ es una funcional de las ff.d. de una y dos partículas equivalente al caso del equilibrio. Esta función puede desarrollarse en cumulantes en la forma siguiente[18],

$$\mathcal{Y}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = 1 + \int f^{(1)}(\mathbf{x}_4, t) h^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_4, t) h^{(2)}(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4, t) + \dots, \quad (4.4.10)$$

donde, las funciones $h^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)$ están relacionadas con las ff.d. de correlaciones como

$$h^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_l, t)} - 1 = g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) - 1. \quad (4.4.11)$$

Este desarrollo no tiene problemas de convergencia para el caso de esferas duras, para otros potenciales sería solamente una aproximación. El caso especial de $\mathcal{Y}^{(3)} = 1$ la ec. (4.4.9) coincide con la llamada aproximación de Kirkwood[10]. La forma general (4.4.9) coincide, en su forma, a la cerradura que nosotros hemos obtenido pero la forma en la que ellos llegan a tal cerradura pasa por alto el hecho de que las correlaciones no son sólo en el espacio físico sino que también en el de los ímpetus. No obstante que llegan a mencionar que esta cerradura es aplicable a otros potenciales intermoleculares aditivos por pares, no muestran como llegar a él sistemáticamente, a diferencia de nosotros que obtenemos formalmente la función de distribución de correlaciones entre tres partículas en términos de nuestros potenciales químicos generalizados y de cocientes de funciones de partición.

Sin embargo no es la única descripción para gases densos que Karkheck *et al* obtienen, también tienen resultados considerando sólo a la ecuación cinética para la f.d. de una partícula que depende de la f.d. de dos partículas. Cabe hacer notar que las cerraduras así obtenidas son a nivel de la primera ecuación de evolución, para $f^{(1)}$, es decir necesitan conocer a la f.d. de dos partículas. Las teorías que parten de esta última ecuación pero cuya cerradura y ecuación cinética difieren un poco son las llamadas Teorías Cinéticas Variacionales. En KVT [6] el sistema que modelan es un gas denso de esferas duras y las restricciones impuestas son la normalización de la f.d. de N partículas y la f.d. de una partícula. De entrada estas restricciones no serían suficientes para describir la energía interna total de un gas denso en el que la contribución potencial es ineludible. Sin embargo las consideraciones de volumen excluido son las que involucran la existencia de una interacción potencial determinado. Tales consideraciones son tomadas en cuenta de manera adicional al formalismo de maximización de entropía como ya hemos mostrado anteriormente(Sección 3.4), obteniendo como resultado que,

$$\rho^{(N)} = \exp(-1 - \gamma) \theta \prod_{k=1}^N \exp -\lambda(\mathbf{x}_k, t), \quad (4.4.12)$$

con γ el multiplicador asociado a la normalización y λ es la función de Lagrange relacionada con la función de distribución de una partícula. Además la función θ es la función de Heaviside, incluida como una información adicional. Dada la analogía que presenta esta función de distribución con la correspondiente f.d. canónica del equilibrio para un gas de esferas duras, suponen entonces válida la generalización de la f.d. de correlaciones $g^{(2)}$ de esferas duras al caso fuera de equilibrio esto es,

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)}. \quad (4.4.13)$$

Más aún en esta cerradura la dependencia en el tiempo de la f.d. de correlaciones $g^{(2)}$ se postula que está dada a través de la densidad de número de partículas, i.e.,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n(\mathbf{r}_1, t)), \quad (4.4.14)$$

En ésta expresión, $n(\mathbf{r}_1, t) = \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$ es la densidad de número de partículas y es conveniente hacer énfasis en que esta f.d. de correlaciones sólo depende de las posiciones. La ecuación cinética así obtenida es la ecuación Revisada de Enskog (RET) [18-23],

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = C_E(f_1^{(1)}, f_2^{(1)}) \quad (4.4.15)$$

el término colisional o de interacción C_E , de la ec. (4.4.15) incluye a la cerradura (4.4.14).

Cuando además del potencial de esfera dura le agregan al potencial una contribución atractiva, una cola atractiva[7], la diferencia en la f.d. de N partículas es que esa cola atractiva aparece como el efecto de un campo externo, es decir es un gas de esferas duras en presencia de un campo externo, que afecta de igual forma a cualquier elemento del gas. Esto no generaliza la cerradura y a la ecuación cinética se le añade un término de fuerza promedio, proporcional a la cola atractiva del potencial, es decir,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \\ = \frac{\partial f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12}^{tail}) n(\mathbf{r}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | n(t)) d\mathbf{r}_2 + C_E(f_1^{(1)}, f_2^{(1)}) \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

En el límite de Kâc $\phi_{12}^{tail} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \gamma^3 V(\gamma r_{12})$, la ec. (4.4.16) se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \frac{\partial f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} V(r_{12})) n(\mathbf{r}_2, t) + C_E(f_1^{(1)}, f_2^{(1)}). \quad (4.4.17)$$

C_E es el término colisional o de interacción de RET.

El caso de un potencial de interacción de pozo cuadrado[8,9] puede ser comparado con el FME-II porque la cerradura que obtienen para su ecuación cinética sí es a través del formalismo de maximización de entropía y en donde las restricciones impuestas son la normalización de la f.d. de N partículas, la f.d. de una partícula y ahora la densidad de energía potencial que involucra necesariamente a la f.d. de dos partículas y por lo tanto ya involucra más características de un gas denso. Sin embargo la cerradura así obtenida sólo contempla correlaciones en las posiciones,

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (4.4.18)$$

y la dependencia temporal de la f.d. de correlaciones está dada a través de la densidad de número de partículas y de la función de Lagrange asociada a la densidad de energía potencial. En nuestro caso en el FME-II la f.d. de correlaciones no sólo presenta correlaciones en posición sino también en los ímpetus por la restricción sobre la f.d. de dos partículas. Además el multiplicador que nos indica su dependencia con el tiempo es el asociado a la densidad de energía interna total, que en el límite del equilibrio coincide con el inverso del factor de Boltzmann $(k_B T)^{-1}$, donde T es la temperatura de equilibrio del sistema y presenta una dependencia en tiempo a través del multiplicador asociado a la f.d. de dos partículas. Sin embargo vuelven a suponer válido el desarrollo de Mayer de la f.d. de correlaciones, en analogía con el caso de un fluido inhomogéneo en equilibrio. En cuanto a las ecuaciones de evolución, KVT-III, necesita a la ecuación cinética para la f.d. de una partícula y una ecuación de balance para la densidad de energía potencial. Ambas solo incluyen a las ff.d. de una y dos partículas. En nuestro caso, el FME-II, necesita las dos primeras ecuaciones de la jerarquía y adicionalmente la densidad de energía interna que debe satisfacer una ecuación de balance, que involucra a las ff.d. de una y dos partículas. El potencial de pozo cuadrado lo incluyen explícitamente en la ecuación cinética y obtienen como términos de interacción cuatro términos porque modelan cuatro formas de colisiones tipo esfera dura (dos para cada extremo del pozo cuadrado y diferenciando las colisiones de entrada y de salida en los límites del pozo cuadrado). Por lo tanto su ecuación es tipo Enskog [18-23] con cuatro contribuciones de interacción,

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \int \sum_{k=1}^4 \mathbf{T}_{12}^k f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (4.4.19)$$

en la ec. (4.4.19) $\sum_{k=1}^4 \mathbf{T}_{12}^k$ representa la suma de operadores de colisiones binarias[9], uno por cada tipo de colisión y éste operador depende del multiplicador asociado a la densidad

de energía potencial a través de la cerradura, ec.(4.4.18). También se incluye la cerradura (4.4.18) en la ecuación de balance de densidad de la energía potencial.

Es importante señalar que el hacer aproximaciones respecto a escalas temporales se justifica solamente si las interacciones que sufren las componentes del sistema son instantáneas. Para estos casos debe existir un tiempo característico τ que satisfaga la relación $\tau_c \ll \tau \ll \tau_m$ con τ_c el tiempo de colisión y τ_m el tiempo libre medio, la cual se cumple en casos particulares, como el caso diluido o el de un gas denso de esferas duras. Pero para un gas denso en general esto no es siempre cierto, como lo ha demostrado Leegwater [24], para el caso del potencial de Lennard-Jones. En general para potenciales suaves con contribución atractiva, la escala de tiempos no es válida y necesitamos ir más allá, lo que reafirma la generalidad de nuestros resultados.

También podemos hacer una comparación con otras cerraduras que no parten de un principio variacional pero que sí parten de las ecuaciones de la jerarquía BBGKY. En la literatura se encuentran las de Klimontovich [11], Bogoliubov [12], Boerker y Dufty [13], Snider *et al* [14], las cuales hacen suposiciones sobre las funciones de distribución de correlaciones [11,12] y/o hipótesis en tiempos directamente sobre las ecuaciones y soluciones generales de la Jerarquía [13,14].

A continuación se compara nuestra cerradura (FME-I) con las arriba mencionadas, haciendo notar que para ello usaremos hipótesis **adicionales** hechas directamente sobre la segunda ecuación de la jerarquía, a saber,

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ & \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right\} \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right\} \end{aligned} \quad (4.4.20)$$

y sobre la cerradura para la función de distribución de tres partículas.

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \mathcal{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \quad (4.4.21)$$

Empecemos con la *hipótesis de colisiones binarias de Klimontovich*, para la cual tres partículas no pueden estar interactuando al mismo tiempo y ello nos conduce a que la función de distribución de correlaciones triples sólo puede contener correlaciones por pares

y entonces se reduce la expresión (4.4.21), de forma que

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t). \quad (4.4.22)$$

Esto implica que nuestra función $\mathcal{G}^{(3)}$ satisface la condición,

$$\mathcal{G}_{123}^{(3)} = \mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = 1. \quad (4.4.23)$$

que, hasta aquí, coincide exactamente con la *Hipótesis de Superposición de Kirkwood*[10]. Sin embargo, para comparar con cualquiera de las aproximaciones de Klimontovich (*colisiones binarias, correlaciones binarias y acoplamiento débil*) es necesario incluir hipótesis adicionales así como la definición de correlación binaria³, g_K utilizada por él,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) = g_{ij}^{(2)} = 1 + \frac{g_K(i, j)}{f_i^{(1)} f_j^{(1)}} = 1 + \frac{g_K(i, j)}{f^{(1)}(i) f^{(1)}(j)} \quad (4.4.24)$$

en donde la dependencia en posición y en ímpetu de las funciones de distribución se incluye con los subíndices i y j y en los paréntesis (i, j) y aunque omitamos explícitamente la dependencia temporal siempre estará presente, a menos que indiquemos lo contrario.

Para mostrar explícitamente las contribuciones de configuraciones con colisiones triples en la ec. (4.4.22) a continuación mostramos la f.d. de correlaciones triples y su reducción con la aproximación de colisiones binarias. Si sustituímos las correlaciones de Klimontovich, ec. (4.3.24), en la ec. (4.4.22) obtenemos,

$$g_{123}^{(3)} = 1 + \frac{g_K(1, 2)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2)} + \frac{g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 2, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)}, \quad (4.4.25)$$

donde el último sumando representa a

$$g_K(1, 2, 3) = \frac{1}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} \left[\frac{g_K(1, 2) g_K(2, 3) g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(2, 3) g_K(1, 3)}{f^{(1)}(3)} \right. \\ \left. + \frac{g_K(1, 2) g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1)} + \frac{g_K(1, 2) g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2)} \right], \quad (4.4.26)$$

que incluye términos de colisiones triples como

³ incluiremos el subíndice K para diferenciar las f.d. de correlaciones de Klimontovich

$$\frac{g_K(1,2)g_K(2,3)g_K(3,1)}{f^{(1)}(1)f^{(1)}(2)f^{(1)}(3)}, \quad (4.4.27)$$

é interacciones cíclicas del tipo

$$\frac{g_K(1,3)g_K(3,2)}{f^{(1)}(1)f^{(1)}(2)}, \quad (4.4.28)$$

que no son admisibles en la aproximación de colisiones binarias. Asimismo se desprecia el producto de operadores

$$(\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{k,3}) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{p}_k} \left[\frac{g_K(l,3)}{f_l^{(1)} f_3^{(1)}} \right] \right), \quad (4.4.29)$$

cuando $k \neq l$, ésto significa despreciar la probabilidad de que un par de partículas estén correlacionadas cuando una de ellas presenta una interacción directa con una tercera partícula, que sería equivalente a tener una configuración en que tres partículas se encuentren próximas entre sí. Esta aproximación tiene implicaciones sobre la segunda ecuación de la jerarquía BBGKY, puesto que la fuerza efectiva local se ve sustituida por el efecto de dos tipos fuerzas promedio entre pares de partículas $\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t)$ que es la fuerza promedio que aparece en la primera ecuación de la jerarquía definida como

$$\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ik})) f^{(1)}(k) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k, t) d\mathbf{x}_k, \quad (4.4.30)$$

así como unas nuevas fuerzas promedio denotadas como $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t)$

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t) = - \int \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{i3}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3, \quad (4.4.31)$$

que miden la fuerza de interacción de la i -ésima partícula debido a que existe alguna tercera partícula cualquiera. La ecuación cinética correspondiente queda como (ver Apéndice 4C)

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] f_{12}^{(2)} = \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ [\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\} \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ [\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\}. \end{aligned} \quad (4.4.32)$$

A diferencia de la aproximación anterior *la aproximación de correlaciones binarias de Klimontovich sí* toma en cuenta los términos de la ecuación (4.4.25) y entonces la segunda ecuación de la jerarquía bajo esta aproximación tiene términos de interacción adicionales, i.e.(ver Apéndice 4D)

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] f_{12}^{(2)} = \\
& \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot [2\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(1) \\
& + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot [2\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t)] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(1)}(2),
\end{aligned} \tag{4.4.33}$$

los dos últimos términos encierran la interacción entre un par de partículas dadas, en este caso la uno y la dos con el medio que las rodea.

Una tercera aproximación de Klimontovich es la *condición de acoplamiento débil* que restringe la acción del operador $\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}$ sobre la f.d. de dos partículas a una acción sobre el producto de las ff.d. individuales $f_1^{(1)} f_2^{(1)}$ es decir que ante este operador la f.d. de correlaciones es la unidad.

Esta condición junto con la aproximación de correlaciones binarias da lugar a la *aproximación de polarización* y conduce a la siguiente ecuación para la f.d. de dos partículas (ver Apéndice 4E)

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f_{12}^{(2)} = \\
& = \{2\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}\} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \{2\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}\} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) g^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) g^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2).
\end{aligned} \tag{4.4.34}$$

En esta expresión el tercero y cuarto término son llamados términos de polarización y son importantes cuando la contribución principal en la dinámica del sistema es el medio que envuelve a cada partícula. Esta aproximación ha sido utilizada para el caso de plasmas [11] pero sigue siendo menos sistemática y menos general que nuestra cerradura.

Hasta aquí hemos mostrado como llegar a algunas de las cerraduras existentes en la literatura cuando las aproximaciones se hacen directamente sobre las funciones de distribución de correlaciones. Sin embargo, si queremos mostrar como llegar a una ecuación generalizada de Boltzmann a partir de nuestra ecuación cinética es necesario hacer uso

de hipótesis adicionales en los tiempos característicos. Para ello primero veremos la comparación con las demás cerraduras mencionadas al principio de esta sección. Estamos pensando específicamente en la aproximación de Boerker y Dufty [13], y en la aproximación de Snider *et al*[14] ya que con ambas se puede obtener una cerradura para las ecuaciones de la jerarquía a nivel de la segunda ecuación y en base a utilizar las soluciones más generales de las ecuaciones de evolución.

La primera ecuación de la jerarquía dada al principio de este capítulo ec. (4.2.7), es una ecuación integro-diferencial cuya solución formal es la solución más general para la f.d. de una partícula, a saber,

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \exp\left(-\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1}(t - t_0)\right) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t_0) + \int_{t_0}^t \left[\exp\left(-\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1}(t - t')\right) \right] \left[\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12}) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t')) d\mathbf{x}_2 \right] dt', \quad (4.4.35)$$

mientras que la segunda ecuación, para $f^{(2)}$ se escribe como

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \exp\left\{\left(-\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}\right)(t - t_0)\right\} \times f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t_0) + \int_{t_0}^t \left[\exp\left\{\left(-\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}\right)(t - t')\right\} \right] \times \left[\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13}) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t')) d\mathbf{x}_3 \right] dt' + \int_{t_0}^t \left[\exp\left\{\left(-\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}\right)(t - t')\right\} \right] \times \left[\int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{23}) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t')) d\mathbf{x}_3 \right] dt', \quad (4.4.36)$$

Sólo con el propósito de hacer menos extensas nuestras expresiones incluiremos las siguientes definiciones de operadores simples,

$$\mathbf{L}_k = \frac{\mathbf{P}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k}, \quad (4.4.37a)$$

$$\Theta_{kl} = \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{kl} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k}, \quad (4.4.37b)$$

y compuestos,

$$\mathbf{L}_{kl} = \mathbf{L}_k + \mathbf{L}_l + \Theta_{kl} + \Theta_{lk}, \quad (4.4.37c)$$

$$\mathbf{K}_{kl} = \mathbf{L}_k + \mathbf{L}_l. \quad (4.4.37d)$$

Además sustituyendo la ec. (4.4.36) en la ec. (4.2.7) entonces reducimos las dos primeras ecuaciones de la jerarquía en una sólo, tenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \int \Theta_{12} \exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t_0)) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t_0) d\mathbf{x}_2 \\ + \int \int \int_{t_0}^t \Theta_{12} [\exp(\mathbf{L}_{12}(t - t'))] &[\Theta_{13} + \Theta_{23}] f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t') dt' d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (4.4.38)$$

Las ecuaciones anteriores son totalmente exactas y cerradas si se sustituye $f^{(3)}$ por nuestra condición de cerradura y sería una forma alternativa de escribir la evolución del sistema. Sin embargo para comparar con Boerker y Dufty, se deben hacer aproximaciones adicionales en los tiempos, tenemos que suponer que al inicio todas las partículas se encuentran descorrelacionadas, por lo que,

$$f_{12}^{(2)}(t_0) = f_1^{(1)}(t_0) f_3^{(1)}(t_0) \quad (4.4.39)$$

y se tiene una reducción de la ecuación general integro-diferencial, ec. (4.4.39), como sigue,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \int \Theta_{12} \exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t_0)) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t_0) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t_0) d\mathbf{x}_2 \\ + \int \int \int_{t_0}^t \Theta_{12} [\exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t'))] &[\Theta_{13} + \Theta_{23}] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t') \times \\ f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t') f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t') g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t') & dt' d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (4.4.40)$$

La hipótesis del desacoplamiento total entre las partículas al inicio es bastante fuerte y no es válido para cualquier sistema. Un punto a nuestro favor es que no requerimos de conocer las funciones de distribución reducidas de orden mayor que 3 [3], porque tenemos una cerradura consistente con el proceso de maximización de la entropía. En el caso de Boerker y Dufty no es así pues tienen una jerarquía de soluciones de las ff.d. sin cerradura. A continuación mostramos como proceden a cortar la jerarquía en algún punto.

A partir de la expresión (4.4.40), se define un superoperador de evolución temporal $\mathbf{T}_{12}(t - t')$ como

$$\mathbf{T}_{12}(t - t') = \Theta_{12} \exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t')) \exp(\mathbf{K}_{12}(t - t')), \quad (4.4.41)$$

Cuando el intervalo de observación $(t - t')$ es muy grande comparado con el tiempo de colisión (o interacción), entonces se supone que el superoperador es prácticamente constante, aproximación conocida como la *aproximación de corrimiento temporal*,

$$\mathbf{T}_{12}(t - t') = \Theta_{12} \exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t')) \exp(\mathbf{K}_{12}(t - t')) \xrightarrow{t - t' \rightarrow \infty} \mathbf{T}_{12}^*. \quad (4.4.42)$$

En este límite las partículas se encuentran prácticamente descorrelacionadas y el operador T_{12}^* no depende del tiempo. Ahora bien, en la ecuación (4.4.40) existe otro operador del tipo, $\Theta_{k3} f^{(3)}(1, 2, 3)$, $k = 1, 2$, que es un producto de interacciones directas por correlaciones triples. Tal operador tiene sentido cuando k realmente interactúa con la partícula 3, y en la aproximación de Boerker y Dufty toma el siguiente valor $\Theta_{k3} f^{(3)}(1, 2, 3) = \Theta_{k3} f^{(2)}(k, 3) f^{(1)}(l)$ para $l \neq k$. Esta última aproximación sería equivalente a decir que $\Theta_{k3} g^{(3)}(k, l, 3) \rightarrow \Theta_{k3} g^{(2)}(k, 3)$ y la ecuación cinética queda como,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = & \int \Theta_{12} \exp(-\mathbf{L}_{12}(t - t_0)) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t_0) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t_0) d\mathbf{x}_2 \\ & + \int \int \int_{t_0}^t \mathbf{T}_{12}(t - t') [\exp(-\mathbf{K}_{12}(t - t'))] \left[\Theta_{13} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t') f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t') \right. \\ & \left. + \Theta_{23} f^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t') f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t') \right] dt' d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (4.4.43)$$

Con estas simplificaciones resulta fácil identificar en los últimos términos las contribuciones al superoperador de evolución temporal y si adicionalmente aplicamos la *aproximación de Corrimiento Temporal* (v.ec.4.4.39), tenemos la aproximación de Boerker y Dufty completa y se obtiene la ecuación cinética del caso diluido, a saber

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \int \mathbf{T}_{12} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2. \quad (4.4.44)$$

Para obtener una ecuación generalizada de Boltzmann es conveniente comparar con Snider[14]. Snider busca la generalización de la ec. de Boltzmann a partir de una sustitución iterativa de las ecuaciones de la jerarquía BBGKY, dado que tenemos una cerradura para las dos primeras ecuaciones de la jerarquía sólo utilizaremos éstas dos ecuaciones. Utilizaremos la condición de descorrelacionamiento inicial de las partículas, como en la ecuación (4.4.39) y además utilizaremos la definición del superoperador de evolución temporal para hacer menos engorrosa nuestra representación, sin hacer uso del límite de corrimiento temporal como Snider. De esta manera obtenemos que,

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \int \mathbf{T}_{12}(t - t_0) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 \\
& + \int \int_{t_0}^t \mathbf{T}_{12}(t - t') [\exp(-\mathbf{K}_{12}(t - t'))] \left\{ \int \Theta_{13} f_{13}^{(2)} g_{23}^{(2)} g_{123}^{(3)} d\mathbf{x}_3 \right\} f_2^{(1)} g_{12}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_2 \\
& + \int \int_{t_0}^t \mathbf{T}_{12}(t - t') [\exp(-\mathbf{K}_{12}(t - t'))] \left\{ \int \Theta_{23} f_{23}^{(2)} g_{13}^{(2)} g_{123}^{(3)} d\mathbf{x}_3 \right\} f_1^{(1)} g_{12}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_2 \\
& - \int \mathbf{T}_{12}(t - t_0) \left\{ \int \int_{t_0}^t [\exp(-\mathbf{L}_2(t - t'))] \Theta_{23} f_{23}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_3 \right\} f_1^{(1)} d\mathbf{x}_2 \\
& - \int \mathbf{T}_{12}(t - t_0) \left\{ \int \int_{t_0}^t [\exp(-\mathbf{L}_1(t - t'))] \Theta_{13} f_{13}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_3 \right\} f_2^{(1)} d\mathbf{x}_2 \\
& + \int \mathbf{T}_{12}(t - t_0) \left\{ \left[\int \int_{t_0}^t [\exp(-\mathbf{L}_1(t - t'))] \Theta_{13} f_{13}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_3 \right] \times \right. \\
& \left. \left[\int \int_{t_0}^t [\exp(-\mathbf{L}_2(t - t'))] \Theta_{23} f_{23}^{(2)} dt' d\mathbf{x}_3 \right] \right\} d\mathbf{x}_2 \tag{4.4.45}
\end{aligned}$$

En la ec. (4.4.45), después del primer término del LI están las correcciones a la ecuación de Boltzmann que obtenemos con nuestra descripción. Cabe hacer notar que esta generalización de la ec. de Boltzmann es válida sólo cuando las condiciones iniciales del sistema corresponden a que las partículas se encuentren descorrelacionadas al tiempo inicial. Podemos concluir que en esta parte hemos comparado nuestros resultados principalmente con cerraduras a nivel de la segunda ecuación de la jerarquía BBGKY, es decir a nivel de la función de distribución de tres partículas y esto se refleja en hacer aproximaciones de correlaciones binarias a través de las ff.d. mismas o de la aplicación de los operadores de evolución que aparecen en las últimas comparaciones. Respecto a la comparación o mención de las cerraduras de las llamadas teorías cinéticas variacionales, se incorporaron porque modelan el caso de un gas denso pero de esferas duras.

North-Holland (1979)

- [13] D.B.Boerker y J.W. Dufty, “Degenerated quantum gases in the binary collision approximation”, *Ann. Phys.* **119**, (1979) 43.
- [14] R.F.Snider, W.J. Mullin y F.Laloë, “Analysis of certain binary collision approximation closures of the BBGKY hierarchy”, *Physica A* **218**, (1995) 155.
- [15] E.A. Müller y K.E.Gubbins, “Triplet correlation functions for hard-sphere systems” *Mol.Phys.* **80** (1993) 91.
- [16] B. Bildstein y G. Kahl, “Triplet correlation functions for hard-spheres: computer simulation results”, *J.Chem.Phys.* **100** (1994) 5882, “Triplet structure of simple liquids” *Phys.Rev.E* **52** (1995) 2668.
- [17] R.M. Lewis, “Solutions of the equations of statistical mechanics”, *J. Math. Phys.* **2**, (1961) 222.
- [18] G.Stell, “Cluster expansions for classical systems in equilibrium” en: *The equilibrium theory of classical fluids*, Eds. H.L.Frisch y J.L.Lebowitz, Benjamin Inc. N.Y. (1964)
- [19] H. van Beijeren, M.H. Ernst, “The modified Enskog equation”, *Physica* **68**, 437(1973).
- [20] J.R. Dorfman, en “*Perspectives in statistical physics*, ed. H.J. Raveché, North Holland (1981).
- [21] J.R. Dorfman, “Advances and challenges in the kinetic theory of gases”, *Physica* **106A**, (1981) 77.
- [22] E.D.G. Cohen, “Kinetic theory of non-equilibrium fluids”, *Physica* **118A**, (1983) 17.
- [23] E.G.D. Cohen, “Kinetic theory: understanding nature through collisions”, *Am. J. Phys.* **61**, (1993) 524.
- [24] J.A. Leegwater, “*Kinetic theory of dense fluids*”, PhD thesis, Utrecht (1991).
- [25] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco, “Maximum entropy formalism for a dense gas”, *Physica A* **237** (1997) 150.



4.5 Conclusiones

El objetivo principal de este capítulo fué exponer la evolución correspondiente a los formalismos FME-I y FME-II [3]. Los formalismos fueron expuestos en el capítulo II [25]. Hemos mostrado la obtención sistemática de la cerradura para el conjunto de ecuaciones BBGKY. Cabe hacer notar que si no tuvieramos la cerradura correspondiente al primer par de ecuaciones de la jerarquía, no se podría uno abstener de incorporar el conjunto completo de las ecuaciones en la descripción por ser un conjunto de ecuaciones acopladas. Pero el formalismo de Maximización de entropía nos ha proporcionado la cerradura, lo cual garantiza que tenemos una **descripción completa** de un gas denso.

Tenemos garantizado las ecuaciones de balance para la densidad de masa, ímpetu y densidad de energía interna puesto que podemos obtenerlas a partir de las ecuaciones de evolución para las ff.d. de una y dos partículas. En éste capítulo se mostró explícitamente la ec. de balance de energía interna, las demás ecs. de balance aparecerán explícitamente en el sexto capítulo.

Se ha mostrado también la comparación con otras cerraduras y como a partir de nuestra cerradura se puede llegar a ellas con las hipótesis correctas. Estas cerraduras en general se refieren a aproximaciones de colisiones y de correlaciones binarias, aplicables a sistemas muy específicos con potenciales de interacción no-suaves.

La solución de las ecuaciones es una perspectiva a futuro pero un primer paso para lograr esta solución se dará en el capítulo siguiente a través de los límites del equilibrio de los multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Referencias.

- [1] R.M. Lewis, "A unifying principle in statistical mechanics", J. Math. Phys. **8**, (1967) 1448.
- [2] W.T. Grandy, Jr. "*Foundations of statistical mechanics, Vol II Nonequilibrium Phenomena*", Reidel (1988); J.H.Ferziger y H.G.Kaper, "*Mathematical theory of transport processes in gases*", North Holland, Amsterdam, (1972).
- [3] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco, "The closure hypothesis in maximum entropy formalism", Physica A **234** (1997) 830.
- [4] D.C. Wallace, "Nonequilibrium statistical mechanics of a dense gas", Phys. Rev.A **35**, (1987) 4334.
- [5] H.J. Kreuzer, "*Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations*", Clarendon (1981).
- [6] J. Karkheck y G. Stell, "Maximization of entropy, kinetic equations, and irreversible thermodynamics", Phys. Rev. A **25**, (1982) 3302, entre otros trabajos.
- [7] J. Karkheck y G.Stell, "Kinetic mean-field theories" J. Chem. Phys. **75**, (1981) 1475.
- [8] G. Stell, J. Karkheck y H.van Beijeren,"Kinetic mean-field theories: results of energy constraint in maximizing entropy" J. Chem. Phys. **79**, (1983) 3166.
- [9] H. van Beijeren, en "*Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*", ed. H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357. Y las referencias mencionadas ahí.
- [10] J.G. Kirkwood, "The statistical mechanical theory of transport processes I. General theory", J.Chem.Phys. **14**,(1946) 180; "IV. The equations of hydrodynamics", **18**,(1946) 817.
- [11] Y.L. Klimontovich, "*Kinetic Theory of Nonideal Gases and Nonideal Plasmas*", Pergamon Press (1982).
- [12] N.N. Bogoliubov, "*Studies in Statistical Mechanics I*", ed.J. de Boer y G.E. Uhlenbeck,

CAPITULO 5

Límites del equilibrio para el FME-I y FME-II.

Resumen. Mostramos la consistencia de los esquemas de descripción presentados en los capítulos anteriores (el FME-I y el FME-II) con la Teoría de Líquidos del equilibrio. Hallamos el valor de los multiplicadores de Lagrange cuando el sistema se encuentra en el estado de equilibrio.

5.1 Introducción.

Como se mencionó anteriormente, un primer paso en la búsqueda de la solución de las ecuaciones cinéticas que describen a un gas denso es hallar el valor de los multiplicadores indeterminados de Lagrange en el equilibrio. Por cada conjunto de restricciones utilizadas en el proceso de maximización de la entropía, tendremos un conjunto de valores que caractericen al sistema en el estado de equilibrio.

En la teoría de líquidos del equilibrio la función de partición y las integrales configuracionales juegan un papel relevante en la conexión entre la mecánica estadística del equilibrio y la termodinámica. Sin embargo para algunas cantidades mecánicas y térmicas del sistema también es necesario conocer a las funciones de distribución para una y dos partículas. Adicionalmente, conviene hacer una comparación de las funciones generalizadas que hemos hallado en nuestra descripción fuera del equilibrio con respecto a las definidas en el equilibrio con elementos de la teoría de líquidos y de la termodinámica.

En la siguiente sección discutimos cual es la forma de los multiplicadores de Lagrange para el FME-I. En la sección 4 hacemos un análisis similar para el FME-II. En las secciones 3 y 5 reservamos un espacio para mostrar las ecuaciones cinéticas en este mismo límite.

5.2 Límites del equilibrio para el FME-I.

Cuando el sistema ha llegado al estado de equilibrio, las variables de estado y en general las funciones que lo caracterizan, ya no dependen del tiempo. La función de distribución (f.d.) de una partícula se convierte en la f.d. maxwelliana [1]

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\mathbf{x}_i) &= f^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) \\ &= \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T^{eq}} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}} \right], \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

donde $\frac{\rho^{eq}}{m}$ representa a la densidad de número

$$n^{eq} = \frac{\rho}{m} = \int f^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) d\mathbf{p}_i, \quad (5.2.2)$$

con ρ^{eq} la densidad de masa, m la masa y T^{eq} es la temperatura para el sistema en el estado de equilibrio. Esta condición nos permite comparar término a término la ec. (5.2.1) con la f.d. de una partícula, ec.(3.2.9), i.e.,

$$\begin{aligned} \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T^{eq}} \right)^{-3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}} \right] &= \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \exp \left[-\left\langle \sum_{j=2}^N \gamma_{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-1} \right] \times \\ &\times \exp [-\lambda_{eq}(\mathbf{x}_1)] \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

De la expresión (5.2.3) identificamos al multiplicador $\lambda^{eq}(\mathbf{x}_i)$ como

$$\begin{aligned} \lambda^{eq}(\mathbf{x}_i) &= \lambda^{eq}(|\mathbf{p}_i|) \\ &= \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}}, \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

y los términos restantes en la ec. (5.2.3) satisfacen la siguiente igualdad

$$\left[\frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \right] \exp \left(-\left\langle \sum_{j=2}^N \gamma^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-1}^{eq} \right) = \frac{\rho^{eq}}{m} (2\pi m k_B T^{eq})^{-3/2}. \quad (5.2.5)$$

Podemos igualar la ec. (5.2.5) a una constante, porque sabemos que en el equilibrio los factores de normalización de la f.d. maxwelliana son constantes.

Por otra parte, el factor de normalización para la función de distribución de N partículas que maximiza a nuestra funcional de entropía en el esquema del FME-I es ahora la función de partición del equilibrio Z_N^{eq} . Entonces la función Z_{N-i} en el equilibrio es la función de partición del equilibrio, correspondiente a un ensamble de $N - i$ partículas. Está relacionada con la integral configuracional del sistema, Q_{N-i} [2], es decir

$$Z_{N-i}^{eq} = \left(\frac{2\pi m k_B T_{eq}}{h^2} \right)^{\frac{3(N-i)}{2}} Q_{N-i}^{eq}. \quad (5.2.6)$$

La ecuación (5.2.6) permite continuar con la identificación de los multiplicadores en el estado de equilibrio, para lo cual sustituimos la expresión (5.2.6) con $i = 0$ y con $i = 1$ en el cociente $\frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}}$. Así obtenemos la siguiente expresión (ver Apéndice 5A)

$$\frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} = \frac{N Q_{N-1}^{eq}}{Q_N^{eq}} \frac{1}{(2\pi m k_B T_{eq})^{3/2}}, \quad (5.2.7)$$

de tal forma que el promedio que permanece como incógnita en la f.d. de una partícula puede reconocerse al sustituir el cociente anterior (5.2.7) en (5.2.5). Esto permite conocer el promedio de las interacciones del sistema sobre alguna de las partículas en el estado de equilibrio, por ejemplo sobre la partícula con coordenadas \mathbf{x}_1 . En efecto,

$$\exp \left(- \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-1}^{eq} \right) = \frac{1}{V} \frac{Q_N^{eq}}{Q_{N-1}^{eq}}. \quad (5.2.8)$$

Si además hacemos uso de la relación entre las integrales configuracionales y los potenciales químicos de exceso [3], el promedio en cuestión queda expresado como

$$\begin{aligned} \beta_{\phi}^{eq}(\mathbf{r}_k) \mu_{eq}^{N-1}(\mathbf{x}_k) &= \left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \gamma^{eq}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-1}^{eq} \\ &= \frac{1}{V} \frac{Q_N^{eq}}{Q_{N-1}^{eq}} = \frac{1}{k_B T_{eq}} \mu_N^{eq}. \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

La ec. (5.2.9) muestra claramente que la función definida como β_{ϕ} , en el estado de equilibrio coincide con el factor de Boltzmann $\frac{1}{k_B T_{eq}}$.

Para un ensamble de $N - 2$ y $N - 3$ partículas los potenciales químicos están dados en términos de los multiplicadores de Lagrange γ_{ki}^{eq} , asociados a la f.d. de dos partículas

(los subíndices se refieren al par de partículas involucradas y son equivalentes a la notación utilizada en capítulos anteriores, en donde la dependencia puede escribirse opcionalmente como $\gamma^{eq}(k, l)$,

$$\frac{1}{k_B T^{eq}} \mu_{N-1}^{eq} = \left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N-1} \gamma^{eq}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-2}^{eq}, \quad (5.2.10)$$

y

$$\frac{1}{k_B T^{eq}} \mu_{N-2}^{eq} = \left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N-2} \gamma^{eq}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right\rangle_{N-3}^{eq}, \quad (5.2.11)$$

respectivamente. Pero si recordamos la forma para la f.d. de una partícula sabemos de antemano que tales potenciales son independientes de la partícula que escogamos de referencia, es decir, son constantes. Para constatar lo anterior basta recurrir a la ecuación (5.2.5).

Vale la pena hacer notar que estas definiciones para los potenciales químicos, como se mencionó en el segundo capítulo, son consistentes con las definiciones utilizadas en la teoría de potenciales químicos de B.Widom [4] o de K.S. Shing y K.E. Gubbins [5].

Aún no hemos establecido el límite en el estado de equilibrio de la f.d. de correlaciones, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ pero a partir de los resultados de la teoría de líquidos [6] sabemos que en este caso sólo subsisten las correlaciones espaciales, ésto es

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z_{N-2}^{eq} Z_N^{eq}}{(Z_{N-1}^{eq})^2} \exp[-\gamma^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \times \\ \times \exp \left[\sum_{k=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \gamma^{eq}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \right\rangle_{N-1}^{eq} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma^{eq}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \right\rangle_{N-2}^{eq} \right) \right]. \quad (5.2.12)$$

La ec. (5.2.12) no es la única expresión para la f.d. de correlaciones porque sustituyendo la ec.(5.2.6), con $i = 0, 1$ y 2 , se simplifica aun más la expresión anterior. En efecto,

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \left[\exp[-\gamma^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \right]. \quad (5.2.13)$$

De manera análoga podemos escribir la f.d. de correlaciones triples en el mismo límite y ver a que se reduce, ésto es, sabiendo que $g_{eq}^{(3)}$ representa el valor de la f.d. de correlaciones entre tres partículas en equilibrio (para el FME-I)

$$g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \exp[-\gamma_{12}^{eq} - \gamma_{23}^{eq} - \gamma_{31}^{eq}] Y_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3). \quad (5.2.14)$$

Incluyendo la expresión en equilibrio para la función de cavidad triple a través de su definición en términos de los potenciales químicos ec. (4.3.14), junto con las relaciones entre los potenciales químicos e integrales configuracionales ecs. (5.2.7) y (5.2.9), tenemos que,

$$g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp[-\gamma_{12}^{eq} - \gamma_{23}^{eq} - \gamma_{13}^{eq}]. \quad (5.2.15)$$

Tenemos una forma alternativa para escribir nuestra cerradura (v.ec. 4.3.15) a través de la f.d. de correlaciones $\mathcal{G}^{(3)}$, la cual está relacionada con la f.d. de correlaciones triples $g^{(3)}$, como sigue,

$$g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \quad (5.2.16)$$

Sustituyendo (5.2.13) en (5.2.16) y comparando con (5.2.16) podemos identificar el valor de $\mathcal{G}_{eq}^{(3)}$ en el estado de equilibrio, i.e.,

$$\mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \left[\frac{Q_N^{eq} (Q_{N-2}^{eq})^3}{Q_{N-3}^{eq} (Q_{N-1}^{eq})^3} \right], \quad (5.2.17)$$

de donde podemos deducir que las correlaciones sólo son de tipo configuracional.

Ahora veamos lo que se puede decir acerca de la funcional de entropía en el estado de equilibrio que de acuerdo con la ec. (3.2.20) está dada por,

$$\begin{aligned} S^{eq}[f^{(1)}, f^{(2)}] &= -k_B \int f_{eq}^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f_{eq}^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 - \\ &\quad - k_B \frac{1}{2} \int f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (5.2.18)$$

Esta expresión coincide con la funcional de entropía utilizada por D.C. Wallace para un gas denso en el estado de equilibrio y que él mismo ha comparado satisfactoriamente con resultados experimentales para algunos metales líquidos[7].

Hasta aquí no hemos obtenido el multiplicador de Lagrange γ_{ij}^{eq} en el estado de equilibrio. Para ello, es necesario buscar la información que nos falta a través de alguna condición

adicional, y como sabemos que las funciones de distribución satisfacen las ecuaciones de la jerarquía BBGKY, entonces las ff.d. deberán satisfacer las correspondientes ecuaciones cinéticas en el estado de equilibrio. Este análisis y las consecuencias del mismo se detallarán en la próxima sección.

5.3 Ecuaciones cinéticas en el equilibrio para el FME-I

En esta sección queremos mostrar la información adicional que nos proporcionan las ecuaciones cinéticas en el equilibrio. En general, dado que las funciones de distribución ya no dependen del tiempo, se anulan los términos que incluyen la acción de la derivada temporal $\frac{\partial}{\partial t}$, en las ecuaciones (3.2.2) y (3.2.8) obteniendo que,

$$\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{r}_1|) = -\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{r}_1|) \mathcal{K}_1^{eq}(\mathbf{x}_1)). \quad (5.3.1)$$

Ahora bien, tomando en cuenta la forma explícita para esta fuerza promedio podemos ver que por razones de simetría es igual a cero

$$f_{eq}^{(1)} \mathcal{K}_1^{eq} = - \left\{ \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12})) \left(f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) d\mathbf{x}_2 \right\} = 0, \quad (5.3.2)$$

y por lo tanto la divergencia en ímpetu se anula en el lado derecho (LD) de la ec. (5.3.1). En el lado izquierdo (LI), la función de distribución de una partícula no tiene dependencia en posición y por lo tanto ,

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot f^{(1)}(|\mathbf{p}|) = 0. \quad (5.3.3)$$

Esto significa que en este límite ambos términos de la ecuación se eliminan idénticamente.

Veamos ahora la información adicional que nos puede proporcionar la segunda ecuación de la jerarquía cuando el sistema está en el equilibrio

$$\begin{aligned} & \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \mathcal{K}_{eq}^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \right\} \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_{eq}^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\}. \end{aligned} \quad (5.3.4)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.3.4), los valores de las fuerzas promedio en el equilibrio, i.e. $\nabla_{\mathbf{r}_k} \omega_{eq}^{(2)}$ y $\mathcal{K}_{eq}^{d_k}$ (dadas por las ecs. (4.2.11), (4.2.12) y (4.2.14)), escritos como

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}_k} \omega_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{k3})) \left(\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_3 \\ &- \int (\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{k3})) \times \\ &\times \left(\frac{1}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \lim_{r_{12} > \ell} \left(f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) \right) d\mathbf{x}_3, \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

y

$$\mathcal{K}_{eq}^{d_k}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{k3})) \left(\frac{1}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k)} \lim_{r_{12} > \ell} \left(f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_3) \right) \right) d\mathbf{x}_3, \quad (5.3.6)$$

(con $k, j=1,2$) respectivamente, obtenemos que,

$$\begin{aligned} &\frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ &= \nabla_{\mathbf{P}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} \\ &+ \nabla_{\mathbf{P}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\}. \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

Cada uno de los términos del LD de la ec. (5.3.7) representa la divergencia en ímpetu de la fuerza efectiva sobre la k -ésima partícula, con $k = 1$ y 2 . Podemos denotar a dicha fuerza efectiva como $\nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ (v.ec. (4.2.10)), para $k = 1$ tenemos que,

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \\ &= \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\}, \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

la ec. (5.3.8) representa la interacción directa entre el par de partículas más la interacción promedio con terceras partículas, y para $k = 2$ se tiene una expresión análoga, i.e.,

$$\nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \left\{ \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{13})) \left(\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_3 \right\} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (5.3.9)$$

En las ecs. (5.3.8) y (5.3.9) aparece el cociente $\frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}$, en el cual hace falta incluir nuestra cerradura en el equilibrio, a saber,

$$f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (5.3.10)$$

y la f.d. de dos partículas en el estado de equilibrio que satisface,

$$f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = f_{eq}^{(2)} = f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|). \quad (5.3.11)$$

Entonces el cociente que aparece en las fuerzas promedio se escribe como

$$\begin{aligned} \frac{f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} &= \frac{f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \\ &= f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) \frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}. \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

Sustituyendo (5.3.12) en (5.3.7) obtenemos que,

$$\begin{aligned} &\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ &= \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) d\mathbf{p}_3 d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)} \right\} \\ &+ \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) d\mathbf{p}_3 d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)} \right\}. \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Aquí vale la pena notar que en la ec. (5.3.13) las integraciones $d\mathbf{p}_3$ solamente afectan a la función de distribución $f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|)$, quien se reduce a la densidad de número $\frac{\rho^{eq}}{m} = n^{eq} = \int f^{(1)} d\mathbf{p}_3$ y entonces la ec. (5.3.11) se reduce a,

$$\begin{aligned}
& \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\
& = \nabla_{\mathbf{P}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} \\
& + \nabla_{\mathbf{P}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\}.
\end{aligned} \tag{5.3.14}$$

Los factores que aparece entre paréntesis cuadrados en la ec. (5.3.14), son la reescritura de las fuerzas efectivas $\nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}$ y $\nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}$ que además satisfacen la condición,

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} = -\nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}. \tag{5.3.15}$$

La ec. (5.3.14) puede simplificarse si tomamos en cuenta que los términos que involucran al potencial de interacción $\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{kl}$ sólo dependen de las posiciones por lo tanto el gradiente en ímpetu actúa sobre la f.d. de dos partículas. Además, las derivadas respecto al ímpetu sobre la función de distribución de dos partículas quedan de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{P}_k} f_{eq}^{(2)}(k, l) &= \nabla_{\mathbf{P}_k} \left(f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_k|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_l|) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) \right) \\
&= \left(\nabla_{\mathbf{P}_k} f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_k|) \right) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_l|) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l),
\end{aligned} \tag{5.3.16}$$

donde

$$\left(\nabla_{\mathbf{P}_k} f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_k|) \right) = -\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_k}{m} f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{P}_k|), \tag{5.3.17}$$

sustituyendo este resultado en la ecuación (5.3.16), finalmente se obtiene que:

$$\nabla_{\mathbf{P}_k} f_{eq}^{(2)}(k, l) = -\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_k}{m} f_{eq}^{(2)}(k, l). \tag{5.3.18}$$

Combinando las ecs. (5.3.14), (5.3.15) y (5.3.18) la ecuación correspondiente a la f.d. de dos partículas en el equilibrio tiene la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
& \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\
& = \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_1}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2) \\
& + \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_2}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2).
\end{aligned} \tag{5.3.19}$$

Al sustituir la ec. (5.3.11) en las contribuciones del tipo $\frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j)$, que aparecen en el lado izquierdo de la ec. (5.3.19), obtenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) &= \frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_k} g_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right) f^{(1)}(|\mathbf{p}_k|) f^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) \\ &= \frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \left(\frac{1}{g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j)} \nabla_{\mathbf{r}_k} g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \right) f^{(1)}(|\mathbf{p}_k|) f^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_k} \ln g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \right) f_{eq}^{(2)}. \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

Sustituyendo la ec. (5.3.20) con $k, j = 1$ y 2 en la ec. (5.3.19) ésta última se puede expresar como,

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \left(\frac{\mathbf{p}_2}{m} \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2) + \\ &+ \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{p}_2}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2), \end{aligned} \quad (5.3.21)$$

comparando término a término a ambos lados de la ecuación, se puede observar que la función de correlaciones binarias en el equilibrio debe satisfacer la ecuación,

$$\begin{aligned} (-k_B T^{eq}) \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \frac{\rho^{eq}}{m} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \\ &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|). \end{aligned} \quad (5.3.22)$$

La ec. (5.3.22) concuerda con la teoría de equilibrio para líquidos [10]. El resultado mostrado en la ec. (5.3.22), para la f.d. de correlaciones en el equilibrio, es consistente con Chandler [11] quien afirma que el gradiente en posiciones de la función $-k_B T^{eq} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ representa la fuerza efectiva entre un par de partículas y debe incluir al efecto promedio del total de partículas que rodea al par 1 y 2.

Sustituyendo la ec. (5.2.12) en $\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ obtenemos que

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = -\nabla_{\mathbf{r}_1} \gamma_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|). \quad (5.3.23)$$

Combinando las expresiones (5.3.23) y (5.3.22) se identifica al multiplicador de Lagrange como sigue,

$$\begin{aligned}\gamma^{eq}(1, 2) &= \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2|) \right] \\ &= \frac{1}{k_B T^{eq}} \left[\phi(r_{12}) + \frac{\rho^{eq}}{m} \int \left(\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right) \cdot d\mathbf{r}_1 \right].\end{aligned}\quad (5.3.24)$$

Usando (5.3.24) puede verse que las funciones de distribución de correlaciones quedan: para dos partículas

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{k_B T^{eq}} \right], \quad (5.3.25)$$

para tres partículas

$$\begin{aligned}g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \\ &= \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp \left[-\frac{\mathcal{W}_{12}^{eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{23}^{eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{13}^{eq}}{k_B T^{eq}} \right].\end{aligned}\quad (5.3.26)$$

Un caso particular es el caso homogéneo en el cual la segunda contribución del potencial efectivo es cero, para el cual el multiplicador es

$$\gamma^{eq} = \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \phi(r_{12}) \right] \quad (5.3.27)$$

La ec. (5.3.27) implica, según las ecs. (5.3.25) y (5.3.26) que las ff.d. de correlaciones quedarían como:

para dos partículas

$$\begin{aligned}g_{hom,eq}^{(2)}(1, 2) &= \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \exp - \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \mathcal{W}_{hom}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2|) \right] \\ &= \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \exp \left[-\frac{1}{k_B T^{eq}} \phi(r_{12}) \right],\end{aligned}\quad (5.3.28)$$

donde el índice “*hom*” representa al caso homogéneo,

y para tres partículas

$$\begin{aligned}
 g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp \left[-\frac{\mathcal{W}_{12}^{hom,eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{23}^{hom,eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{13}^{hom,eq}}{k_B T^{eq}} \right] \\
 &= \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp \left[-\frac{\phi_{12}}{k_B T^{eq}} - \frac{\phi_{23}}{k_B T^{eq}} - \frac{\phi_{13}}{k_B T^{eq}} \right]
 \end{aligned} \tag{5.3.29}$$

Podemos terminar estas últimas dos secciones con las expresiones correspondientes para las ff.d. de una y dos partículas en el equilibrio que son:

para una partícula

$$f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) = \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T^{eq}} \right)^{-3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}} \right], \tag{5.3.30}$$

para dos partículas

$$\begin{aligned}
 f_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) &= f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \\
 &= f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \times \\
 &\times \exp - \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \left[\phi(r_{12}) + n^{eq} \int \left(\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right) \cdot d\mathbf{r}_1 \right] \right].
 \end{aligned} \tag{5.3.31}$$

Por otra parte, resulta interesante regresar a la forma de la funcional de entropía del equilibrio, ec. (5.2.17), y sustituir en ella las ff.d. de una y dos partículas (ecs. 5.3.30 y 5.3.31). Después de hacer el álgebra podemos identificar la relación termodinámica usual entre la funcional de entropía total, la energía interna total y la energía libre total, i.e.,

$$S^{eq} = \frac{E^{eq}}{T^{eq}} - \frac{A^{eq}}{T^{eq}}, \tag{5.3.32}$$

donde E^{eq} es la energía interna total

$$E^{eq} = \frac{3}{2} N k_B + k_B \frac{N^2}{V^2} \frac{1}{2} \int \phi_{12} g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \tag{5.3.33}$$

y A^{eq} es la energía libre del sistema y que en el FME-I está dada por,

$$A^{eq} = k_B T^{eq} \left\{ \int f^{(1)} \ln \left(n^{eq} (2\pi m k_B T^{eq})^{-\frac{3}{2}} \right) d\mathbf{x}_1 + \right. \\ \left. - \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \ln \left(\frac{Q_{N-1}^2}{Q_{N-2} Q_N} \right) \frac{1}{2k_B T^{eq}} \left(\mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \phi(r_{12}) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right\}. \quad (5.3.34)$$

Las ecuaciones (5.3.25), (5.3.30) y (5.3.31) muestran que la predicción de nuestra teoría, con el FME-I, es ahora más completa porque conocemos la forma general de las funciones de distribución que rigen el comportamiento de un gas denso monatómico inhomogéneo cuando se encuentra en el estado de equilibrio.

5.4 Límites del equilibrio para el FME-II.

Para nuestro segundo esquema de maximización (FME-II) la estructura maxwelliana de la función de distribución de una partícula también debe compararse con la f.d. de la ecuación (3.3.7), es decir se debe satisfacer la siguiente igualdad

$$f_{eq}^{(1)}(\mathbf{x}_1) = f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) \\ = \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T^{eq}} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m k_B T^{eq}} \right] \\ = \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1} \right) \times \\ \times \left(\exp \left[-\eta^{eq}(\mathbf{x}_1) - \frac{\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) \mathbf{p}_1^2}{2m} \right] \right) \quad (5.4.1)$$

Comparando la exponencial del segundo renglón de la ec. (5.4.1) con la exponencial del cuarto renglón de la misma ecuación, vemos que se debe satisfacer la siguiente igualdad

$$\eta^{eq}(\mathbf{x}_1) + \frac{\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) \mathbf{p}_1^2}{2m} = \frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m k_B T^{eq}} \quad (5.4.2)$$

lo cual nos indica que podemos tomar $\eta^{eq}(\mathbf{x}) = 0$ y la dependencia en el ímpetu está tomada en cuenta en el segundo sumando del lado izquierdo de la ec. (5.4.2); $\beta^{eq}(\mathbf{r})$ resulta ser el inverso del producto de la temperatura por la constante de Boltzmann k_B .

De manera parecida al esquema del FME-I en el estado de equilibrio, la función $(Z_{N-i}^{eq})_{FME-II}$ es la función de partición del equilibrio correspondiente a un ensamble de $N-i$ partículas. Está relacionada con la integral configuracional del sistema, $Q_{N-i}^{FME-II}[2]^2$, a través de

$$(Z_{N-i}^{eq})_{FME-II} = \left(\frac{2\pi m k_B T_{eq}}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} (Q_{N-i}^{eq})_{FME-II} \quad (5.4.3)$$

Los términos que falta comparar en el segundo y tercer renglón de la ec. (5.4.1) satisfacen la siguiente relación

$$\begin{aligned} & \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T_{eq}} \right)^{3/2} \\ &= \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1} \right). \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

Como en el lado izquierdo de la ec. (5.4.4) están los factores de normalización de la f.d. maxwelliana entonces la ec. (5.4.4) es igual a una constante.

Si ahora sustituímos la ec. (5.4.3) con $i = 1, 2$ y 3 en la ecuación (5.4.4) que contiene a las funciones de partición, se obtiene directamente (ver Apéndice 5A) que,

$$\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N [\psi^{eq}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_i) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{ij})] \right\rangle_{N-1} = \ln \left[\frac{Q_N^{eq}}{Q_{N-1}^{eq} V} \right]. \quad (5.4.5)$$

Esto nos permite concluir que los potenciales químicos, $\mu_{eq}^{N-1}(\mathbf{x}_i)$ están definidos por

$$\begin{aligned} \beta_\phi^{eq}(\mathbf{r}_i) \mu_{eq}^{N-1}(\mathbf{x}_i) &= \left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N [-\psi^{eq}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_i) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{ij})] \right\rangle_{N-1} \\ &= \frac{1}{k_B T_{eq}} \mu_{eq}^{N-1}. \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

² A partir de esta expresión y a lo largo de ésta sección 4 evitaremos poner el subíndice FME-II pero estaremos hablando de las cantidades correspondientes a este segundo esquema.

donde además se corrobora que la función β_ϕ es en el equilibrio $\beta_\phi = \frac{1}{k_B T^{eq}}$, el inverso del factor de Boltzmann. En este segundo esquema de maximización los potenciales químicos son función de la siguiente combinación lineal de multiplicadores indeterminados de Lagrange

$$\psi^{eq}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{2}[\beta^{eq}(\mathbf{r}_i) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)]\phi(r_{ij}) \quad (5.4.7)$$

donde

$$\frac{1}{2}[\beta^{eq} + \beta^{eq}] = \frac{1}{k_B T^{eq}}. \quad (5.4.8)$$

En general el potencial químico asociado a un ensamble de $N-l$ debe ser independiente de la partícula de prueba, es decir, de acuerdo con la ec. (5.4.4) debe ser constante, y se expresa como

$$\exp \left[\beta_\phi^{eq}(\mathbf{r}_i) \mu_{eq}^{N-l}(\mathbf{x}_i) \right] = \left[\frac{Q_{N-l+1}^{eq}}{Q_{N-l}^{eq} V} \right]. \quad (5.4.9)$$

Veamos que les sucede en este mismo límite a las otras funciones de distribución relevantes para el gas denso descrito con el formalismo de ME-II, a saber, a la f.d. de correlaciones $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ (o probabilidad condicional) que en el estado de equilibrio solo puede ser función de las variables de posición de las partículas. Sustituyendo la función de partición de la ec. (5.4.3) con $i = 0, 1$ y 2 en la ec. (3.3.9) para la f.d. de correlaciones y haciendo uso de la relación entre los potenciales químicos y las integrales configuracionales ec. (5.4.9) entonces la f.d. de correlaciones se expresa como

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\frac{(Q_{N-1}^{eq})^2}{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}} \right] \exp \left(-\psi^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T^{eq}} \phi(r_{12}) \right). \quad (5.4.10)$$

Por otra parte, de acuerdo con la expresión para la función de distribución de correlaciones triples ec. (4.3.13) al sustituir la función de partición, ec. (5.4.3) con $i = 0, 1, 2$ y 3 , y si utilizamos la relación (5.4.9), obtenemos el límite en el equilibrio de $g^{(3)}$, es decir,

$$\begin{aligned} g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = & \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp \left[-\psi_{12}^{eq} - \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_1) + \beta(\mathbf{r}_2)] \phi(r_{12}) \right] \times \\ & \times \exp \left[-\psi_{23}^{eq} - \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_2) + \beta(\mathbf{r}_3)] \phi(r_{23}) \right] \exp \left[-\psi_{13}^{eq} - \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_1) + \beta(\mathbf{r}_3)] \phi(r_{13}) \right]. \end{aligned} \quad (5.4.11)$$

De manera semejante a la sección 5.2, tenemos que la función $\mathcal{G}_{eq}^{(3)}$ definida como sigue

$$g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)\mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3),$$

y que aparece en la forma alternativa de expresar nuestra cerradura ec. (4.3.16), en el equilibrio es

$$\mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \left[\frac{Q_N^{eq}(Q_{N-2}^{eq})^3}{Q_{N-3}^{eq}(Q_{N-1}^{eq})^3} \right], \quad (5.4.12)$$

en ambas expresiones (5.4.11) y (5.4.12) sólo existen correlaciones triples configuracionales.

Debido a que no hemos encontrado el valor para la función de Lagrange ψ_{ij} en el equilibrio entonces es conveniente analizar, de manera análoga al análisis para el FME-I, si las ecuaciones cinéticas en el equilibrio nos proporcionan información adicional a la presentada en esta sección.

5.5 Ecuaciones cinéticas en el equilibrio para el FME-II

En esta sección queremos encontrar la información adicional que nos proporcionan las ecuaciones cinéticas en el equilibrio. Como las funciones de distribución ya no dependen del tiempo las ecuaciones de la jerarquía BBGKY carecen de todos los términos que incluyen la acción de la derivada temporal $\frac{\partial}{\partial t}$ en las ecuaciones cinéticas (4.2.7) y (4.2.13). El análisis de la ecuación para la primera f.d. de partículas es equivalente al hallado en el FME-I y que se mostró en la sección anterior, de manera que se elimina idénticamente toda la ecuación (5.3.1).

Sin embargo, la segunda ecuación de la jerarquía sí nos da una información adicional porque a partir de su forma más general, ec. (4.2.13), tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = & \dots \\ = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \mathcal{K}_{eq}^{d_2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \right\} + & \\ + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_{eq}^{d_1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \right\}, & \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

Usando la ec. (5.5.1) se puede llegar a una expresión simplificada al incluir:

- * los valores de las fuerzas promedio en el equilibrio, ecs. (5.3.5) y (5.3.6),
- * nuestra cerradura en el equilibrio

$$f_{eq}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_1|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_2|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_3|) g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (5.5.2)$$

- * y a la f.d. de una partícula la maxwelliana,

Utilizando las condiciones especificadas en (5.5.2) y al hacer algunos pasos algebraicos similares a los explicitados en la sección 5.3 (ver ecuaciones 5.3.5 a 5.3.14), llegamos a una reescritura de la segunda ecuación de la jerarquía en el estado de equilibrio, a saber,

$$\begin{aligned} & \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} \quad (5.5.3) \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\} \end{aligned}$$

En el LD de la ecuación (5.5.3) los gradientes en los ímpetus sólo afectan a la f.d. de dos partículas, es decir,

$$\nabla_{\mathbf{p}_k} \cdot \left\{ \left(\nabla_{\mathbf{r}_k} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right\} = \left\{ \left(\nabla_{\mathbf{r}_k} \mathcal{W}_{eq}^{(2)} \right) \right\} \cdot \left\{ \nabla_{\mathbf{p}_k} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) \right\}. \quad (5.5.4)$$

El gradiente de la f.d. de dos partículas en la ec. (5.5.4) satisface que,

$$\nabla_{\mathbf{p}_k} f_{eq}^{(2)}(k, l) = -\frac{1}{k_B T_{eq}} \frac{\mathbf{p}_k}{m} f_{eq}^{(2)}(k, l). \quad (5.5.5)$$

En el LI de la ec. (5.5.3) los gradientes de la f.d. de dos partículas quedan como en la ec. (5.3.20), i.e.,

$$\frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} f_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j) = \frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_k} \ln g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j) \right) f_{eq}^{(2)}. \quad (5.5.6)$$

con $k, j = 1$ y 2 . Sustituyendo (5.5.5) y (5.5.6) en la ec. (5.5.3) obtenemos que,

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\mathbf{P}_1}{m} \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \left(\frac{\mathbf{P}_2}{m} \right) \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
&= \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_1}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2) + \\
&+ \left(-\frac{1}{k_B T^{eq}} \frac{\mathbf{P}_2}{m} \right) \cdot \left[\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right] f_{eq}^{(2)}(1, 2)
\end{aligned} \tag{5.5.7}$$

De la ecuación (5.5.7) podemos observar que la función de distribución de correlaciones o probabilidad condicional satisface

$$\begin{aligned}
(-k_B T^{eq}) \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + n^{eq} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \\
&= \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathcal{W}_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)
\end{aligned} \tag{5.5.8}$$

(donde la fuerza promedio $\mathcal{W}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ está definida en el capítulo anterior ec. 4.2.10); La ec. (5.5.5) es consistente con la teoría de equilibrio para líquidos [10,11] y tiene implicaciones sobre el multiplicador indeterminado de Lagrange ϕ_{12} para este FME-II. En efecto, significa que su valor en el equilibrio debe estar asociado a esta ecuación. Sustituyendo $g_{eq}^{(2)}$ de la ec. (5.4.9) en $\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ obtenemos que

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = -\frac{1}{k_B T^{eq}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \psi^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{5.5.9}$$

Combinando las expresiones (5.5.8) y (5.5.9) se identifica al multiplicador de Lagrange como sigue,

$$\psi^{eq}(1, 2) = \frac{1}{k_B T^{eq}} \left[n^{eq} \int \left(\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right) \cdot d\mathbf{r}_1 \right]. \tag{5.5.10}$$

Para ser consistentes con la descripción completa, de la que hemos hablado anteriormente [12], es necesario que las funciones de distribución para una y dos partículas también satisfagan las ecuaciones cinéticas correspondientes al estado de equilibrio. Dado que las ecuaciones cinéticas ya han sido mostradas previamente y su obtención está libre de aproximaciones o particularizaciones del sistema en cuestión, su validéz debe ser extensiva al caso más general de un gas denso inhomogéneo.

Sustituyendo la ec. (5.5.10) en las ecs. (5.4.10) y (5.4.11) obtenemos que las funciones de distribución de correlación en este esquema son:

para dos partículas

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{W}^{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{k_B T^{eq}} \right], \quad (5.5.11)$$

y para tres partículas

$$\begin{aligned} g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \mathcal{G}_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \\ &= \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \exp \left[-\frac{\mathcal{W}_{12}^{eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{23}^{eq}}{k_B T^{eq}} - \frac{\mathcal{W}_{13}^{eq}}{k_B T^{eq}} \right]. \end{aligned} \quad (5.5.12)$$

En el caso especial de un sistema *homogéneo* tenemos que la función de Lagrange ψ^{eq} se anula y de acuerdo con la ec. (5.5.9), la contribución a la función de correlaciones está dada solamente por el potencial intermolecular y el cociente de integrales configuracionales. Entonces la f.d. de correlaciones de dos partículas es

$$g_{hom,eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \exp - \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \phi(r_{12}) \right], \quad (5.5.13)$$

y el de tres partículas es

$$g_{hom,eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \left[\frac{(Q_{N-3}^{eq})^4 (Q_N^{eq})^5}{(Q_{N-1}^{eq})^6 (Q_{N-2}^{eq})^3} \right]^2 \left[\exp \left[-\frac{\phi_{12}}{k_B T^{eq}} - \frac{\phi_{23}}{k_B T^{eq}} - \frac{\phi_{13}}{k_B T^{eq}} \right] \right], \quad (5.5.14)$$

el subíndice “*hom*” significa homogéneo. Pero la forma más general corresponde a las expresiones dadas en las ecuaciones (5.5.10) y (5.5.11), la f.d. de correlaciones $\mathcal{G}^{(3)}$ en el caso homogéneo e inhomogéneo está dada por la ec. (5.4.12).

Terminaremos las secciones 5.4 y 5.5 enunciando las expresiones para las ff.d. de una y dos partículas del FME-II, en el equilibrio, que son: para la f.d. de una partícula

$$f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) = n^{eq} (2\pi m k_B T^{eq})^{-3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}} \right]. \quad (5.5.15)$$

para dos partículas

$$\begin{aligned}
f_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) &= f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \\
&= f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_i|) f_{eq}^{(1)}(|\mathbf{p}_j|) \left[\frac{Q_{N-2}^{eq} Q_N^{eq}}{(Q_{N-1}^{eq})^2} \right] \times \\
&\times \exp - \left[\frac{1}{k_B T^{eq}} \left[\phi(r_{12}) + n^{eq} \int \left(\int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(\frac{g_{eq}^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g_{eq}^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)} \right) d\mathbf{r}_3 \right) \cdot d\mathbf{r}_1 \right] \right].
\end{aligned} \tag{5.5.16}$$

Si quisieramos ver las consecuencias de la identificación de las ff.d. en el estado de equilibrio a través de la funcional de entropía correspondiente al FME-II, ec. (3.3.12), necesitamos sustituir las ff.d. del equilibrio $f_{eq}^{(1)}$ y $g_{eq}^{(2)}$ (ecs. 5.4. y 5.4.), llegamos a la expresión termodinámica que relaciona a la energía interna total y a la funcional de entropía $\mathcal{S}^{eq} = \frac{E^{eq}}{T^{eq}} - \frac{A^{eq}}{T^{eq}}$, E^{eq} es la energía interna total dada en (5.3.27) y A^{eq} es la energía libre del sistema y que en el FME-II corresponde a

$$\begin{aligned}
A^{eq} &= k_B T^{eq} \left\{ \int f^{(1)} \ln \left(n^{eq} (2\pi m k_B T^{eq})^{-\frac{3}{2}} \right) d\mathbf{x}_1 + \right. \\
&\quad \left. - \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \ln \left(\frac{Q_{N-1}^2}{Q_{N-2} Q_N} \right) \frac{1}{2k_B T^{eq}} \left(\mathcal{W}_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \phi(r_{12}) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right\}.
\end{aligned} \tag{5.5.17}$$

Hasta aquí podemos decir que la predicción de nuestra teoría, FME-I, es ahora más completa porque conocemos la forma general de las funciones de distribución que rigen el comportamiento de un gas denso monatómico inhomogéneo cuando se encuentra en el estado de equilibrio, asimismo se tiene la funcional de entropía correspondiente al FME-II en el estado de equilibrio. Es conveniente hacer notar que para conocer la descripción completa aún en el estado de equilibrio se necesita de las ff.d. y de las ecuaciones cinéticas que cumplen en este estado, al estilo de Lewis [10].

5.6 Conclusiones.

Podemos concluir este capítulo afirmando que el primer paso en la solución de las ecuaciones cinéticas ha sido dado y se refiere a conocer las funciones de distribución que describen al gas denso cuando está en el equilibrio. Se ha mostrado el conjunto de ecuaciones que satisfacen las ff.d., como un análisis completo para el Formalismo de Maximización de

la Entropía en el que las restricciones impuestas son las ff.d. de una y dos partículas para el cual el multiplicador γ asociado a las correlaciones debe ser reconocido completamente a partir de la situación más general del gas denso inhomogéneo.

En el Formalismo de Maximización de Entropía II, que adicionalmente incluye a las restricciones del FME-I, a la energía total local del sistema, se mostró de manera similar como aún las ff.d. del estado de equilibrio deben de satisfacer las ecuaciones de la jerarquía expresadas ahora en este mismo límite. De este último punto observamos que en la combinación de multiplicadores para las correlaciones (5.5.5), la contribución homogénea queda contenida completamente en la combinación donde aparece el potencial de interacción real ϕ , y el resto de la expresión resulta de una interacción efectiva con terceras partículas que estén rodeando al par de partículas fijas, y es la contribución debida a inhomogeneidades en el gas denso.

De esta manera hemos completado la descripción del gas denso monatómico para dos niveles de descripción diferentes uno de ellos es el que hemos denominado como el FME-I, y en el que tienen como restricciones a la normalización de la f.d. de las N partículas que pertenecen al sistema, además de las funciones de distribución de una y dos partículas. Una segunda descripción en que nos hemos interesado es una descripción híbrida, el FME-II, en el que además de las restricciones anteriores se impone adicionalmente a la energía total local del gas denso en cuestión. Cabe hacer notar que esta última es una variable hidrodinámica a diferencia de las ff.d. que son mesoscópicas. Ambas descripciones son completas en el sentido en que Lewis lo define y que hemos definido en el capítulo 2. A continuación nos interesa mostrar que sucede en un nivel de descripción totalmente hidrodinámico.

Referencias.

- [1] G.A. Martynov "*Fundamental theory of liquids: Method of distribution function*" cap. 3, (Adam Hilger, Bristol Inglaterra 1992).
- [2] J.P.Hansen y I.R. McDonald "*Theory of simple liquids*" (Academic Press, N.Y. 1976), sección 2.3.
- [3] J.P.Hansen y I.R. McDonald "*Theory of simple liquids*", sección 2.4.
- [4] B. Widom, "Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential", J. Stat. Phys. **19** (1978) 563.
B. Widom, "Potential distribution theory and statistical mechanics of fluids", J. Phys. Chem. **86** (1982) 869.

- [5] K.S.Shing y K.E.Gubbins, "The chemical potential in dense fluids and fluids mixtures via computer simulations", *Mol. Phys.* **46** (1982) 1105.
- [6] J.P.Hansen y I.R. McDonald "*Theory of simple liquids*", sección 2.5.
- [7] D.C. Wallace, "Statistical mechanical theory of liquid entropy", *Intl. J. Quan.Chem.*, **52** (1994) 425.
D.C. Wallace, "On the role of density fluctuactions in the entropy of a fluid", *J. Chem. Phys.*, **87** (1989) 2282.
- [8] R. Balescu "*Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*" (J.Wiley & Sons, N.Y. 1975).
- [9] V.J.Menon y J.Lahiri, "The asymptotic pair distribution function and the structure factor of classical fluids", *Physica* **A168** (1990) 957.
- [10] J.P.Hansen y I.R. McDonald "*Theory of simple liquids*", sección 2.6.
- [11] D. Chandler, "*Introduction to modern statistical mechanics*", Oxford University Press, N.Y. (1987), sección 7.3.
- [12] R.M. Lewis, "Unifield principle in statistical mechanics", *J. Math. Phys.* **8**, (1967) 1448.

CAPITULO 6

El Formalismo de Maximización de la Entropía III: Descripción hidrodinámica.

Resumen. Presentamos el estudio de un gas denso a un nivel de descripción hidrodinámico. Partimos de la funcional de entropía del régimen mesoscópico (FME-I) y le imponemos el formalismo variacional con restricciones macroscópicas. Exponemos la descripción completa del sistema a través de las funciones de distribución, las ecuaciones de evolución y sus valores en el límite del equilibrio.

6.1 Introducción.

En capítulos anteriores hemos hecho uso del Formalismo de Maximización de la Entropía para encontrar funcionales de entropía bajo dos conjuntos diferentes de restricciones, obteniendo el FME-I y el FME-II, respectivamente. Para el primero FME-I [1] la descripción fué en términos de las funciones de distribución (f.d.) de una y dos partículas, mientras que en el FME-II, se estableció una descripción híbrida, pues mezclamos a las dos ff.d. con la densidad de energía interna del sistema. En la definición de la densidad de energía aparece un promedio sobre las ff.d. de una y dos partículas (v.ec. 4.3.7), por ello la energía interna solo depende de la posición y del tiempo. Pero ahora queremos presentar un esquema en otro nivel de descripción, en un nivel hidrodinámico. Para ello escogemos como conjunto de restricciones a las variables locales conservadas y a las fluctuaciones de la densidad; la funcional de entropía a maximizar es la funcional obtenida en el FME-I. En la siguiente sección mostraremos el Formalismo de Maximización y en la tercera sección presentaremos las ecuaciones de evolución correspondientes a este esquema que son las ecuaciones de balance. La cuarta sección está dedicada al análisis del sistema en el estado de equilibrio. Por último incluiremos una sección para la discusión de los resultados obtenidos.

6.2 El Formalismo de Maximización de la Entropía III

En esta sección plantearémos con detalle la aplicación del proceso variacional sobre la funcional de entropía del FME-I, para lo cual recordemos a la expresión para dicha funcional

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 - \\ & - k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \mathcal{S}^{exc}(t), \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

donde se incluye a h , la constante de Planck, por razones de dimensionalidad. El último término es una contribución de exceso que como veremos a continuación no juega un papel relevante en el proceso de maximización. La expresión explícita y el significado de la contribución de exceso ya ha sido discutida anteriormente (loc.cit.ec. (3.2.21)).

Partiendo de la diferencia de funciones

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] - \mathcal{S}^{exc}(t) = & -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 - \\ & - k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

e introduciendo las restricciones siguientes,

- la densidad de masa $\rho(\mathbf{r}_1, t)$, expresada como

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \int m f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1, \quad (6.2.3)$$

- la densidad de ímpetu $\rho(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)$, cuya definición es

$$\rho(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) = \int \mathbf{p}_1 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1, \quad (6.2.4)$$

- la densidad de energía interna $\epsilon(\mathbf{r}_1, t)$, escrita como

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{[\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{r}_{12}|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (6.2.5)$$

donde $|\mathbf{r}_{12}| = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, es la separación entre el par de partículas.

• y las fluctuaciones de la densidad $\alpha_\rho(\mathbf{r}_1, t) = \Delta(\mathbf{r}_1, t) + 1$, con la función $\Delta(\mathbf{r}_1, t)$ definida a través de la expresión

$$\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \Delta(\mathbf{r}_1, t) = \int \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - g_\infty^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (6.2.6)$$

construimos la funcional a maximizar. En (6.2.6) $g_\infty^{(2)}$ es el valor asintótico de la f.d. de correlaciones cuando las partículas en cuestión están separadas una distancia mayor que la del alcance del potencial, y que puede ser diferente a la unidad (como ya lo hemos visto en el caso del FME-I) (loc.cit.ec.(5.2.13)).

De esta manera, en este tercer esquema, la funcional a maximizar, denotada como \mathcal{I} , es

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & \mathcal{S} \left[f^{(1)}, f^{(2)} \right] + \left[\int \alpha_1(\mathbf{r}_1, t) \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) - \int m f^{(1)} d\mathbf{p}_1 \right) d\mathbf{r}_1 \right] + \\ & + \left[\int \boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}_1, t) \cdot \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) d\mathbf{r}_1 \right] + \\ & + \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \left(\int \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \left(\frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right] + \\ & + \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \Delta(\mathbf{r}_1, t) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \left(\int \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - g_\infty^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right], \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

donde la funcional \mathcal{I} depende de la función de distribución de una y dos partículas, y ahora las funciones $\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)$, $\boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}_1, t)$, $\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)$ y $\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)$ son los multiplicadores de Lagrange correspondientes a las restricciones sobre la densidad de masa, ímpetu, energía interna y fluctuaciones de la densidad, respectivamente. Sobre esta funcional procedemos a hacer dos variaciones, una de $f^{(1)}$ a $f^{(1)} + \delta f^{(1)}$ y otra de $g^{(2)}$ a $g^{(2)} + \delta g^{(2)}$. Tales variaciones nos conducen a $\delta_{(1)}\mathcal{I} = \frac{\delta\mathcal{I}}{\delta f^{(1)}} \delta f^{(1)}$ y a $\delta_{(2)}\mathcal{I} = \frac{\delta\mathcal{I}}{\delta g^{(2)}} \delta g^{(2)}$ respectivamente, donde el subíndice denota la f.d. sobre la que se ha hecho la variación. Ahora, ambas variaciones deben ser igualadas a cero, y a través de estas igualdades reconoceremos a las funciones de distribución $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$ que maximizan a la funcional \mathcal{I} . La variación con respecto a $g^{(2)}$ nos conduce a la expresión, (ver Apéndice 6A)

$$\begin{aligned} \delta_{(2)}\mathcal{I} = -k_B \frac{1}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \left[\ln \left(g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) + 1 + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} + \right. \\ \left. + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)\phi(r_{12})}{k_B} \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (6.2.8)$$

en donde es claro que la contribución de exceso que aparecía en la funcional original no es relevante para la variación en este nivel de descripción ya que no aparece en la ec. (6.2.8).

Es conveniente hacer un cambio de las variables de posición individuales de las partículas a las variables de centro de masa $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ y a la coordenada relativa $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. De tal manera que a partir de la ec. (6.2.8) obtenemos la f.d. de correlaciones, como

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) &= g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) \\ &= \left[\exp \left(-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right) \right] \\ &= Y(\mathbf{r}, t) \exp \left(-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right), \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

donde hemos escrito a la función de distribución de correlaciones en términos de la función de cavidad $Y(\mathbf{r}, t) = \exp(-\alpha_5(\mathbf{r}, t))$ y hemos identificado al multiplicador de Lagrange

$$\alpha_5(\mathbf{r}, t) = 1 + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B}, \quad (6.2.10)$$

como el multiplicador asociado a las fluctuaciones de la densidad. Este multiplicador inclusive, corresponde al límite asintótico de la f.d. de correlaciones, es decir

$$Y(\mathbf{r}, t) = \exp(-\alpha_5(\mathbf{r}, t)) = g_{\infty}^{(2)}, \quad (6.2.11)$$

Hasta aquí podemos observar que en este esquema sólo están presentes las correlaciones en posiciones porque ni el potencial de interacción, ni las funciones de Lagrange, que aparecen en la f.d. de correlaciones (α_3 y α_5) tienen dependencia en velocidades. La f.d. de correlaciones debe ser simétrica bajo el intercambio de partículas en \mathbf{x}_1 y en \mathbf{x}_2 y es ésta la condición que también deberá cumplirse cuando se expresa a través de los multiplicadores de Lagrange.

Pasemos ahora a la variación de la funcional \mathcal{I} con respecto a la f.d. de una partícula $f^{(1)}$ (Apéndice 6B)

$$\begin{aligned}
\delta_{(1)}\mathcal{I} = & -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)m}{k_B} + \frac{\alpha_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 + \right. \\
& \left. + \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 - \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left\{ \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) + \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \left\{ \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) + \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_\infty^{(2)} \left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6.2.12}$$

La ecuación (6.2.12), se resuelve sustituyendo en ella a la f.d. de correlaciones, escrita en la ec.(6.2.9). Haciendo el álgebra encontramos que la f.d. de una partícula está dada en función de los multiplicadores, por la siguiente expresión (v. Apéndice 6B)

$$\begin{aligned}
f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = & \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \exp\left(-\left(\frac{\alpha_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mk_B}\right)\right) \times \\
& \times h^{-3} \exp\left(\int \frac{1}{m} \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} \left(\ln g_\infty^{(2)} + 1 \right) \right] ds'\right).
\end{aligned} \tag{6.2.13}$$

En la ec. (6.2.13), $\alpha_1(\mathbf{r}, t)$ es la función de Lagrange afín a la restricción de la densidad de masa; $\alpha_2(\mathbf{r}, t)$ está relacionada con la restricción sobre la densidad de ímpetu y al sustituir $f^{(1)}$ en su definición, ec. (6.2.4), vemos que $\alpha_2 = 0$. La naturaleza del resto de los multiplicadores que aparecen en la función de distribución, ha sido comentada anteriormente. Pero es conveniente hacer notar que dado que $\alpha_3(\mathbf{r}, t)$ es el multiplicador referente a la energía interna, entonces esto nos permite suponer que sea una función de la temperatura e inclusive que sea proporcional al inverso de la temperatura del sistema. Con las ff.d. de una partícula y de correlaciones de dos partículas podemos ver que información nos proporcionan las restricciones impuestas simplemente por sustitución. Es decir, sustituímos a las funciones (6.2.9) y (6.2.13), que maximizan a la funcional de entropía, en cada una de las restricciones ecs. (6.2.3-6.2.6) y obtenemos (ver Apéndice 6C) los siguientes resultados:

Para la densidad de masa $\rho(\mathbf{r}, t)$,

$$\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} = \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3(\mathbf{r}, t) h^2} \right)^{3/2} \left[\exp \left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t) m}{k_B} \right) \right] \times \left[\exp \left(\frac{1}{m} \int \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1) \right] ds' \right) \right], \quad (6.2.14)$$

en la ecuación (6.2.14) $\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} = n(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de número de partículas. Es importante señalar que la segunda exponencial, en (6.2.14), muestra la dependencia explícita de la densidad de masa con respecto al promedio de la f.d. de correlaciones por pares.

Por otra parte, podemos reescribir a la densidad de energía interna de la siguiente forma

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) \frac{k_B}{\alpha_3(\mathbf{r}, t)} + \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{s}'|) n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) ds', \quad (6.2.15)$$

que nos recuerda la forma estándar para expresarla [2],

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) k_B T(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{s}'|) n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) ds', \quad (6.2.16)$$

el primer sumando representa a la energía cinética y el segundo toma en cuenta la interacción potencial entre las partículas que forman al sistema. Comparando (6.2.15) y (6.2.16) nos permite identificar al multiplicador de Lagrange $\alpha_3(\mathbf{r}, t)$ como

$$\alpha_3(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{T(\mathbf{r}, t)}, \quad (6.2.17)$$

es decir que coincide con el inverso de la temperatura local definida a través de la densidad de energía interna del sistema.

Continuando con la identificación de los multiplicadores de Lagrange, podemos sustituir la f.d. de una partícula ec. (6.2.13) y la f.d. de correlaciones ec. (6.2.9), en la expresión para las fluctuaciones de la densidad ec.(6.2.6) (ver Apéndice 6C) , con lo cual obtenemos,

$$\alpha_\rho(\mathbf{r}, t) - 1 = \int n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g_\infty^{(2)} \left[\exp \left[-\frac{\phi(|\mathbf{s}'|) \alpha_3(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right] - 1 \right] ds'. \quad (6.2.18)$$

Si en la ec. (6.2.18) sustituimos la función de Lagrange α_3 (ec. 6.2.17) obtenemos la siguiente expresión,

$$\alpha_\rho(\mathbf{r}, t) - 1 = \int n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g_\infty^{(2)} \left[\exp \left[-\frac{\phi(|\mathbf{s}'|)}{k_B T(\mathbf{r}, t)} \right] - 1 \right] ds', \quad (6.2.19)$$

De acuerdo con la ecuación (6.2.19), $g_\infty^{(2)}$ puede expresarse en términos de las fluctuaciones de la densidad o a través del multiplicador α_5 (ver ec. (6.2.11)) como se muestra a continuación

$$g_\infty^{(2)} = \frac{\alpha_\rho(\mathbf{r}, t) - 1}{\int n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left(\left[\exp\left(-\frac{\phi(|\mathbf{s}'|)}{k_B T(\mathbf{r}, t)}\right) - 1 \right] \right) d\mathbf{s}'} \quad (6.2.20)$$

$$= \exp(-\alpha_5(\mathbf{r}, t))$$

Con la identificación del valor para los multiplicadores de Lagrange α_2 , α_3 y α_5 podemos reescribir a la densidad de masa como

$$\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} = n(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t)}{h^2} \right)^{3/2} \left[\exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \right] \times \quad (6.2.21)$$

$$\times \exp(\alpha_\rho - 1) \exp\left(-N g_\infty^{(2)} \ln g_\infty^{(2)}\right),$$

De la ec. (6.2.21) vemos que el valor del multiplicador α_1 queda implícito en la ecuación anterior, donde además las ff.d. dadas por las ecs. (6.2.9) y (6.2.13) se escriben como sigue:

$$f^{(1)} = n(\mathbf{r}, t) (2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t))^{-3/2} \exp - \left\{ \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m k_B T(\mathbf{r}, t)} \right\}. \quad (6.2.22)$$

para la función de distribución de una partícula y la f.d. de correlaciones de dos partículas es

$$g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) = g_\infty^{(2)} \exp\left(-\frac{\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B T(\mathbf{r}, t)}\right). \quad (6.2.23)$$

Aunque hemos sustituido las ff.d. en las restricciones impuestas en el FME-III, aún nos falta escribir a la funcional de entropía maximizada que corresponde al FME-III. Esta nueva funcional de entropía maximizada que se obtiene al sustituir directamente a las ecuaciones (6.2.22) y (6.2.23) en la expresión (6.2.1) resultando que,

$$\mathcal{S}[\rho, \rho\mathbf{u}, \epsilon] = \int \frac{\epsilon(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}, t)} d\mathbf{r} - k_B \int \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B T(\mathbf{r}, t)}{h^2} \right)^{-3/2} \right] d\mathbf{r} +$$

$$-k_B \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) \ln g_\infty^{(2)} d\mathbf{r} d\mathbf{s}', \quad (6.2.24)$$

en la ec. (6.2.24) hemos tomado en cuenta a densidad de energía interna dada por (6.2.17).

Estas últimas expresiones nos permiten tener gran parte de la **descripción completa** para un gas denso en el FME-III, en términos de las variables conservadas. Lo que faltaría es tener la evolución del sistema para el FME-III, tema que se abordará en la siguiente sección.

Lo anterior nos permite decir que tenemos una descripción a nivel hidrodinámico del sistema. Más aún el último término involucra a las fluctuaciones de la densidad $\alpha_\rho(\mathbf{r}, t)$ a través de $g_\infty^{(2)}$ y nos garantiza el comportamiento correcto de la funcional de entropía, pues es un factor de peso del término proporcional al cuadrado del número de partículas, y esto quedará más claro en el límite del equilibrio.

La f.d. de una partícula se ha simplificado respecto a su dependencia en ímpetus y la f.d. de correlaciones no depende de los ímpetus, a diferencia de la f.d. de correlaciones en el FME-I. Sin embargo en este FME-III, la f.d. de correlaciones tiene una dependencia explícita en las fluctuaciones de la densidad (v.ecs. (6.2.23) y (6.2.20)). Además sabemos que deben ser solución de las ecuaciones cinéticas que describen la dinámica fuera de equilibrio del sistema.

6.3 Ecuaciones de Balance para el FME-III

Recordemos que nuestra descripción ha quedado a un nivel en el que las funciones de distribución están escritas en términos de la densidad de masa, ímpetu, energía e incluso con las fluctuaciones de la densidad, como las variables relevantes. Por ello la evolución del sistema está determinada por la evolución de dichas variables hidrodinámicas.

Las ecuaciones de evolución correspondientes son las ecuaciones de balance para la densidad de masa, ímpetu y energía, a saber:

para la densidad de masa

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (6.3.1)$$

donde $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ representa a la velocidad hidrodinámica usual.

Para la densidad de ímpetu tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) + \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)] = 0, \quad (6.3.2)$$

donde hemos incluido al tensor de presiones $\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t)$, definido como,

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = & \int \frac{[(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))]}{m} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 \\ & - \frac{1}{2} \int \int_0^1 \mathbf{s}' (\nabla_{\mathbf{s}'} \phi(|\mathbf{s}'|)) f^{(2)}(\mathbf{r} - (1 - \lambda)\mathbf{s}', \mathbf{p}_1, \mathbf{r} + \lambda\mathbf{s}', \mathbf{p}_2, t) d\lambda d\mathbf{s}' d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

Si sustituímos las funciones de distribución (6.2.22) y (6.2.23) en la ecuación anterior podemos expresar al tensor de presiones para el FME-III como,

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{P}} = & \left[\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} k_B T(\mathbf{r}, t) \right] \underline{\mathbf{I}} - \\ & - \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \left[\int \frac{\mathbf{s}' \mathbf{s}'}{|\mathbf{s}'|} \left(\frac{d}{ds'} \phi(|\mathbf{s}'|) \right) f^{(2)}(\mathbf{r} + (1 - \lambda)\mathbf{s}', \mathbf{p}_1, \mathbf{r} - \lambda\mathbf{s}', \mathbf{p}_2, t) ds' d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 \right]. \end{aligned} \quad (6.3.4)$$

En la ecuación (6.3.4) $\underline{\mathbf{I}}$ representa al tensor unidad. Cabe señalar que ésta expresión para el tensor de presiones fué obtenido anteriormente por Kirkwood[3].

Definiendo a la presión hidrodinámica completa como un tercio de la traza del tensor de presiones, i.e.,

$$p = \frac{1}{3} \text{Tr} [\underline{\mathbf{P}}], \quad (6.3.5)$$

y sustituyendo (6.3.4) en (6.3.5) obtenemos que la presión hidrostática en el FME-III es,

$$p = \left[\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} k_B T(\mathbf{r}, t) \right] - \frac{1}{6} \int_0^1 d\lambda \left[\int |\mathbf{s}'| \left(\frac{d}{ds'} \phi(|\mathbf{s}'|) \right) f^{(2)}(\mathbf{r} + (1-\lambda)\mathbf{s}', \mathbf{p}_1, \mathbf{r} - \lambda\mathbf{s}', \mathbf{p}_2, t) ds' d\mathbf{p}_2 \mathbf{p}_1 \right]. \quad (6.3.6)$$

Por último tenemos el balance de la densidad de energía interna

$$\frac{\partial}{\partial t} \epsilon(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \left[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \epsilon(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_q(\mathbf{r}, t) \right] + \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) : \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (6.3.7)$$

en la ec. (6.3.7) aparece el flujo de calor como $\mathbf{J}_q(\mathbf{r}, t)$ cuya definición usual está dada en la ec. (4.3.10)

Las ecuaciones (6.3.1), (6.3.2) y (6.3.7) representan un conjunto completo de ecuaciones que describen al fluido denso a nivel hidrodinámico.

Si ahora nos preguntamos cuales son las ecuaciones correspondientes a los multiplicadores de Lagrange, las hallamos una vez que se sustituyen las funciones de distribución ecs. (6.2.22) y (6.2.23) en las ecuaciones de balance (6.3.1), (6.3.2), (6.3.7) y además en las definiciones correspondientes a los flujos. De la ecuación de conservación de masa obtenemos la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right] \left[\frac{m\alpha_1(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right] - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right] \times \\ & \quad \times \left[\int n(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left(g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) + (-\alpha_5(\mathbf{r}, t) + 1) \right) \mathbf{s}' \right] \\ & \quad - \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right] \left[\frac{3}{2} \ln T(\mathbf{r}, t) \right] + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0. \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

De la ecuación de balance de ímpetu tenemos que

$$\left[\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \right] + k_B T(\mathbf{r}, t) \left(\nabla_{\mathbf{r}} \ln \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \right) + k_B T(\mathbf{r}, t) (\nabla_{\mathbf{r}} \ln T(\mathbf{r}, t)) -$$

$$\frac{1}{2} \left[\int \nabla_{\mathbf{r}} \phi(|\mathbf{s}'|) \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) d\mathbf{s}' \right] = 0, \quad (6.3.9)$$

con el tensor de presiones que satisface

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = & -k_B T(\mathbf{r}, t) \left(\nabla_{\mathbf{r}} \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \right) - k_B T(\mathbf{r}, t) \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} (\nabla_{\mathbf{r}} \ln T(\mathbf{r}, t)) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \left[\int \nabla_{\mathbf{r}} \phi(|\mathbf{s}'|) \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) d\mathbf{s}' \right]. \end{aligned} \quad (6.3.10)$$

Por último de la ecuación de balance para densidad de energía interna se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} k_B \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \left(\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t)) \right) = & -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \left[\mathbf{J}_{qk} + \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)} \right] - \underline{\mathbf{P}} : \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \\ & + \int (\nabla_{\mathbf{s}'} \phi(|\mathbf{s}'|)) \cdot \left[\frac{\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1}{m} \right] \left(f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) \right) d\mathbf{s}' d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (6.3.11)$$

Con las ecuaciones (6.3.8) a (6.3.11) hemos completado la evolución del sistema en el Formalismo de Maximización de la Entropía III.

6.4 Límites del equilibrio para el FME-III

En esta sección mostramos los valores de multiplicadores de Lagrange en el equilibrio. En este límite, la función de distribución de una partícula es una función maxwelliana, a saber,

$$f_{eq}^{(1)} = \frac{\rho_{eq}}{m} (2\pi m k_B T^{eq})^{-3/2} \left[\exp - \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m k_B T^{eq}} \right) \right], \quad (6.4.1)$$

lo cual significa que el multiplicador asociado a la energía es el inverso de la temperatura en el equilibrio, $\alpha_3^{eq} = T_{eq}^{-1}$ y $\frac{\rho^{eq}}{m}$ puede reescribirse como la densidad de número de

partículas n^{eq} . Como hemos hecho notar anteriormente $\alpha_2 = 0 = \alpha_2^{eq}$, que se sigue cumpliendo en el estado de equilibrio.

El siguiente paso es analizar la función de distribución de correlaciones por pares en el equilibrio, cuya expresión es la siguiente

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \left(g_{\infty}^{(2)}\right)^{eq} \exp \left[-\frac{\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B T^{eq}} \right], \quad (6.4.2)$$

En ésta expresión $g_{\infty}^{(2)}$ está asociado a las fluctuaciones de la densidad y tiene que ver con la normalización de $g^{(2)}$ a través de la restricción en (6.2.6) y de la relación (6.2.19) en el límite del equilibrio, es decir,

$$\left(g_{\infty}^{(2)}\right)^{eq} = \frac{\alpha_{\rho}^{eq} - 1}{\int n^{eq}(\mathbf{s}' + \mathbf{r}) \left(\left[\exp \left(-\frac{\phi(|\mathbf{s}'|)}{k_B T^{eq}} \right) - 1 \right] \right) d\mathbf{s}'}. \quad (6.4.3)$$

En el equilibrio total el sistema es homogéneo, la densidad de número de partículas es independiente de la posición que implica de manera inmediata que,

$$\left(g_{\infty}^{(2)}\right)^{eq} = \frac{\alpha_{\rho}^{eq} - 1}{n^{eq} \int \left(\left[\exp \left(-\frac{\phi(|\mathbf{s}'|)}{k_B T^{eq}} \right) - 1 \right] \right) d\mathbf{s}'}, \quad (6.4.4)$$

Véase que en el denominador podemos reconocer de la teoría de líquidos en equilibrio al segundo coeficiente del virial $B_2(T^{eq})$ [4], definido como

$$B_2(T^{eq}) = -\frac{1}{2} \int \left[\exp \left(\frac{-\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B T^{eq}} \right) - 1 \right] d\mathbf{s}, \quad (6.4.5)$$

que al sustituirlo en la ecuación (6.4.4) da lugar al resultado,

$$\left(g_{\infty}^{(2)}\right)^{eq} = \frac{1 - \alpha_{\rho}^{eq}}{2n^{eq} B_2(T^{eq})}. \quad (6.4.6)$$

Existe evidencia indicando que para fluidos densos lejos del punto crítico, α_{ρ} generalmente está en el intervalo de 0.02 - 0.04 [5], de tal manera que en muy buena aproximación se tiene que este cociente es positivo y por la ecuación (6.4.6), que

$$\exp(-\alpha_5^{eq}) = \frac{1 - \alpha_{\rho}^{eq}}{2n^{eq} B_2(T^{eq})}, \quad (6.4.7)$$

es el valor para el multiplicador α_5 en el equilibrio y para un fluido denso homogéneo.

Como consecuencia, también tenemos que la función de distribución de correlaciones es ahora

$$g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1 - \alpha_\rho^{eq}}{2n^{eq}B_2(T^{eq})} \exp\left[-\frac{\phi}{k_B T^{eq}}\right]. \quad (6.4.8)$$

Ahora veamos que sucede con la densidad de masa del FME-III en el estado de equilibrio. Para ello partimos de su forma general ec. (6.2.14), i.e.,

$$\begin{aligned} \frac{\rho(\mathbf{r})}{m} &= \left[\left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{3/2} \right] \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B}\right) \times \\ &\times \exp\left(\int \frac{\dot{\rho}(\mathbf{s}' + \mathbf{r})}{m} [g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}') - g_\infty^{(2)}] ds'\right) \exp\left(-\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r})}{m} g_\infty^{(2)} \ln g_\infty^{(2)} ds'\right), \end{aligned} \quad (6.4.9)$$

Si ahora tomamos en cuenta que la densidad de masa es constante y que el valor de la f.d. de correlaciones está dado por (6.4.2), entonces nos queda que,

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{m} = n &= \left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B}\right) \times \\ &\times \exp\left(n \int g_\infty^{(2)} \left[\exp\left(\frac{\phi(|\mathbf{s}'|)}{k_B T^{eq}}\right) - 1 \right] ds'\right) \exp\left(-N g_\infty^{(2)} \ln g_\infty^{(2)}\right) \end{aligned} \quad (6.4.10)$$

Sustituyendo la ecuación (6.4.5) en la ecuación obtenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{m} = n &= \left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B}\right) \exp\left(-n g_\infty^{(2)} 2B_2(T^{eq})\right) \times \\ &\times \exp\left(-N g_\infty^{(2)} \ln g_\infty^{(2)}\right) \\ &= \left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B}\right) \exp\left(g_\infty^{(2)} \left[-n 2B_2(T^{eq}) - N \ln g_\infty^{(2)}\right]\right). \end{aligned} \quad (6.4.11)$$

De la ecuación anterior podemos despejar al multiplicador α_1 que falta identificar en el equilibrio, a saber,

$$\exp\left(1 + \frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B}\right) = \left(n \left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2}\right)^{-3/2}\right)^{-1} \exp\left(-g_\infty^{(2)} \left[n 2B_2(T^{eq}) + N \ln g_\infty^{(2)}\right]\right), \quad (6.4.12)$$

o de manera alternativa

$$\frac{\alpha_1^{eq} m}{k_B} = -\ln \left(n \left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{-3/2} \right) - 1 - g_\infty^{(2)} \left[n 2B_2(T^{eq}) + N \ln g_\infty^{(2)} \right]. \quad (6.4.13)$$

Con las ecuaciones (6.4.7) y (6.4.13) hemos terminado de calcular los valores de las funciones de Lagrange del Formalismo de Maximización de Entropía III en el estado de equilibrio.

Una pregunta adicional que podemos hacernos es acerca de la expresión para la funcional de entropía en el FME-III en el estado de equilibrio. La cual se obtiene sustituyendo las funciones de distribución ecs. (6.4.1) y (6.4.2) en la expresión (6.2.1), a saber,

$$\begin{aligned} \mathcal{S} = & \frac{1}{T^{eq}} \left(\int \epsilon d\mathbf{r} \right) - k_B N \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{-3/2} \left(\frac{N}{V} \right) \right] + \\ & - k_B N \int \frac{1}{2} n g^{(2)}(\mathbf{s}') \ln g_\infty^{(2)} ds'. \end{aligned} \quad (6.4.14)$$

Si no se hubiera incluido la restricción sobre las fluctuaciones de la densidad no aparecería el tercer término de la ec. (6.4.14), en su lugar tendríamos

$$-k_B N^2 \int \frac{1}{2V} g^{(2)}(\mathbf{s}') ds',$$

este término afectaría a las propiedades de la funcional de entropía en el equilibrio.

De la termodinámica sabemos cual es la relación que debe satisfacerse entre la funcional de entropía \mathcal{S} , la energía total $\mathcal{E} = \int \epsilon d\mathbf{r}$ y la energía libre \mathcal{A} , a saber

$$\mathcal{S}^{eq} = \frac{\mathcal{E}}{T^{eq}} - \frac{\mathcal{A}}{T^{eq}}, \quad (6.4.15)$$

Combinando las ecs. (6.4.14) y (6.4.15) podemos reconocer a la energía libre asociado al formalismo FME-III, ésto es

$$\frac{\mathcal{A}}{k_B T^{eq} N} = \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{-3/2} \left(\frac{N}{V} \right) \right] - \int \frac{1}{2} n g^{(2)}(\mathbf{s}') \ln \left(g_\infty^{(2)} \right)^{eq} ds', \quad (6.4.16)$$

que puede escribirse también como,

$$\frac{\mathcal{A}}{k_B T^{eq} N} = + \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T^{eq}}{h^2} \right)^{-3/2} \frac{N}{V} \exp \left(- \int \frac{1}{2} n g_{eq}^{(2)}(\mathbf{s}') \left(\ln g_{\infty}^{(2)} \right)^{eq} ds' \right) \right]. \quad (6.4.17)$$

Es de hacerse notar que la contribución de exceso, diferente a la del gas ideal, está relacionada con la interacción entre las partículas que conforman al sistema y es proporcional a la normalización de la f.d. de correlaciones. Recordando la relación para dicha normalización dada por la ec. (6.4.6) vemos que depende de las fluctuaciones de la densidad y mientras estemos describiendo al sistema lejos de un punto crítico la contribución α_ρ es pequeña; de lo contrario las fluctuaciones de la densidad se verán seriamente incrementadas.

Con esta última anotación hemos culminado la descripción hidrodinámica en la que reducimos la información relevante al sistema hasta tener solamente a las variables macroscópicas densidad de masa, ímpetu, energía interna y las fluctuaciones de la densidad. Esta última restricción juega el papel de normalización para la f.d. de correlaciones y es sumamente relevante en la descripción del gas denso, pues nos conduce a una contribución nueva, ver el último término de la ec. (6.4.14). El hecho de que la normalización de la f.d. de correlaciones difiera de la unidad es un resultado consistente con las anotaciones de un trabajo de V.J. Menon y J. Lahiri [6], en donde ellos analizan las consecuencias respecto al factor de estructura del fluido denso.

6.5 Conclusiones

Hemos descrito en este capítulo a un gas denso, en un nivel de descripción macroscópico en el que nuestras variables relevantes en la descripción son las variables

conservadas y las fluctuaciones de la densidad. En el esquema del FME-III no hemos partido de la funcional de entropía de Gibbs en el proceso de maximización sino de la funcional que habíamos obtenido en el Formalismo de Maximización de la Entropía I, pues como hemos visto anteriormente es realmente confiable para la descripción del gas denso. Sin embargo habrá que hacer notar que en este nivel de descripción las correlaciones en ímpetu se han perdido y las correlaciones en posición son las dominantes. En este esquema FME-III, también se deben satisfacer ecuaciones de evolución pero ahora para las variables macroscópicas, es decir las ecuaciones de balance de densidad de masa, ímpetu y energía. En cuanto a las fluctuaciones de la densidad éstas aparecen de forma explícita en las funciones de distribución y en la funcional de entropía maximizada.

Los límites del equilibrio son muy interesantes porque con ellos obtenemos los valores de todos los multiplicadores de Lagrange involucrados en la descripción. Otro aspecto relevante es que aunque las fluctuaciones de la densidad son despreciables en el caso de un gas denso, y ello conduce a una forma de la funcional maximizada (ec. 6.4.6), sabemos que esta contribución se vuelve muy importante en el caso del factor de estructura estático que involucra a la transformada de Laplace de la misma funcional, en concordancia con un trabajo reciente de V.J. Menon *et al*[6].

Referencias.

- [1] L.Romero-Salazar, M.Mayorga, R.M. Velasco, "The maximum entropy formalism in dense gases", *Physica A* **237** (1997) 150.
- [2] H.J.Kreuzer, " *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations* ", Clarendon (1981).
- [3] J.G.Kirkwood, "The statistical mechanical theory of transport proceses II. Transport

in gases”, J.Chem.Phys. **14**, 1946 347.

- [4] J.P.Hansen y I.R.McDonald “*The theory of simple liquids*”, (Academic Press, N.Y. 1976).
- [5] D.C. Wallace, “On the role of density fluctuations in the entropy of a fluid”, J. Chem. Phys. **87** (1987), 2282 ; “Statistical theory for the entropy of a liquid”, Phys.Rev.A **39** (1989) 4843;
- [6] V.J. Menon, J.Lahiri, “The asymptotic pair distribution function and the structure factor of classical fluids”, Physica A **168** (1990), 957.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Resumen. Este capítulo de la tesis está destinado a un resumen de los logros principales de este trabajo de Investigación Doctoral, asimismo se enunciarán algunas perspectivas a desarrollar.

El objetivo de este trabajo de investigación fue obtener una descripción completa de un gas denso fuera de equilibrio, que se modela como un conjunto de N partículas que interactúan a través de un potencial intermolecular suave, simétrico y aditivo por pares. Por descripción completa[1] debemos entender la que se obtiene mediante las funciones de distribución ó funciones de estado que maximizan a la funcional de entropía, bajo un conjunto de restricciones apropiadas, y a las ecuaciones de evolución para dichas funciones de estado. La manera de obtener las funciones de estado es a través de un principio variacional: el Formalismo de Maximización de Entropía (FME)[2] y a lo largo de este manuscrito se han mostrado tres conjuntos de restricciones diferentes, cada uno generando su respectiva descripción.

La primera descripción fué denotada como el FME-I[3] y en ella se maximizó la funcional de Gibbs bajo las siguientes restricciones: la normalización de la función de distribución(f.d.) de las N partículas que conforman al sistema y el conocimiento de las ff.d. de una y dos partículas. Como consecuencia, encontramos que las correlaciones entre pares de partículas dependen de sus posiciones y de sus ímpetus. Estas correlaciones permiten definir a los potenciales químicos generalizados y una interpretación posible de estas correlaciones está dada por la llamada difusión en jaula y en vórtice[4] que aparecen invariablemente en los gases densos. De hecho en un gas denso, un par de partículas que interactúa no se puede considerar aislado ya que se encuentra rodeado de terceras partículas que las rodean formando una jaula en su entorno. Depende del ímpetu del par de partículas el que puedan escapar de la jaula y/o se favorezca su movimiento libre. Las correlaciones dependientes de posiciones é ímpetus juegan un papel muy importante, no sólo en la interacción directa entre partículas, sino también en la evolución del sistema. En el esquema del FME-I la evolución de las funciones de estado está determinada por las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY. En la primera ecuación de la jerarquía,

la correspondiente a la f.d. de una partícula, aparece una fuerza promedio debido a la interacción directa entre pares de partículas; sin embargo en la ecuación cinética para la f.d. de dos partículas aparece un potencial efectivo debido a que cada par de partículas interactuantes se encuentra rodeado por las partículas restantes y además dicho potencial depende de la f.d. de tres partículas. La cerradura [5] de este par de ecuaciones se obtiene de manera consistente con el FME-I. Como el FME es un principio variacional, las ff.d. quedan escritas en términos de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, un multiplicador por cada restricción. De esta manera, la solución de las ecuaciones cinéticas puede intercambiarse por la solución de las ecuaciones de evolución para los multiplicadores. Independientemente del camino que se escoga, es de utilidad conocer los valores de dichos multiplicadores en el estado de equilibrio y tratar de ver la compatibilidad con los resultados que se conocen de la teoría de líquidos del equilibrio [6].

En cuanto a la funcional de entropía maximizada del FME-I debemos mencionar que concuerda con una generalización fuera de equilibrio de la funcional de entropía utilizada por Wallace [7], para describir y comparar con resultados experimentales de metales líquidos en estado de equilibrio.

Una segunda descripción que mostramos fué el FME-II, que se desarrolló principalmente para comparar con otras teorías cinéticas variacionales que existen en la literatura[8]. El conjunto de restricciones de esta descripción híbrida incluye además de las del FME-I el conocer a la densidad de energía interna y como resultado de esta nueva restricción obtuvimos un multiplicador de Lagrange adicional. Los potenciales químicos generalizados del FME-II contienen de manera explícita una generalización directa al potencial químico usual de la teoría de líquidos (loc.cit.cap.3 ref.12) más una contribución dependiente de los ímpetus. En cuanto a las ecuaciones de evolución del FME-II debemos satisfacer, además de las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY, también la ecuación de balance de energía interna; la cerradura de estas ecuaciones también fué obtenida de manera consistente con el FME-II. La discusión del estado de equilibrio del FME-II se dió en el capítulo 5.

Se presentó una primera comparación con las ff.d. de otras teorías cinéticas variacionales (KVT's por sus siglas en inglés [8]) y es conveniente señalar que encontramos que los fluidos densos que pueden describirse a través de las KVT's usuales, tienen como característica común que el potencial de interacción intermolecular es un potencial repulsivo y aún cuando incluyan una cola atractiva en su potencial, ésto no generaliza sus ff.d.. También se hizo una comparación [5,9] de las cerraduras para las ecuaciones cinéticas de teorías cinéticas variacionales[8] y de otras aproximaciones no variacionales[10].

El paso a otro nivel de descripción fué mostrado en el Formalismo de Maximización de Entropía III[11], en él se maximiza a la funcional de entropía del FME-I bajo las restricciones de densidad de masa, ímpetu, energía interna y las fluctuaciones de la densidad; en este caso las funciones de estado son las variables conservadas. Se identifican prácticamente todas las funciones de Lagrange y se mostró la descripción del FME-III en el equilibrio. En esta descripción es importante mostrar la relevancia que tienen las fluctuaciones de la densidad en un gas denso. Las correlaciones por pares juegan un papel importante, y aun cuando en el FME-III ya no dependen de los ímpetus, la densidad de masa puede expresarse como función de las correlaciones de una forma no trivial. Respecto a la funcional de entropía del FME-III, ésta presenta una estructura similar a una generalización del equilibrio local. En el esquema del FME-III las ecuaciones de evolución del sistema son las ecuaciones de conservación(o de balance) de densidad de masa, de ímpetu y de energía, a las que se les agrega una relación entre las fluctuaciones de la densidad y el segundo coeficiente del virial para cerrar la descripción.

De antemano estamos conscientes de que nuestra teoría para gases densos no está concluída y por ello tenemos un conjunto de perspectivas a desarrollar en investigaciones futuras.

Una cuestión inmediata, que no fué un objetivo de esta tesis, nos llevó a considerar el balance de las funcionales de entropía. A este respecto ya hemos analizado el balance de la funcional de entropía del FME-I [12]. La existencia de una cota superior para la producción de entropía también fue motivo de otro trabajo[13]. Ambos análisis nos permitieron darnos cuenta de la relación directa con la teoría de la información, relación que pretende ser estudiada con más detalle. En el balance de entropía, las fuerzas promedio de las ecuaciones cinéticas tienen una aportación importante porque el flujo y la producción de entropía quedan en función de ellas. En el análisis de los flujos y de la producción de entropía se propusieron valores para los multiplicadores indeterminados de Lagrange del FME-I, que fueron inspirados en los límites correspondientes al equilibrio. Para este caso es importante notar que la dependencia con los ímpetus de las correlaciones y no sólo de la posición contribuye en la expresión de la producción de entropía. Será conveniente hacer también el análisis del balance de entropía del FME-III.

Otra perspectiva es buscar el método de solución de las ecuaciones cinéticas para una situación alrededor del equilibrio, o bien buscar los coeficientes de transporte en algunos límites particulares, como lo es el caso difusivo. Esta perspectiva se inspirará en los métodos de la termodinámica de los procesos irreversibles[14].

Un trabajo adicional es la generalización al caso de un sistema denso con grados de

libertad internos, es decir gases densos poliatómicos. Para estos sistemas el FME-I debe ampliarse para que describa al sistema en el espacio fase de posiciones, ímpetus lineales y además momentos angulares. La generalización parece inmediata y puede complementarse con algunos resultados recientes acerca del cálculo de funciones de correlación de orientaciones [15] para el agua en estado líquido.

Será interesante generalizar nuestra teoría a otros sistemas más complejos para los cuales exista alguna información en la literatura sobre las funciones de correlación, como es el caso de los polímeros[16]. O bien una generalización del caso del gas monatómico pero en presencia de campos externos, como los plasmas[10, Klimontovich].

Con todo lo anterior queda claro que se ha abierto una nueva línea de investigación para abordar el estudio de los fluidos densos fuera de equilibrio.

Referencias

- [1] R.M. Lewis, "A unifying principle in statistical mechanics", *J.Math.Phys.* **8**, (1967) 1448.
- [2] E.T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics I" *Phys. Rev.* **106**, (1957) 620; II *Phys. Rev.* **108**, (1957) 171.
- [3] L.Romero-Salazar, M.Mayorga y R.M. Velasco, Maximum entropy formalism for a dense gas", *Physica A*, (aceptado); Sección 3.2-3 de ésta tesis.
- [4] E.G.D.Cohen, "Kinetic theory: understanding nature through colisions", *Am.J.Phys.* **61**, (1993) 524.
- [5] L.Romero-Salazar, M.Mayorga y R.M. Velasco, "The closure hypothesis in the maximum entropy formalism", *Physica A* **234** (1997) 830.
- [6] J.P.Hansen y I.R. McDonald *Theory of simple liquids* (Academic Press, N.Y. 1976); Capítulo 5 y sección 6.4 de ésta tesis.
- [7] D.C. Wallace, "Statistical mechanical theory of liquid entropy", *Intl. J. Quan.Chem.*, **52** (1994) 425; "Nonequilibrium statistical mechanics of a dense gas", *Phys. Rev.A* **35**, (1987) 4334; "On the role of density fluctuactions in the entropy of a fluid", *J. Chem. Phys.*, **87** (1989) 2282.
- [8] H. van Beijeren, "Kinetic theory of dense gases and liquids", en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, editor H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357. Y las referencias incluidas ahí.
- [9] Sección 3.3 de ésta tesis.

- [10] Y.L. Klimontovich, "*Kinetic Theory of Nonideal Gases and Nonideal Plasmas*", Pergamon Press (1982); N.N. Bogoliubov, "*Studies in Statistical Mechanics I*", ed.J. de Boer y G.E. Uhlenbeck, North-Holland (1979); D.B.Boerker y J.W. Dufty, "Degenerated quantum gases in the binary collision approximation", *Ann. Phys.* **119**, (1979) 43; R.F.Snider, W.J. Mullin y F.Laloë, "Analysis of certain binary collision approximation closures of the BBGKY hierarchy", *Physica A* **218**, (1995) 155.
- [11] Capítulo 6 de ésta tesis.
- [12] M.Mayorga, L.Romero-Salazar y R.M. Velasco, "Entropy balance equation for a dense gas", *Physica A* **327** (1997) 169; "Balance de entropía en la descripción de gases densos", M.Mayorga Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa(1997).
- [13] M.Mayorga, L.Romero-Salazar y R.M. Velasco, "Entropy production bound in a dense gas", (Sometido a publicación); A.R. Plastino, A. Plastino, "Fisher information and bounds to the entropy increase", *Phys.Rev.E* **52**, (1995) 4580; B.R.Frieden, "Fisher information, disorder, and the equilibrium distribution of physics, *Phys. Rev. A* **41**, (1990) 4265.
- [14] I.Pagonabarraga y J.M. Rubí, "Long-range correlations in diffusive systems away from equilibrium", *Phys.Rev.E.* **49**(1994) 267; también ver notas de la "Catedra Sandoval Vallarta: Mecánica estadística: sistemas fuera de equilibrio" impartida por J.M. Rubí, UAM-Iztapalapa 1996.
- [15] T. Lazaridis y M. Karplus, "Orientation correlations and entropy in water", *J.Chem.Phys.* **105** (1996) 4294; T.Lazaridis y M.E.Paulaitis, "Entropy of hydrophobic hydration: a new statistical mechanical formulation", *J.Phys.Chem.* **96** (1992) 3847; "Simulation studies of hydration entropy of simple, hydrophobic solutions", *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 635.
- [16] T.P. Lodge y M.Muthukumar, "Physical chemistry of polymers: entropy, interactions, and dynamics", *J.Chem.Phys.* **100**(1996) 13275; W. Brostow y J. Walasek "Statistical thermodynamics of polymer liquid crystals: competition between energetic and entropic effects", **105** (1996) 4367.

APÉNDICES



APENDICE 3A

El principio variacional en el FME-I

En este apéndice se muestra con detalle la construcción de la funcional I del Formalismo de Maximización de Entropía I. Para ello recordemos cual es la funcional de entropía a maximizar y bajo que restricciones se aplica el proceso. La funcional a maximizar es la funcional de entropía de Gibbs

$$\mathcal{S} = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) d\mathbf{x}^N. \quad (3A.1)$$

Para este primer esquema, el FME-I, las constricciones son

* la normalización de la f.d. de N -partículas

$$\int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = 1, \quad (3A.2)$$

* las f.d. de una partícula

$$f^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (3A.3)$$

* y la f.d. de dos partículas

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (3A.4)$$

La funcional a construir debe incluir a la información dada anteriormente y la forma de hacerlo es con la siguiente relación

$$I = \mathcal{S} + \sum (\lambda_k) (k - \text{ésima constricción}) \quad (3A.5)$$

donde se ha denotado como λ_k al multiplicador asociado a la k -ésima restricción, y las ecuaciones asociadas a las restricciones son de la forma siguiente $\psi(\mathbf{x}^N, t) = 0$. Ahora la pregunta es ¿cuál es la dependencia de estos multiplicadores con las variables del espacio fase y qué caracter tensorial tienen?.

Para empezar, la dependencia del multiplicador está en función directa con la restricción que le corresponde dado que la funcional de entropía es una función escalar, que sólo depende del tiempo, y por lo tanto tenemos que la suma que le precede en (3A.5) debe tener estas mismas características. Entonces de la normalización

$$\zeta(t) k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] = 0. \quad (3A.6)$$

en este caso no hay necesidad de una integración adicional.

Para la función de distribución de una partícula se tiene que,

$$\int \lambda(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 = 0, \quad (3A.7)$$

la función de Lagrange puede tener una dependencia (\mathbf{x}_1, t) , i.e., en la posición, en el ímpetu y en el tiempo dando lugar a una ecuación de restricción escalar con dependencia en \mathbf{x}_1 y t , para la cual sí hay necesidad de incluir una integración en $d\mathbf{x}_1 = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$.

En el caso de la restricción acerca de la f.d. de dos partículas se requiere de manera similar de un multiplicador dependiente de dos posiciones en el espacio μ de \mathbf{x}_1 y \mathbf{x}_2 , y del tiempo t y además de dos integraciones $d\mathbf{x}_1, d\mathbf{x}_2$ para dejar únicamente la dependencia temporal.

$$\int k_B \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 0. \quad (3A.8)$$

Ahora sustituyendo (3A.1), (3A.6-8) en (3A.5) llegamos a

$$\begin{aligned} I(t) = & -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) d\mathbf{x}^N \\ & + \zeta(t) k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] \\ & + \int \lambda(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\ & + \int k_B \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (3A.9)$$

Aquí hemos presentado la construcción de la funcional I , y en seguida mostraremos como se procede con su derivada funcional del estado $\rho(\mathbf{x}^N, t) = \rho^N$ al estado $\rho^N + \delta\rho^N$. Para empezar todas las restricciones tienen una dependencia funcional con ρ^N , entonces al derivar funcionalmente se tiene

$$\begin{aligned} \delta I = & -k_B \int \delta\rho^N \left[\ln(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) + 1 \right] d\mathbf{x}^N \\ & - \zeta(t) k_B \int \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \\ & - \int \lambda(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[\int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\ & - \int k_B \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[\int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (3A.10)$$

si agrupamos los términos que involucran a $\delta\rho^N$ en una sola integración tenemos

$$\begin{aligned} \delta I = & -k_B \int \delta\rho^N \left\{ \ln(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\int \lambda(\mathbf{x}_1, t) \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta\rho^N d\mathbf{x}_1 \right] \right. \\ & \left. - \left[\int \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] \right\} d\mathbf{x}^N. \end{aligned} \quad (3A.11)$$

y como además debe ser un extremo tenemos que igualar ésta variación a cero, i.e. $\delta I = 0$. Como la igualdad debe satisfacerse para todo el espacio μ , entonces el integrando debe anularse, es decir,

$$\left[\ln(N!h^{3N}\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\int \lambda(\mathbf{x}_1, t) \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_1 \right] - \left[\int \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] \right] = 0 \quad (3A.12)$$

Las funciones delta nos conducen a una expresión simplificada al hacer las integraciones, obteniéndose que,

$$\ln(N!h^{3N}\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t) \right] + \left[\sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right] = 0, \quad (3A.13)$$

que nos indica la forma explícita de la f.d. de N partículas que maximiza a la funcional de entropía, $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$.

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N!h^{3N} \exp(\zeta(t) - 1)} \left[\exp \left(- \sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t) \right) \right] \left[\exp \left(- \sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right) \right]. \quad (3A.14)$$

Esta es la ecuación (3.2.6) del texto.

APENDICE 3B

El desarrollo en cumulantes en el FME-I

En este apéndice se muestra el desarrollo en cumulantes del cual nos hemos auxiliado para tener expresiones más simples de las ff.d. de una y dos partículas. Empecemos por la forma inicial que tendrían dichas funciones antes de hacer el desarrollo en cumulantes, i.e.,

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \left\langle \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-1} \\
 &= \int \left(\frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right) \rho^{N-1}(\mathbf{x}^{N-1}, t) d\mathbf{x}^{N-1}.
 \end{aligned} \tag{3B.1}$$

en (3B.1) los primeros factores asociados a la funciones de partición no dependen de \mathbf{x}^N y el multiplicador λ no depende de \mathbf{x}^{N-1} y pueden salir de la integración. Tenemos que

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} (\exp [-\lambda(\mathbf{x}_1, t)]) \times \\
 &\quad \times \left(\int \exp - \left[\sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \rho^{N-1}(\mathbf{x}^{N-1}, t) d\mathbf{x}^{N-1} \right),
 \end{aligned} \tag{3B.2}$$

de manera semejante la función de distribución de dos partículas se escribe como,

$$\begin{aligned}
 f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \lambda(\mathbf{x}_2, t) - \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \times \\
 &\quad \times \int \left(\exp \left[-\sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right] \right) \rho^{N-2} d\mathbf{x}^{N-2}.
 \end{aligned} \tag{3B.3}$$

En principio podríamos dejar expresadas a las ff.d. como en (3B.2) y (3B.3), sin embargo es conveniente hacer un desarrollo en cumulantes de los promedios que subsisten en las funciones de distribución reducidas. En general, necesitaríamos encontrar la función característica $C_{N-1}(\mathbf{z}, t)$ de la función siguiente

$$\begin{aligned}
 &\int \left(\exp \left[-\sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right) \rho^{N-1} d\mathbf{x}^{N-1} = \\
 &= \left\langle \exp \left[-\sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-1} = \left\langle \exp - \left(\sum_j^{N-1} \mathcal{V}_j \right) \right\rangle_{N-1}.
 \end{aligned} \tag{3B.4}$$

Para ello requerimos de la relación más general

$$\begin{aligned}
 C_n(\mathbf{z}, t) &= \langle \exp \mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n \\
 &= \left\langle \exp + \sum_j^n \mathcal{V}_j \right\rangle_n.
 \end{aligned} \tag{3B.5}$$

El logaritmo de la función característica se puede desarrollar en cumulantes[1] como se muestra a continuación.

$$\ln \langle \exp i\mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{i^r}{r!} \sum_m \ll \phi_2^{m_2} \phi_3^{m_3} \dots \phi_N^{m_N} \gg \mathbf{z}_2^{m_2} \mathbf{z}_3^{m_3} \dots \mathbf{z}_N^{m_N} \delta(r, \sum_{k=2}^n m_k). \quad (3B.6)$$

Haciendo explícitas las sumas que aparecen en la ecuación anterior tenemos que,

$$\begin{aligned} \ln \langle \exp i\mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n &= \frac{i}{1!} [(\ll \phi_1 \gg) \mathbf{z}_1 + (\ll \phi_2 \gg) \mathbf{z}_2 + \dots + (\ll \phi_n \gg) \mathbf{z}_n] + \\ &+ \frac{i^2}{2!} (\ll \phi_1 \phi_2 \gg) \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 + \dots + \frac{i^2}{2!} (\ll \phi_n \phi_{n-1} \gg) \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} + \\ &+ \frac{i^3}{3!} (\ll \phi_1 \phi_2 \phi_3 \gg) \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 \mathbf{z}_3 + \dots + \frac{i^3}{3!} (\ll \phi_n \phi_{n-1} \phi_{n-2} \gg) \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \mathbf{z}_{n-2} + \dots \end{aligned} \quad (3B.7)$$

Los paréntesis angulares dobles representan un desarrollo en cumulantes con los cuales se reescribe la ec. (3B.7), obteniéndose que

$$\begin{aligned} \ln \langle \exp i\mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n &= \frac{i}{1!} [(\langle \phi_1 \rangle) \mathbf{z}_1 + (\langle \phi_2 \rangle) \mathbf{z}_2 + \dots + (\langle \phi_n \rangle) \mathbf{z}_n] + \frac{i^2}{2!} (\langle \phi_1 \phi_2 \rangle \\ &- \langle \phi_1 \rangle \langle \phi_2 \rangle) \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 + \dots + \frac{i^2}{2!} (\langle \phi_n \phi_{n-1} \rangle - \langle \phi_n \rangle \langle \phi_{n-1} \rangle) \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \\ &+ \frac{i^3}{3!} (\langle \phi_1 \phi_2 \phi_3 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 \rangle \langle \phi_3 \rangle - \langle \phi_1 \rangle \langle \phi_2 \phi_3 \rangle - \langle \phi_2 \rangle \langle \phi_1 \phi_3 \rangle \\ &+ 2 \langle \phi_1 \rangle \langle \phi_2 \rangle \langle \phi_3 \rangle) \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 \mathbf{z}_3 + \dots + \frac{i^3}{3!} (\langle \phi_n \phi_{n-1} \phi_{n-2} \rangle - \langle \phi_n \rangle \langle \phi_{n-1} \phi_{n-2} \rangle \\ &- \langle \phi_n \phi_{n-1} \rangle \langle \phi_{n-2} \rangle - \langle \phi_{n-1} \rangle \langle \phi_n \phi_{n-2} \rangle + 2 \langle \phi_n \rangle \langle \phi_{n-1} \rangle \langle \phi_{n-2} \rangle) \times \\ &\mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \mathbf{z}_{n-2} + \dots \end{aligned} \quad (3B.8)$$

Si regresamos a la función exponencial que nos interesa, ec. (3.3.4), el producto escalar que aparece en la exponencial (3B.5) resulta ser:

$$i\mathbf{z} \cdot \phi = \sum_j^{N-1} \mathcal{V}_j = \sum_j^{N-1} \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) = \sum_j^{N-1} \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t), \quad (3B.9)$$

que satisface

$$\mathcal{V}_j = i\mathbf{z}_j \phi_j.$$

Podemos reescribir el desarrollo en cumulantes ec.(3B.8), para identificar nuestra suma de multiplicadores γ , utilizando (3B.9), i.e.,

$$\begin{aligned} \ln \langle \exp i\mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n &= [(\langle i\phi_1 \mathbf{z}_1 \rangle) + (\langle i\phi_2 \mathbf{z}_2 \rangle) + \dots + (\langle i\phi_n \mathbf{z}_n \rangle)] \\ &+ \frac{1}{2!} (\langle i^2 \phi_1 \phi_2 \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 \rangle - \langle i\phi_1 \mathbf{z}_1 \rangle \langle i\phi_2 \mathbf{z}_2 \rangle) + \dots + \frac{1}{2!} (\langle i^2 \phi_n \phi_{n-1} \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \rangle \\ &- \langle i\phi_n \mathbf{z}_n \rangle \langle i\phi_{n-1} \mathbf{z}_{n-1} \rangle) + \dots + \frac{1}{3!} (\langle i^3 \phi_1 \phi_2 \phi_3 \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 \mathbf{z}_3 \rangle - \langle i^2 \phi_1 \phi_2 \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2 \rangle \langle i\phi_3 \mathbf{z}_3 \rangle \\ &- \langle i\phi_1 \mathbf{z}_1 \rangle \langle i^2 \phi_2 \phi_3 \mathbf{z}_2 \mathbf{z}_3 \rangle - \langle i\phi_2 \mathbf{z}_2 \rangle \langle i^2 \phi_1 \phi_3 \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_3 \rangle + 2 \langle i\phi_1 \mathbf{z}_1 \rangle \langle i\phi_2 \mathbf{z}_2 \rangle \times \\ &\langle i\phi_3 \mathbf{z}_3 \rangle) + \dots \\ &+ \frac{1}{3!} (\langle i^3 \phi_n \phi_{n-1} \phi_{n-2} \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \mathbf{z}_{n-2} \rangle - \langle i\phi_n \mathbf{z}_n \rangle \langle i^2 \phi_{n-1} \phi_{n-2} \mathbf{z}_{n-1} \mathbf{z}_{n-2} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \langle i^2 \phi_n \phi_{n-1} \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-1} \rangle \langle i \phi_{n-2} \mathbf{z}_{n-2} \rangle - \langle i \phi_{n-1} \mathbf{z}_{n-1} \rangle \langle i^2 \phi_n \phi_{n-2} \mathbf{z}_n \mathbf{z}_{n-2} \rangle \\
& + \langle i \phi_n \mathbf{z}_n \rangle \langle i \phi_{n-1} \mathbf{z}_{n-1} \rangle \langle i \phi_{n-2} \mathbf{z}_{n-2} \rangle + \dots
\end{aligned} \tag{3B.10}$$

Escribiendo la expresión anterior en términos de las funciones \mathcal{V}_j tenemos que:

$$\begin{aligned}
& \ln \langle \exp i \mathbf{z} \cdot \phi \rangle_n = (\langle \mathcal{V}_1 \rangle + \langle \mathcal{V}_2 \rangle + \dots + \langle \mathcal{V}_n \rangle) \\
& + \frac{1}{2!} (\langle \mathcal{V}_1 \mathcal{V}_2 \rangle - \langle \mathcal{V}_1 \rangle \langle \mathcal{V}_2 \rangle) + \dots + \frac{1}{2!} (\langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-1} \rangle - \langle \mathcal{V}_n \rangle \langle \mathcal{V}_{n-1} \rangle) \\
& + \frac{1}{3!} (\langle \mathcal{V}_1 \mathcal{V}_2 \mathcal{V}_3 \rangle - \langle \mathcal{V}_1 \mathcal{V}_2 \rangle \langle \mathcal{V}_3 \rangle - \langle \mathcal{V}_1 \rangle \langle \mathcal{V}_2 \mathcal{V}_3 \rangle - \dots - \langle \mathcal{V}_1 \rangle \langle \mathcal{V}_3 \mathcal{V}_1 \rangle \\
& - 2 \langle \mathcal{V}_1 \rangle \langle \mathcal{V}_2 \rangle \langle \mathcal{V}_3 \rangle) + \dots + \frac{1}{3!} (\langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-1} \mathcal{V}_{n-2} \rangle - \langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-1} \mathcal{V}_{n-2} \rangle \\
& - \langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-1} \rangle \langle \mathcal{V}_{n-2} \rangle - \langle \mathcal{V}_{n-1} \rangle \langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-2} \rangle + 2 \langle \mathcal{V}_n \mathcal{V}_{n-1} \rangle \langle \mathcal{V}_{n-2} \rangle) \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{3B.11}$$

Como la ec. (3B.11) contiene una suma infinita de términos, podemos preguntarnos si hay manera de cortarla y solo conservar los primeros. Para ello veamos como reescribir a los términos que involucran a los cumulantes pares,

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle &= \langle [\mathcal{V}_k - \langle \mathcal{V}_k \rangle] [\mathcal{V}_l - \langle \mathcal{V}_l \rangle] \rangle \\
&= \langle [\delta \mathcal{V}_k] [\delta \mathcal{V}_l] \rangle,
\end{aligned} \tag{3B.12}$$

esto significa que están directamente relacionados con un promedio del producto de dos fluctuaciones. De manera análoga, los términos que involucran a cumulantes de tercias se reescriben como

$$\begin{aligned}
& \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \mathcal{V}_m \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \mathcal{V}_m \rangle + \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_m \rangle + \langle \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_m \rangle \\
& + \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_m \rangle = \langle [\mathcal{V}_k - \langle \mathcal{V}_k \rangle] [\mathcal{V}_l - \langle \mathcal{V}_l \rangle] [\mathcal{V}_m - \langle \mathcal{V}_m \rangle] \rangle = \\
& = \langle [\delta \mathcal{V}_k] [\delta \mathcal{V}_l] [\delta \mathcal{V}_m] \rangle,
\end{aligned} \tag{3B.13}$$

que también dependen de productos de fluctuaciones pero de tríos de fluctuaciones. Regresando al valor de las funciones \mathcal{V}_j y en particular para la ecuación (3B.4) $n = N - 1$ que es el total de partículas en el ensamble reducido, obtenemos que,

$$\begin{aligned}
& \left\langle \exp \left[- \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-1} = \left\langle \exp - \sum_j^{N-1} \mathcal{V}_j \right\rangle_{N-1} \\
& = \left\langle \exp - \left(\sum_j^{N-1} \langle \mathcal{V}_j \rangle_{N-1} + \sum_{j < k}^{N-1} \frac{1}{2!} \langle [\delta \mathcal{V}_j] [\delta \mathcal{V}_k] \rangle_{N-1} \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{j < k < m}^{N-1} \frac{1}{3!} \langle [\delta \mathcal{V}_j] [\delta \mathcal{V}_k] [\delta \mathcal{V}_m] \rangle_{N-1} + \dots \right) \right\rangle_{N-1}
\end{aligned} \tag{3B.14}$$

Si incluimos ahora a los multiplicadores γ en la ec. (3B.14) llegamos al siguiente resultado,

$$\begin{aligned}
& \left\langle \exp \left[- \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-1} = \left\langle \exp - \sum_j^{N-1} \gamma_{1,j} \right\rangle_{N-1} \\
& = \left\langle \exp - \left(\sum_j^{N-1} \langle \gamma_{1,j} \rangle_{N-1} + \sum_{j < k}^{N-1} \frac{1}{2!} \langle [\delta \gamma_{1,j}] [\delta \gamma_{1,k}] \rangle_{N-1} \right. \right. \\
& \left. \left. + \dots \right) \right\rangle_{N-1}
\end{aligned}$$

$$+ \sum_{j < k < m}^{N-1} \frac{1}{3!} \langle [\delta\gamma_{1j}][\delta\gamma_{1k}][\delta\gamma_{1m}] \rangle_{N-1} \Bigg) \quad (3B.15)$$

De la ec. (3B.15) identificamos que al cortar la serie de cumulantes desde la suma de pares de fluctuaciones en adelante, lo que se estará despreciando es el promedio del producto de fluctuaciones por pares, por tercias, etc. Pero además la forma que toma nuestro promedio es más simple bajo estas consideraciones y tenemos que,

$$\left\langle \exp \left[- \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-1} = \exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} = \exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma_{1j} \right\rangle_{N-1} \quad (3B.16)$$

Pero esto es válido no sólo para el caso de los promedios sobre un ensamble de $N-1$ partículas, sino en general para un ensamble de n partículas, como se ve en el desarrollo general anterior. Sin embargo si nos preguntamos por como reescribir a los promedios de la f.d. de dos partículas (ec. 3B.3), debemos tener en cuenta que no sólo los promedios son sobre un ensamble diferente al referente a $f^{(1)}$ (un ensamble de $N-2$ partículas) sino que además en el exponente asociado a este promedio aparece una combinación de multiplicadores γ evaluados en dos posiciones diferentes del espacio μ . Tenemos que buscar otra equivalencia de las funciones \mathcal{V}_j de la ecuación (3B.9), asociada a los exponentes que aparecen en (3B.3), i.e.,

$$\sum_{j=3}^N \mathcal{V}_j = \sum_{j=3}^N \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \mathcal{V}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t). \quad (3B.17)$$

Podemos proceder como en el caso anterior y reemplazamos las exponenciales en (3B.3) por las siguiente expresión

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[- \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right] \right\rangle_{N-2} &= \exp \left\langle - \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \times \\ &\times \exp \left\langle - \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \end{aligned} \quad (3B.18)$$

al cortar el desarrollo de la serie de cumulantes en el primer término estamos despreciando los promedios de productos de dos, tres o mas fluctuaciones de \mathcal{V}_j , pero con la redefinición de las funciones \mathcal{V}_j es necesario sustituir (3B.17) en la expresión (3B.12), es decir

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle &= \langle [\mathcal{V}_k - \langle \mathcal{V}_k \rangle] [\mathcal{V}_l - \langle \mathcal{V}_l \rangle] \rangle \\ &= \langle [\gamma_{1j} + \gamma_{2j}] - \langle [\gamma_{1j} + \gamma_{2j}] \rangle \rangle \langle [\gamma_{1k} + \gamma_{2k}] - \langle [\gamma_{1k} + \gamma_{2k}] \rangle \rangle, \end{aligned} \quad (3B.19)$$

desarrollando este promedio de funciones tenemos

$$\langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle = \langle \delta\gamma_{1j} \delta\gamma_{1k} \rangle + \langle \delta\gamma_{1j} \delta\gamma_{2k} \rangle + \langle \delta\gamma_{2j} \delta\gamma_{1k} \rangle + \langle \delta\gamma_{2j} \delta\gamma_{2k} \rangle. \quad (3B.20)$$

Entonces se están despreciando los productos de dos, tres o más fluctuaciones de los multiplicadores γ y podemos reescribir a los promedios de (3B.3) como,

$$\begin{aligned} &\int \left(\exp \left[- \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right] \right) \rho^{N-2} d\mathbf{x}^{N-2} = \\ &= \left(\exp \left[- \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right] \right) \left(\exp \left[- \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right] \right). \end{aligned} \quad (3B.21)$$

Una vez que sustituimos (3B.16) y (3B.21), en las funciones de distribución para una y dos partículas, ecs. (3B.2) y (3B.3), obtenemos las expresiones (3.2.9) y (3.2.10) del texto. Asimismo los promedios que aparezcan en las funciones de distribución reducidas de tres partículas en adelante pueden ser analizadas de manera análoga. Para terminar éste apéndice, debemos enfatizar que el desarrollo en cumulantes nos permite despreciar el promedio de productos de dos, tres o más fluctuaciones de las funciones $\gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l)$, es decir que estamos despreciando promedios de productos de

$$\delta\gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) = \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) - \langle \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) \rangle$$

Es importante señalar que este corte del desarrollo en cumulantes es exacto en el equilibrio, para el caso de un potencial de coraza repulsiva.

Referencias.

- [1] C.W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods in physics, chemistry and natural sciences*, Ed. Springer-Verlag, Alemania (1985).



APENDICE 3C

La Funcional de Entropía maximizada en el FME-I

En este apéndice se muestra la reescritura de la funcional de entropía maximizada en el FME-I, en términos de las f.d. de una y dos partículas. Para lo cual partimos de la funcional de entropía ec. (3.2.19)

$$S = k_B \left\langle \sum_{i=1}^N \lambda(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N + k_B \left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N + k_B \langle \ln Z_N \rangle_N. \quad (3C.1)$$

Despejando al multiplicador de Lagrange λ de la expresión para la función de distribución de una partícula (3.2.13) obtenemos que,

$$\lambda(\mathbf{x}_i, t) = \lambda_i = -\ln f_i^{(1)} + \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] + \left\langle \sum_{j \neq i}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1}. \quad (3C.2)$$

Si promediamos al multiplicador λ_i , dado por la ec. (3C.2), con la f.d. de N partículas $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ (ec.(3.2.8)) y hacemos la suma sobre las N partículas del sistema llegamos a las siguientes expresiones: para el primer término de la ec. 3C.2,

$$\begin{aligned} -\sum_{i=1}^N \left\langle \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N &= -\sum_{i=1}^N \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}^N \\ &= -\sum_{i=1}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-1} \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\ &= -\sum_{i=1}^N \int \frac{(N-1)!}{N!} f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\ &= -\int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i. \end{aligned} \quad (3C.3)$$

para pasar del segundo renglón al tercer renglón de la ec. (3A.3), hemos utilizado la definición de la f.d. reducida ec.(3.1.3) con $s = 1$.

Las funciones de partición solo dependen del tiempo entonces, el segundo término de la ec. (3A.2) se escribe como

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] \right\rangle_N = N \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right]. \quad (3C.4)$$

Para realizar el promedio del tercer término de la ec.(3C.2), usamos la definición de los potenciales químicos generalizados (ec. 3.2.12),

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \left\langle \sum_{i \neq j}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle \right\rangle_N = N \langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \rangle_N \quad (3C.5)$$

Las ecuaciones (3C.3), (3C.4) y (3C.5) representan al primer término que aparece en la funcional de entropía maximizada ec.(3C.1). Procedamos al análisis del segundo término de la funcional de entropía, ec. (3C.1).

De la expresión para la f.d. de correlaciones binarias, ec. (3.2.16), podemos despejar el multiplicador de Lagrange γ_{ij} , i.e.,

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) = \gamma_{ij} = & -\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \\ & - \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right). \end{aligned} \quad (3C.6)$$

Integrando el multiplicador γ_{ij} sobre el ensamble de N partículas $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ y sumando sobre todos los pares de partículas, obtenemos las siguientes contribuciones:

Del primer término de la ec. (3C.6) nos resulta que,

$$\begin{aligned} - \sum_{i < j}^N \left\langle \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N &= - \sum_{i < j}^N \int \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= - \sum_{i < j}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \sum_{i < j}^N \frac{1}{N(N-1)} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \end{aligned} \quad (3C.7)$$

Como el segundo sumando del miembro derecho de la ec. (3C.6) depende únicamente del tiempo, se obtiene la siguiente identidad,

$$- \sum_{i < j}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\rangle_N = - \frac{N(N-1)}{2} \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right]. \quad (3C.8)$$

Utilizando nuevamente la definición para los potenciales químicos generalizados en el último término de la ec. (3C.6), obtenemos que,

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^2 \left\langle \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right) \right\rangle_N \\ &= - \sum_{i < j}^N \left\langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N. \end{aligned} \quad (3C.9)$$

Sustituyendo las ecs. (3C.3-5) en el primer término de la ec. (3C.1) e incorporando las ecuaciones (3C.7-9) en el segundo sumando de la ec. (3C.1) obtenemos la ec. buscada, i.e. la ecuación (3.2.20).

APENDICE 3D

El principio variacional en el FME-II

En este apéndice se muestra con detalle la construcción de la funcional \mathcal{I} del Formalismo de Maximización de Entropía II. Para ello recordemos cual es la funcional de entropía a maximizar y bajo que restricciones se aplica el proceso. La funcional a maximizar es la funcional de entropía de Gibbs

$$\mathcal{S} = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N, t) \ln (N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N, t)) d\mathbf{x}^N, \quad (3D.1)$$

Para este segundo esquema, el FME-II, las restricciones son

* la normalización de la f.d. de N -partículas

$$\int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N = 1, \quad (3D.2)$$

* la f.d. de una partícula

$$f^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (3D.3)$$

* la f.d. de dos partículas

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N. \quad (3D.4)$$

y la densidad de energía interna

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{r}_1, t) = & \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \frac{1}{2} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t), \end{aligned} \quad (3D.5)$$

donde

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{\int \mathbf{p}_1 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1}{\int m f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1}, \quad (3D.6)$$

es la velocidad hidrodinámica y $\phi(r_{kl})$ es el potencial de interacción, este último dependiente de la distancia de separación entre las partículas $r_{kl} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|$.

Con la información dada anteriormente construimos la funcional \mathcal{I} utilizando la relación siguiente

$$\mathcal{I} = \mathcal{S} + \sum (\lambda_k) (k - \text{ésima restricción}), \quad (3D.7)$$

en la ec. (3D.7), se ha denotado como λ_k al multiplicador asociado a la restricción k -ésima, y las restricciones son de la forma siguiente $\Psi(\mathbf{x}^N, t) = 0$. De manera semejante al desarrollo mostrado en el apéndice 3A, podemos escribir a la funcional \mathcal{I} correspondiente a este esquema, i.e.

necesario cuestionarnos por la dependencia de estas funciones de Lagrange en el espacio fase μ , aparte de su dependencia temporal. La dependencia está en función de la restricción. Como la funcional de entropía puede solamente depender del tiempo y es un escalar, asimismo la suma que le precede en (3D7) debe tener estas mismas características. Entonces de la normalización

$$\xi(t)k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] = 0 \quad (3D.8)$$

en este caso no hay necesidad de una integración adicional. Para la función de distribución de una partícula se tiene

$$\int \eta(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 = 0, \quad (3D.9)$$

para esta restricción sí hay necesidad de incluir una integración en $d\mathbf{x}_1 = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ y la función de Lagrange puede tener una dependencia (\mathbf{x}_1, t) , i.e., en la posición, en el ímpetu y en el tiempo. Además en el caso de la restricción acerca de la f.d. de dos partículas se requieren de más integraciones y de un multiplicador con dependencia en el espacio μ de posiciones é ímpetus \mathbf{x}_1 y \mathbf{x}_2 y del tiempo t . Como sigue

$$\int k_B \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 0. \quad (3D.10)$$

Por último, la densidad de energía interna como restricción se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \int k_B \beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) \right] d\mathbf{r}_1 = 0. \end{aligned} \quad (3D.11)$$

en (3D.11) aparece una integración en posición $d\mathbf{r}_1$ y el multiplicador β asociado a la energía depende de la posición y del tiempo, (\mathbf{r}_1, t) .

Ahora sustituyendo (3D.1), (3D.8-11) en (3D.7) llegamos a

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(t) = & S + \xi(t)k_B \left[1 - \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] \\ & + \int \eta(\mathbf{x}_1, t) k_B \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) - \int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\ & + \int k_B \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ & + \int k_B \beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \int \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}^N \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (3D.12)$$

Aquí hemos presentado la construcción de la funcional \mathcal{I} , y ahora procederemos a obtener la derivada funcional de \mathcal{I} del estado $\rho(\mathbf{x}^N, t) = \rho^N$ al estado $\rho^N + \delta\rho^N$. Como todas las restricciones han sido escritas en términos de ρ^N , entonces al derivar se obtiene

$$\begin{aligned}
 \delta\mathcal{I} = & -k_B \int \delta\rho^N [\ln(N!h^{3N}\rho(\mathbf{x}^N, t)) + 1] d\mathbf{x}^N \\
 & -\xi(t)k_B \int \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \\
 & - \int \eta(\mathbf{x}_1, t)k_B \left[\int \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 \\
 & - \int k_B \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \left[\int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
 & - \int k_B \beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\int \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_i) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N d\mathbf{p}_1 \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta\rho^N d\mathbf{x}^N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \right] d\mathbf{r}_1. \tag{3D.13}
 \end{aligned}$$

Si en la ec. (3D.13) agrupamos los términos que involucran a $k_B \delta\rho^N$ en una sólo integración tenemos que,

$$\begin{aligned}
 \delta\mathcal{I} = & -k_B \int \delta\rho^N \left[\ln(N!h^{3N}\rho(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\int \eta(\mathbf{x}_1, t) \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta\rho^N d\mathbf{x}_1 \right] \right. \\
 & \left. + \left[\int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] \right. \\
 & \left. + \int \left[\beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\int \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_i) d\mathbf{p}_1 \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{1}{2} \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \right] d\mathbf{r}_1 \right] \left. \right] d\mathbf{x}^N. \tag{3D.14}
 \end{aligned}$$

Al aplicar la condición extrema, es decir al igualar ésta variación (ec. (3D.14)), a cero $\delta\mathcal{I} = 0$, se debe anular el integrando, es decir,

$$\begin{aligned}
 & \left[\ln(N!h^{3N}\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\int \eta(\mathbf{x}_1, t) \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta\rho^N d\mathbf{x}_1 \right] \right. \\
 & \left. + \left[\int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\int \frac{1}{2} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) d\mathbf{p}_1 \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{2} \int \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \phi(r_{kj}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \right] d\mathbf{r}_1 \right] = 0 \quad (3D.15)
\end{aligned}$$

Realizando las integraciones que permanecen en la ecuación (3D.15), las funciones delta nos conducen a una expresión simplificada

$$\begin{aligned}
& \ln \cdot (N! h^{3N} \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)) + 1 + \zeta(t) + \left[\sum_{k=1}^N \eta(\mathbf{x}_k, t) \right] + \left[\sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right] \\
& + \left[\beta(\mathbf{r}_1, t) \left[\sum_{k=1}^N \frac{1}{2} [\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2 \right] + \left[\sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \frac{[\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_1, t)]}{2} \phi(r_{kj}) \right] \right] = 0, \quad (3D.16)
\end{aligned}$$

la cual nos indica la forma explícita de la f.d. de N partículas que maximiza a la funcional de entropía, $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$.

$$\begin{aligned}
\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) &= \frac{1}{N! h^{3N} \exp(\xi(t) + 1)} \times \\
& \times \left[\exp \left(- \sum_{k=1}^N \eta(\mathbf{x}_k, t) + \left[\sum_{k=1}^N \beta(\mathbf{r}_k, t) \frac{1}{2} [\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2 \right] \right) \right] \times \\
& \times \left[\exp \left(- \sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j=1}}^N \frac{[\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_1, t)]}{2} \phi(r_{kj}) \right) \right] \quad (3D.17)
\end{aligned}$$

La ec. (3D.17) corresponde a la ec. (3.3.4) del texto.

APENDICE 3E

El desarrollo en cumulantes en el FME-II

En este apéndice se muestra el desarrollo en cumulantes del cual nos hemos ayudado para tener expresiones para las ff.d. de una y dos partículas, correspondientes al esquema del FME-II. Empecemos por la forma inicial que tendrían dichas funciones antes de hacer el desarrollo en cumulantes

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \left\langle \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \left(\exp \left[-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \beta(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \sum_{j=2}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \sum_{j=2}^N \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_k, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right] \right) \right\rangle_{N-1} \\
 &= \int \left(\frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \beta(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \sum_{j=2}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \sum_{j=2}^N \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_k, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right] \right) \rho^{N-1}(\mathbf{x}^{N-1}, t) d\mathbf{x}^{N-1}. \quad (3E.1)
 \end{aligned}$$

En la ec. (3E.1), los primeros factores asociados a la funciones de partición no dependen de \mathbf{x}^N y el multiplicador η no depende de \mathbf{x}^{N-1} y pueden salir de la integración. Es decir

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) &= \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \left(\exp \left[-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \beta(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right] \right) \\
 &\times \left(\int \exp - \left[\sum_{j=2}^N \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right] \rho^{N-1}(\mathbf{x}^{N-1}, t) d\mathbf{x}^{N-1} \right). \quad (3E.2)
 \end{aligned}$$

de manera semejante la función de distribución correspondiente a dos partículas se escribe como

$$\begin{aligned}
 f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \left(\exp \left[-\eta(\mathbf{x}_1, t) - \beta(\mathbf{r}_2, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_2, t)]^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \eta(\mathbf{x}_2, t) - \beta(\mathbf{r}_2, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_2, t)]^2 - \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \frac{1}{2} (\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t) + \beta_\phi(\mathbf{r}_2, t)) \phi(r_{12}) \right] \right) \\
 &\quad \times \int \left(\exp \left[-\sum_{j=3}^N \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2} (\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)) \phi(r_{1j}) \right] \right) \times \\
 &\quad \times \left(\exp \left[-\sum_{j=3}^N \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2} (\beta(\mathbf{r}_2, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)) \phi(r_{2j}) \right] \right) \rho^{N-2} d\mathbf{x}^{N-2}. \quad (3E.3)
 \end{aligned}$$

Ésta es la forma más general de escribir las ff.d. del FME-II, sin embargo es conveniente reescribir a los promedios que aparecen en (3E.2) y (3E.3) a través de una expansión en cumulantes. En general, necesitaríamos encontrar la función característica $C_{N-1}(\mathbf{z}, t)$ de la función siguiente

$$\begin{aligned}
& \int \left(\exp \left[- \sum_{j=2}^N \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right] \right) \rho^{N-1} d\mathbf{x}^{N-1} = \\
& = \left\langle \exp \left[- \sum_{j=2}^N \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) - \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right] \right\rangle_{N-1} \\
& = \left\langle \exp - \left(\sum_j \mathcal{V}_j \right) \right\rangle_{N-1}, \tag{3E.4}
\end{aligned}$$

De la ecuación (3E.4) podemos ver, que la diferencia respecto al desarrollo del apéndice 3B es la forma de la función \mathcal{V}_j . Dicha función se incluye en la función característica, pero el desarrollo en cumulantes sigue siendo válido. De tal manera que si nos saltamos los pasos intermedios que están explícitos en el apéndice 3B, llegamos a la siguiente relación

$$\begin{aligned}
\left\langle \exp - \sum_j^{N-1} \mathcal{V}_j \right\rangle_{N-1} &= \left\langle \exp \left(- \sum_j^{N-1} \langle \mathcal{V}_j \rangle_{N-1} + \sum_{j < k}^{N-1} \frac{1}{2!} \langle [\delta \mathcal{V}_j][\delta \mathcal{V}_k] \rangle_{N-1} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{j < k < m}^{N-1} \frac{1}{3!} \langle [\delta \mathcal{V}_j][\delta \mathcal{V}_k][\delta \mathcal{V}_m] \rangle_{N-1} + \dots \right) \right\rangle_{N-1}. \tag{3E.5}
\end{aligned}$$

si sólo conservamos con el primer término de la ec. (3E.5), estamos despreciando promedios de productos de dos fluctuaciones de \mathcal{V}_k

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle &= \langle [\mathcal{V}_k - \langle \mathcal{V}_k \rangle][\mathcal{V}_l - \langle \mathcal{V}_l \rangle] \rangle \\
&= \langle [\delta \mathcal{V}_k][\delta \mathcal{V}_l] \rangle, \tag{3E.6}
\end{aligned}$$

de tres fluctuaciones de \mathcal{V}_k

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \mathcal{V}_m \rangle - \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \mathcal{V}_m \rangle + \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_m \rangle + \langle \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_k \mathcal{V}_m \rangle \\
+ \langle \mathcal{V}_k \rangle \langle \mathcal{V}_l \rangle \langle \mathcal{V}_m \rangle &= \langle [\mathcal{V}_k - \langle \mathcal{V}_k \rangle][\mathcal{V}_l - \langle \mathcal{V}_l \rangle][\mathcal{V}_m - \langle \mathcal{V}_m \rangle] \rangle = \\
&= \langle [\delta \mathcal{V}_k][\delta \mathcal{V}_l][\delta \mathcal{V}_m] \rangle, \tag{3E.7}
\end{aligned}$$

y de orden superior. Veamos como se refleja en términos de los multiplicadores del FME-II, porque ahora

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_j &= \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \\
&= \psi_{1j} + \beta_{1j} \phi_{1j}. \tag{3E.8}
\end{aligned}$$

Si sustituimos los multiplicadores de Lagrange (ec. 3E.8), en (3E.6) tenemos que,

$$\begin{aligned}
\langle [\delta \mathcal{V}_k][\delta \mathcal{V}_l] \rangle &= \langle [(\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k})(\psi_{1l} + \beta_{1l} \phi_{1l})] - [(\psi_{1l} + \beta_{1l} \phi_{1l})(\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k})] \rangle = \\
&= \langle [(\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k}) - (\psi_{1l} + \beta_{1l} \phi_{1l})][(\psi_{1l} + \beta_{1l} \phi_{1l}) - (\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k})] \rangle. \tag{3E.9}
\end{aligned}$$

Si continuamos desarrollando la expresión (3E.9) obtenemos que,

$$\langle [\delta \mathcal{V}_k][\delta \mathcal{V}_l] \rangle = \langle \delta(\psi_{1k})\delta(\beta_{1l}\phi_{1l}) + \delta(\psi_{1k})\delta(\psi_{1l}) + \delta(\beta_{1k}\phi_{1k})\delta(\beta_{1l}\phi_{1l}) + \delta(\psi_{1l})\delta(\beta_{1k}\phi_{1k}) \rangle, \tag{3E.10}$$

esto significa que estamos despreciando los promedios de los productos de dos, tres o más fluctuaciones de los multiplicadores asociados a las correlaciones en posición y en ímpetu. Donde dichos productos incluyen

los productos de funciones de Lagrange cruzadas. Entonces al cortar la serie del desarrollo en cumulantes, tenemos la siguiente expresión.

$$\begin{aligned} \left\langle \exp - \sum_j^{N-1} \mathcal{V}_j \right\rangle_{N-1} &= \left\langle \exp \left(- \sum_j^{N-1} \langle \mathcal{V}_j \rangle_{N-1} \right) \right\rangle \\ &\left\langle \exp \left(- \sum_j^{N-1} \left\langle \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right\rangle_{N-1} \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3E.11)$$

Aunque solo es el cambio del promedio de la exponencial por la exponencial de un promedio ya hemos detallado la argumentación que está detrás del desarrollo. Ahora lo que nos faltaría es mostrar el desarrollo asociado al promedio que aparece en la función de distribución de dos partículas, ec. (3E.3). Para ello, necesitamos cambiar la función \mathcal{V}_j que aparece en la función característica, ec. (3E.5), ahora usaremos

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_j = \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, j, t) &= \left(\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) + \frac{[\beta(\mathbf{r}_1, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{1j}) \right) \\ &+ \left(\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) + \frac{[\beta(\mathbf{r}_2, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]}{2} \phi(r_{2j}) \right). \end{aligned} \quad (3E.12)$$

El desarrollo en cumulantes nos conduce a una expresión similar a (3E.5) pero donde la función \mathcal{V}_j es la mostrada en (3E.12). Al quedarnos sólo con el primer sumando de la serie estamos despreciando los promedios de los productos de dos, tres o más fluctuaciones de la función \mathcal{V}_j que en el lenguaje de nuestros multiplicadores equivale a despreciar los términos como:

$$\begin{aligned} \langle [\delta \mathcal{V}_k] [\delta \mathcal{V}_l] \rangle &= \langle (\psi_{1j} + \beta_{1j} \phi_{1j} + \psi_{2j} + \beta_{2j} \phi_{2j})(\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k} + \psi_{2k} + \beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle \\ &- \langle (\psi_{1j} + \beta_{1j} \phi_{1j} + \psi_{2j} + \beta_{2j} \phi_{2j}) \rangle \langle (\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k} + \psi_{2k} + \beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle \\ &\langle (\psi_{1j} + \beta_{1j} \phi_{1j} + \psi_{2j} + \beta_{2j} \phi_{2j}) - \langle \psi_{1j} + \beta_{1j} \phi_{1j} + \psi_{2j} + \beta_{2j} \phi_{2j} \rangle \rangle \times \\ &\times \langle (\psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k} + \psi_{2k} + \beta_{2k} \phi_{2k}) - \langle \psi_{1k} + \beta_{1k} \phi_{1k} + \psi_{2k} + \beta_{2k} \phi_{2k} \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (3E.13)$$

Desarrollando en la ec. (3E.13), el producto de multiplicadores de Lagrange, obtenemos que,

$$\begin{aligned} \langle [\delta \mathcal{V}_k] [\delta \mathcal{V}_l] \rangle &= \langle \delta \psi_{1j} \delta \psi_{1k} \rangle + \langle \delta \psi_{1j} \delta (\beta_{1k} \phi_{1k}) \rangle + \langle \delta \psi_{1j} \delta \psi_{2k} \rangle + \langle \delta \psi_{1j} \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle \\ &\langle \delta (\beta_{1j} \phi_{1j}) \delta \psi_{1k} \rangle + \langle \delta (\beta_{1j} \phi_{1j}) \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle + \langle \delta (\beta_{1j} \phi_{1j}) \delta \psi_{2k} \rangle + \langle \delta (\beta_{1j} \phi_{1j}) \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle \\ &\langle \delta \psi_{2j} \delta \psi_{1k} \rangle + \langle \delta \psi_{2j} \delta (\beta_{1k} \phi_{1k}) \rangle + \langle \delta \psi_{2j} \delta \psi_{2k} \rangle + \langle \delta \psi_{2j} \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle \\ &\langle \delta (\beta_{2j} \phi_{2j}) \delta \psi_{1k} \rangle + \langle \delta (\beta_{2j} \phi_{2j}) \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle + \langle \delta (\beta_{2j} \phi_{2j}) \delta \psi_{2k} \rangle + \langle \delta (\beta_{2j} \phi_{2j}) \delta (\beta_{2k} \phi_{2k}) \rangle. \end{aligned} \quad (3E.14)$$

En la ec. (3E.14) se observa que los términos que se desprecian son nuevamente promedios de productos de fluctuaciones de los multiplicadores de Lagrange $\beta_{kl} \phi_{kl}$ y ψ_{kl} evaluados en diferentes posiciones del espacio μ y términos cruzados. Una vez que sustituimos las exponenciales de los promedios (3E.11) y (3E.14) en las definiciones de las ff. d. de una y dos partículas (3E.2),(3E.3) tendremos las ecuaciones (3.3.7) y (3.3.8) del texto.



APENDICE 3F

La Funcional de Entropía maximizada en el FME-II

En este apéndice se muestra la reescritura de la funcional de entropía maximizada en el FME-II, en términos de las f.d. de una y dos partículas. Para lo cual partimos de la funcional de entropía ec. (3.2.19)

$$\begin{aligned}
 S = & k_B \left\langle \sum_{k=1}^N \left(\eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t)[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \right) \right\rangle_N \\
 & + k_B \left\langle \sum_{\substack{l < k \\ k, l=1}}^N \left(\psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t) \right) + \sum_{\substack{k \neq l \\ k, l=1}}^N \left(\frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_l, t)] \phi(r_{kl}) \right) \right\rangle_N \\
 & + k_B \langle \ln Z_N \rangle_N.
 \end{aligned} \tag{3F.1}$$

Despejando al multiplicador de Lagrange η de la expresión para la función de distribución de una partícula (3.3.7) obtenemos que,

$$\begin{aligned}
 \left[\eta(\mathbf{x}_i, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_i, t)[\mathbf{p}_i - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_i, t)]^2}{2m} \right] = & \\
 = \ln f_i^{(1)} + \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \right] & \tag{3F.2} \\
 + \left\langle \sum_{j \neq i}^N \psi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_i, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{ij}) \right\rangle_{N-1} &
 \end{aligned}$$

Si promediamos a la ecuación (3F.2) con la f.d. de N partículas $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ (ec.(3.3.4)) y hacemos la suma sobre las N partículas del sistema llegamos a las siguientes expresiones: para el primer término del lado derecho de la ec. 3F.2,

$$\begin{aligned}
 - \sum_{i=1}^N \left\langle \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N &= - \sum_{i=1}^N \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}^N \\
 &= - \sum_{i=1}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-1} \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\
 &= - \sum_{i=1}^N \int \frac{(N-1)!}{N!} f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \tag{3F.3} \\
 &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\
 &= - \int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i.
 \end{aligned}$$

en el paso del segundo renglón al tercer renglón de la ec. (3F.3) hemos utilizado la definición de la f.d. reducida ec.(3.1.3) con $s = 1$.

Las funciones de partición solo dependen del tiempo entonces, el segundo término de la ec. (3F.2) se escribe como

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \left\langle \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] \right\rangle \right\rangle_N = N \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right]. \quad (3F.4)$$

Para realizar el promedio del tercer término de la ec.(3F.2), usamos la definición de los potenciales químicos generalizados (ec. 3.3.9),

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left\langle \left\langle \left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N (\psi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_i, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{ij})) \right\rangle \right\rangle_{N-1} \right\rangle_N &= \\ &= N \langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{N-1}(\mathbf{x}_i, t) \rangle_N \end{aligned} \quad (3F.5)$$

Las ecuaciones (3F.3), (3F.4) y (3F.5) representan al primer término que aparece en la funcional de entropía maximizada ec.(3F.1). Procedamos al análisis del segundo término de la funcional de entropía, ec. (3F.1).

De la expresión para la f.d. de correlaciones binarias, ec. (3.3.9), podemos despejar a la combinación de multiplicadores de Lagrange $\psi_{ij} + \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)\phi_{ij}$, i.e., forma

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{r}_i, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)]\phi(r_{ij}) &= \psi_{ij} + \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)\phi_{ij} \\ &= -\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \\ &- \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \psi_{ij} + \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)\phi_{ij} \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \psi_{ij} + \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)\phi_{ij} \right\rangle_{N-1} \right). \end{aligned} \quad (3F.6)$$

Integrando el multiplicador la ec. (3F.6) sobre el ensamble de N partículas $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ y sumando sobre todos los pares de partículas, obtenemos las siguientes contribuciones:

Del primer término del lado derecho de la ec. (3F.6) nos resulta que,

$$\begin{aligned} - \sum_{i < j}^N \left\langle \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N &= - \sum_{i < j}^N \int \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= - \sum_{i < j}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \sum_{i < j}^N \frac{1}{N(N-1)} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \end{aligned} \quad (3F.7)$$

Como el segundo sumando del miembro derecho de la ec. (3F.6) depende únicamente del tiempo, se obtiene la siguiente identidad,

$$- \sum_{i < j}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\rangle_N = - \frac{N(N-1)}{2} \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right]. \quad (3F.8)$$

El último término de la ec. (3F.6) ,

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^2 \left\langle \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \psi_{ij} + \frac{1}{2} (\beta_i + \beta_j) \phi_{ij} \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi_{ij} + \frac{1}{2} (\beta_i + \beta_j) \phi_{ij} \right) \right\rangle_{N-1} \right) \right\rangle_N \\
 & = - \sum_{i < j}^N \left\langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N.
 \end{aligned} \tag{3C.9}$$

Sustituyendo las ecs. (3F.3-5) en el primer término de la ec. (3F.1) é incorporando las ecuaciones (3F.7-9) en el segundo sumando de la ec. (3F.1) obtenemos la ec. buscada, i.e. la ecuación (3.3.12).



APENDICE 4A

Reescritura de las contribuciones de interacción del tensor de presiones y del flujo de calor

En este apéndice mostraremos como obtener las expresiones comunes para el tensor de presiones y para el flujo de calor al desarrollar en serie de Taylor a la función de distribución de dos partículas. Es decir que obtendremos de forma detallada las ecuaciones (4.3.8) y (4.3.9). Partamos de la contribución de interacción que aparece en el tensor de presiones ec. (4.3.6),

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \underline{\mathbf{P}}_p(\mathbf{r}_1, t) = \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (4A.1)$$

reescribien la ec. (4A.1), en términos de la coordenada de separación entre las partículas $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, obtenemos que

$$\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = - \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{s} + \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 ds. \quad (4A.2)$$

En (4A.2), el gradiente del potencial de interacción se escribe como

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) &= \frac{\partial \phi(|\mathbf{s}|)}{\partial |\mathbf{s}|} \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} \\ &= \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|}. \end{aligned} \quad (4A.3)$$

Para el siguiente desarrollo omitiremos la dependencia en ímpetu así como las integraciones en ímpetu centrándonos en la dependencia en posición. Además como la f.d. de dos partículas es simétrica ante un intercambio de partículas tenemos que,

$$\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) d\mathbf{r}_2 = - \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{s}, \quad (4A.4)$$

también debe ser simétrico si cambiamos \mathbf{s} por $-\mathbf{s}$, es decir,

$$\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) d\mathbf{r}_2 = \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{s}. \quad (4A.5)$$

Si agrupamos las expresiones (4A.5) y (4A.2) en una sólo ecuación obtenemos que

$$\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) d\mathbf{r}_2 =$$

$$= -\frac{1}{2} \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} \left[f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s} + \mathbf{r}_1, t) - f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) \right] d\mathbf{s}. \quad (4A.6)$$

La diferencia de funciones de distribución de dos partículas evaluadas en puntos diferentes, que aparece en el integrando, puede ser reinterpretada a través de una integración respecto de un parámetro α , esto es,

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}, t) - f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) &= \\ &= \left[f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) \right]_{\alpha=0}^{\alpha=1}, \\ &= \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \alpha} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) d\alpha \end{aligned} \quad (4A.7)$$

donde el integrando de la ecuación (4A.7) puede desarrollarse en serie de Taylor como sigue,

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) &= f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) + \alpha\mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) \\ &\quad - \frac{\alpha^2}{2} \alpha^2 (\mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1})^2 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) + \dots \end{aligned} \quad (4A.8)$$

En principio ésta es una serie infinita, sin embargo para el caso de un sistema ligeramente inhomogéneo podemos quedarnos hasta el segundo término y sustituyendolo en la ecuación (4A.7) tenemos que,

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{s}, t) - f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) &= \\ &= \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}, \mathbf{r}_1, t) + \alpha\mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) \right] d\alpha \\ &= \int_0^1 \mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, t) d\alpha. \end{aligned} \quad (4A.9)$$

Sustituyendo (4A.9) en la ecuación (4A.6) é incluyendo la dependencia en los ímpetu para las funciones de distribución, llegamos a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} &\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 = \\ &= -\frac{1}{2} \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} \left[\int_0^1 \mathbf{s} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\alpha \right] d\mathbf{s} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (4A.10)$$

de (4A.10) podemos extraer una divergencia en la posición \mathbf{r}_1

$$\begin{aligned} &\int \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 = \\ &= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ -\frac{1}{2} \int \left(\phi'(|\mathbf{s}|) \right) \int_0^1 \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{|\mathbf{s}|} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1 - \alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\alpha d\mathbf{s} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \right\}. \end{aligned} \quad (4A.11)$$

Esto nos permite identificar a la contribución $\underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t)$ del tensor de presiones, como,

$$\underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{1}{2} \int \int_0^1 \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (4A.12)$$

Hasta aquí, se ha hecho el análisis para el tensor de presiones y falta analizar el transporte de energía potencial en el flujo de calor. Para ello partimos de los últimos dos términos que aparecen en la ecuación (4.3.7)

$$\int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{u} \cdot \underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t)). \quad (4A.13)$$

El primero de ellos puede ser reescrito como

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] \cdot f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = \\ = \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] \cdot \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{r}_1 \right] d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (4A.14)$$

Procediendo de manera análoga a como se obtuvo la contribución $\underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t)$ del tensor de presiones, la integración sobre la posición \mathbf{r}_2 puede ser interpretada como en la ec. (4A.10) y sustituyéndola en (4A.14), obtenemos que,

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] \cdot f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] \cdot \\ \cdot \left[-\frac{1}{2} \int \phi'(|\mathbf{s}|) \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \cdot \int_0^1 \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) ds \right] d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (4A.15)$$

En (4A.15), el gradiente $\nabla_{\mathbf{r}_1}$ no se ve afectado por las integraciones, esto es,

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] \cdot f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ -\frac{1}{4} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{m} \right] \cdot \right. \\ \left. \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) \int_0^1 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \right\}, \end{aligned} \quad (4A.16)$$

Escribiendo explícitamente la última contribución de (4A.13) como sigue,

$$\begin{aligned} -\nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) \cdot \underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t)) = \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)}{2} \cdot \right. \\ \left. \int \int_0^1 \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 \right\}, \end{aligned} \quad (4A.17)$$

y sumando las ecs. (4A.15) y (4A.17), obtenemos que,

$$\int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2m} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{u} \underline{P}_\phi(\mathbf{r}_1, t)) =$$

$$\begin{aligned}
&= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ -\frac{1}{4} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{m} \right] \cdot \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) \times \right. \\
&\times \int_0^1 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \left. \right\} \\
&+ \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)}{2} \int \int_0^1 \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 \right\}. \quad (4A.18)
\end{aligned}$$

Podemos expresar los términos en la ec. (4A.18) a través de un solo integrando, como sigue,

$$\begin{aligned}
&\int \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2]}{2m} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{u} \cdot \underline{\mathbf{P}}_\phi(\mathbf{r}_1, t)) = \\
&= \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left\{ -\frac{1}{4} \int \left[\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)}{m} \right] \cdot \frac{\mathbf{ss}}{|\mathbf{s}|} \phi'(|\mathbf{s}|) \times \right. \\
&\times \int_0^1 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \left. \right\}. \quad (4A.19)
\end{aligned}$$

De la ec. (4A.19) podemos identificar a la contribución $\mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}$ del flujo de calor, i.e.,

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = &-\frac{1}{4} \int \int_0^1 \mathbf{s} (\nabla_{\mathbf{s}} \phi(|\mathbf{s}|)) \cdot \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - 2m\mathbf{u}]}{m} \times \\
&\times f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{s}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (4A.20)
\end{aligned}$$

Entonces llegamos a las expresiones deseadas, i.e. las ecs. (4A.12) y (4A.20) corresponden a las ecs. (4.3.11) y (4.3.12) del texto.

APENDICE 4B

Obtención de la $f^{(3)}$ para el FME-I y el FME-II

En este apéndice se detalla la obtención de la función de distribución (f.d.) de tres partículas a partir de la f.d. de N partículas del proceso de maximización FME-I y del FME-II respectivamente. Para ello partimos de la f.d. de N partículas del FME-I

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N!h^{3N}Z_N(t)} \left[\exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \right] \left[\exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)\right) \right], \quad (4B.1)$$

y la sustituimos en la siguiente definición para la f.d. reducida de tres partículas $f^{(3)}$

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \int \sum_{\substack{l \neq j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_l) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N, \quad (4B.2)$$

esto es,

$$\begin{aligned} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) &= \int \sum_{\substack{l \neq j \neq k \\ k=1}}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_l) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= N(N-1)(N-2) \int \rho^{ME}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}^{N-3}, t) d\mathbf{x}^{N-3}. \\ &= N(N-1)(N-2) \int \frac{1}{Z_N h^{3N} N!} \exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(\mathbf{x}_k, t)\right) \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t)\right) d\mathbf{x}^{N-3}. \end{aligned} \quad (4B.3)$$

Podemos separar en la f.d. de N partículas las contribuciones en las que aparezca alguna dependencia en $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ o en \mathbf{x}_3 , es decir,

$$\begin{aligned} \rho^{ME}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}^{N-3}, t) &= \frac{1}{Z_N h^{3N} N!} \exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(k, t)\right) \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^N \gamma(k, j, t)\right) = \\ &= \frac{1}{Z_N h^{3N} N!} \exp(-\lambda(1, t) - \lambda(2, t) - \lambda(3, t) - \gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) - \gamma(1, 3, t)) \times \\ &\times \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(1, j, t)\right) \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(2, j, t)\right) \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(3, j, t)\right) \times \\ &\exp\left(-\sum_{k=4}^N \lambda(k, t)\right) \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=4}}^N \gamma(k, j, t)\right). \end{aligned} \quad (4B.4)$$

Hemos utilizado una notación abreviada para expresar la dependencia de alguna cantidad $\{\}$, a través de $\{\}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \{\}(1, 2, 3, \dots, N, t) = \{\}_{12\dots N}$. En la expresión (4B.4), se reconoce a la f.d. correspondiente a un ensamble de $N-3$ partículas

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^{N-3}, t) = \frac{1}{(N-3)!h^{3(N-1)}Z_{N-3}(t)} \exp\left(-\sum_{k=1}^{N-3} \lambda(k, t)\right) \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^{N-3} \gamma(k, j, t)\right). \quad (4B.5)$$

Sustituyendo (4B.5) en (4B.4) y a su vez en (4B.3), obtenemos que,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \int \frac{N(N-1)(N-2)}{Z_N h^{3N} N!} \exp\left(-\sum_{k=1}^N \lambda(k, t)\right) \exp\left(-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}} \gamma(k, j, t)\right) \\
&= N(N-1)(N-2) \int \frac{1}{Z_N h^{3N} N!} \exp(-\lambda(1, t) - \lambda(2, t) - \lambda(3, t) - \gamma(1, 2, t) \\
&\quad - \gamma(2, 3, t) - \gamma(1, 3, t)) \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(1, j, t)\right) \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(2, j, t)\right) \times \\
&\quad \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(3, j, t)\right) \rho^{ME}(\mathbf{x}^{N-3}, t) (N-3)! h^{3(N-1)} Z_{N-1}(t) d\mathbf{x}^{N-3}.
\end{aligned} \tag{4B.6}$$

En la ecuación (4B.6) hay varios términos que no son afectados por la integración porque no dependen de las \mathbf{x}^{N-3} coordenadas, i.e.,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) &= N(N-1)(N-2) \frac{(N-3)! h^{3(N-1)} Z_{N-1}(t)}{N! h^{3N} Z_{N-3}(t)} \exp(-\lambda(1, t) - \lambda(2, t) \\
&\quad - \lambda(3, t) - \gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) - \gamma(1, 3, t)) \\
&\quad \int \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(1, j, t)\right) \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(2, j, t)\right) \times \\
&\quad \times \exp\left(-\sum_j^{N-3} \gamma(3, j, t)\right) \rho^{ME}(\mathbf{x}^{N-3}, t) (N-3)! h^{3(N-1)} Z_{N-1}(t) d\mathbf{x}^{N-3}.
\end{aligned} \tag{4B.7}$$

Es posible hacer una simplificación mayor en la ec. (4B.7), haciendo el álgebra del cociente de factores que preceden a la integral y representar a la integral a través de paréntesis angulares $\int d\mathbf{x}^N \rho^{N-3} \dots = \langle \dots \rangle_{N-3}$, esto es,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-1}}{h^9 Z_{N-3}} \exp(-\lambda(1, t) - \lambda(2, t) - \lambda(3, t) - \gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) \\
&\quad - \gamma(1, 3, t)) \times \exp\left\langle -\sum_j^{N-3} \gamma(1, j, t) \right\rangle_{N-3} \times \exp\left\langle -\sum_j^{N-3} \gamma(2, j, t) \right\rangle_{N-3} \times \\
&\quad \times \exp\left\langle -\sum_j^{N-3} \gamma(3, j, t) \right\rangle_{N-3},
\end{aligned} \tag{4B.8}$$

en (4B.8) se utilizó el desarrollo en cumulantes (Apéndice 3A), para expresar el promedio de la exponencial como la exponencial del promedio y dichos promedios son proporcionales a los potenciales químicos generalizados de $N-3$ partículas,

$$\exp\left\langle -\sum_j^{N-3} \gamma(k, j, t) \right\rangle_{N-3} = \exp(-\beta_\phi(k, t) \mu(k, t)^{N-3}). \tag{4B.9}$$

Al sustituir (4B.9) en (4B.8) tenemos que la f.d. de tres partículas se escribe como,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-1}}{h^9 Z_{N-3}} \exp(-\lambda(1, t) - \lambda(2, t) - \lambda(3, t) - \gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) \\
&\quad - \gamma(1, 3, t)) \exp(-\beta_\phi(1, t) \mu^{N-3}(1, t)) \exp(-\beta_\phi(2, t) \mu^{N-3}(2, t)) \exp(-\beta_\phi(3, t) \mu^{N-3}(3, t)).
\end{aligned} \tag{4B.10}$$

La cerradura puede ser reescrita con ayuda de la función de distribución de una partícula $f^{(1)}$

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t) = \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp[-\lambda(\mathbf{x}_k, t)] \exp[-\beta_\phi(1, t) \mu^{N-1}(1, t)]. \quad (4B.11)$$

Comparando la ec. (4B.11) con $k = 1, 2$, y 3 y la ec. (4B10) obtenemos que,

$$\begin{aligned} f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) \frac{Z_{N-1}(t)}{h^9 Z_{N-3}(t)} \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \right]^{-3} \\ &\exp[\beta_\phi(1, t) \mu^{N-1}(1, t)] \exp[\beta_\phi(2, t) \mu^{N-1}(2, t)] \exp[\beta_\phi(3, t) \mu^{N-1}(3, t)] \\ &\exp(-\gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) - \gamma(1, 3, t)) \exp(-\beta_\phi(1, t) \mu^{N-3}(1, t)) \times \\ &\times \exp(-\beta_\phi(2, t) \mu^{N-3}(2, t)) \exp(-\beta_\phi(3, t) \mu^{N-3}(3, t)) = \\ &= f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \exp(-\gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) \\ &- \gamma(1, 3, t)) \times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\}. \end{aligned} \quad (4B.12)$$

De la ec. (4B.12) identificamos a la cerradura para el FME-I como sigue

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t), \quad (4B.13)$$

con la f.d. de correlaciones triples $g^{(3)}(1, 2, 3, t)$ definida a través de

$$\begin{aligned} g^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \exp(-\gamma(1, 2, t) - \gamma(2, 3, t) - \gamma(1, 3, t)) \times \\ &\times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\}. \end{aligned} \quad (4B.14)$$

La comparación de está última expresión con la función de distribución de correlaciones por pares

$$\begin{aligned} g^{(2)}(k, l, t) &= \frac{Z_{N-2} Z_N}{(Z_{N-1})^2} \exp[-\gamma(k, l, t)] \exp \{ \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-1}(k, t) \\ &\mu^{N-2}(k, t)] \} \exp \{ \beta_\phi(l, t) [\mu^{N-1}(l, t) - \mu^{N-2}(l, t)] \}, \end{aligned} \quad (4B.15)$$

nos permite reescribir a la ec. (4B.14) como

$$\begin{aligned} g^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \left(\frac{(Z_{N-1})^2}{Z_{N-2} Z_N} \right)^3 g^{(2)}(1, 2, t) g^{(2)}(2, 3, t) g^{(2)}(1, 3, t) \times \\ &\times \exp \left\{ \sum_{k=1}^3 2\beta_\phi(k, t) [\mu^{N-1}(k, t) - \mu^{N-2}(k, t)] \right\} \times \\ &\times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\}, \end{aligned} \quad (4B.16)$$

o en su forma más simplificada

$$\begin{aligned} g^{(3)}(1, 2, 3, t) &= g^{(2)}(1, 2, t) g^{(2)}(2, 3, t) g^{(2)}(1, 3, t) \frac{Z_{N-3}(Z_{N-1})^3}{Z_{N-2}^3 Z_N} \times \\ &\exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - 2\mu^{N-2}(k, t) + \mu^{N-1}(k, t)] \right\}. \end{aligned} \quad (4B.17)$$

Una vez que hemos reescrito de esta forma a la f.d. de correlaciones podemos sustituirla en la ec. (4B.13), y expresar a la f.d. de tres partículas en términos de la f.d. de una y dos partículas, i.e.,

$$\begin{aligned} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) &= f^{(1)}(1, t)f^{(1)}(2, t)f^{(1)}(3, t)g^{(2)}(1, 2, t)g^{(2)}(2, 3, t)g^{(2)}(1, 3, t)\mathcal{G}(1, 2, 3, t) \\ &= \frac{f^{(2)}(1, 2, t)f^{(2)}(2, 3, t)f^{(2)}(1, 3, t)}{f^{(1)}(1, t)f^{(1)}(2, t)f^{(1)}(3, t)}\mathcal{G}(1, 2, 3, t) \end{aligned} \quad (4B.18)$$

(4B.18) es una forma alternativa de expresar nuestra cerradura con la función $\mathcal{G}(1, 2, 3, t)$, expresado como

$$\mathcal{G}(1, 2, 3, t) = \frac{Z_{N-3}(Z_{N-1})^3}{Z_{N-2}^3 Z_N} \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(\mathbf{k}, t) [\mu^{N-3}(\mathbf{k}, t) - 2\mu^{N-2}(\mathbf{k}, t) + \mu^{N-1}(\mathbf{k}, t)] \right\}, \quad (4B.19)$$

con esta expresión terminamos el desarrollo detallado de la cerradura para el FME-I.

El desarrollo que se presenta a continuación es la obtención detallada de la cerradura para el FME-II. Partamos nuevamente de la forma más general para obtener la f.d. reducida de tres partículas (4B.2) y de la f.d. de N partículas obtenida con el formalismo de maximización FME-II

$$\begin{aligned} \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) &= \frac{1}{N!h^{3N}Z_N(t)} \left[\exp \left(- \sum_{k=1}^N \left(\eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t)[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \right) \right) \right] \times \\ &\quad \left[\exp \left(- \sum_{\substack{k < j \\ k, j = 1}}^N \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) - \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j = 1}}^N \left(\frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{kj}) \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (4B.20)$$

Sustituyendo (4B.20) en (4B.2), obtenemos que

$$\begin{aligned} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) &= N(N-1)(N-2) \int \rho^{FME-II}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}^{N-3}, t) d\mathbf{x}^{N-3} \\ &= \frac{N(N-1)(N-2)}{Z_N h^{3N} N!} \int \exp \left\{ - \left(\sum_{k=1}^N \eta(\mathbf{x}_k, t) + \frac{\beta(\mathbf{r}_k, t)[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_k, t)]^2}{2m} \right) \right\} \times \\ &\quad \exp \left\{ - \left(\sum_{\substack{k < j \\ k, j = 1}} \psi(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) + \sum_{\substack{j \neq k \\ k, j = 1}}^N \left(\frac{1}{2} [\beta(\mathbf{r}_k, t) + \beta(\mathbf{r}_j, t)] \phi(r_{kj}) \right) \right) \right\} d\mathbf{x}^{N-3}. \end{aligned} \quad (4B.21)$$

Procedemos de manera equivalente a la mostrada para el FME-I (ecs.(4B.5-13)) y separamos las contribuciones que no son afectadas por la integración. Las dependencias son denotadas a través de la siguiente

relación $\{\}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \{\}(1, 2, 3, \dots, N, t) = \{\}_{12\dots N}$

$$\begin{aligned}
 \rho^{FME-II}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}^{N-3}, t) &= \frac{1}{Z_N h^{3N} N!} \exp\{-\eta_1 - \eta_2 - \eta_3\} \times \\
 &\exp\left\{-\frac{\beta_1[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} - \frac{\beta_2[\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}_2]^2}{2m} - \frac{\beta_3[\mathbf{p}_3 - m\mathbf{u}_3]^2}{2m}\right\} \times \\
 &\times \exp\left\{-\psi_{12} - \psi_{23} - \psi_{13} - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2]\phi(r_{12}) - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3]\phi(r_{23}) - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3]\phi(r_{13})\right\} \times \\
 &\times \exp\left\{-\sum_j^{N-3} \psi_{1j} - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_j]\phi(r_{1j})\right\} \exp\left\{-\sum_j^{N-3} \psi_{2j} - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_j]\phi(r_{2j})\right\} \\
 &\exp\left\{-\sum_j^{N-3} \psi_{3j} - \frac{1}{2}[\beta_3 + \beta_j]\phi(r_{3j})\right\} \exp\left\{-\sum_{k=4}^N \left(\eta_k + \frac{\beta_k[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}_k]^2}{2m}\right)\right\} \\
 &\exp\left\{-\sum_{\substack{k < j \\ k, j=4}}^N \left(\psi_{kj} + \frac{1}{2}[\beta_k + \beta_j]\phi(r_{kj})\right)\right\}.
 \end{aligned} \tag{4B.22}$$

En la expresión (4B.22) se puede reconocer a la f.d. correspondiente a un ensamble de $N - 3$ partículas

$$\begin{aligned}
 \rho^{FME-II}(\mathbf{x}^{N-3}, t) &= \frac{1}{(N-3)! h^{3(N-1)} Z_{N-3}(t)} \exp\left\{-\left(\sum_{k=1}^{N-3} \eta(k, t) + \frac{\beta_k[\mathbf{p}_k - m\mathbf{u}_k]^2}{2m}\right)\right\} \\
 &\times \exp\left\{\left(\sum_{\substack{k < j \\ k, j=1}}^{N-3} \psi(k, j, t) + \frac{1}{2}[\beta_k + \beta_j]\phi(r_{kj})\right)\right\},
 \end{aligned} \tag{4B.23}$$

Si sustituimos (4B.23) en (4B.22) y después en (4B.21), obtenemos que,

$$\begin{aligned}
 f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{N(N-1)(N-2)}{Z_N h^{3N} N!} \int \exp\left\{-\left(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \frac{\beta_1[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} \right. \right. \\
 &\left. \left. + \frac{\beta_2[\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}_2]^2}{2m} + \frac{\beta_3[\mathbf{p}_3 - m\mathbf{u}_3]^2}{2m}\right)\right\} \\
 &\exp\left\{-\left(\psi_{12} + \psi_{23} + \psi_{13} + \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2]\phi(r_{12}) + \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3]\phi(r_{23}) + \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3]\phi(r_{13})\right)\right\} \\
 &\times \exp\left\{-\left(\sum_j^{N-3} \psi_{1j} + \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_j]\phi(r_{1j})\right)\right\} \exp\left\{-\left(\sum_j^{N-3} \psi_{2j} + \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_j]\phi(r_{2j})\right)\right\} \times \\
 &\exp\left\{-\left(\sum_j^{N-3} \psi_{3j} + \frac{1}{2}[\beta_3 + \beta_j]\phi(r_{3j})\right)\right\} \times \\
 &\times \rho^{FME-II}(\mathbf{x}^{N-3}, t)(N-3)! h^{3(N-1)} Z_{N-1}(t) d\mathbf{x}^{N-3}.
 \end{aligned} \tag{4B.24}$$

Reduciendo al máximo los factores de normalización, que no dependen de las coordenadas en el espacio μ , llegamos a la siguiente expresión,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-1}}{h^9 Z_{N-3}} \exp \left\{ - \left(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \frac{\beta_1 [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} + \frac{\beta_2 [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_2]^2}{2m} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\beta_3 [\mathbf{p}_3 - m\mathbf{u}_3]^2}{2m} \right) \right\} \exp \left\{ - \left(\psi_{12} + \psi_{23} + \psi_{13} + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_2] \phi(r_{12}) + \frac{1}{2} [\beta_2 + \beta_3] \phi(r_{23}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_3] \phi(r_{13}) \right) \right\} \exp \left\langle - \left(\sum_j^{N-3} \psi_{1j} + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_j] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-3} \times \\
&\quad \times \exp \left\langle - \left(\sum_j^{N-3} \psi_{2j} + \frac{1}{2} [\beta_2 + \beta_j] \phi(r_{2j}) \right) \right\rangle_{N-3} \times \\
&\quad \times \exp \left\langle - \left(\sum_j^{N-3} \psi_{3j} + \frac{1}{2} [\beta_3 + \beta_j] \phi(r_{3j}) \right) \right\rangle_{N-3} \times .
\end{aligned} \tag{4B.25}$$

En (4B.25) se ha sustituido cualquier promedio $\int d\mathbf{x}^N \rho_{\text{FME-II}}^{N-3} \dots$ por los paréntesis angulares $\langle \dots \rangle_{N-3}$, y además se utilizó el desarrollo en cumulantes (Apéndice 3E), para expresar el promedio de la exponencial como la exponencial del promedio. De la definición de los potenciales químicos generalizados para $N-3$ partículas, i.e.

$$\exp \left\langle - \sum_j^{N-3} \left(\psi_{kj} + \frac{1}{2} [\beta_k + \beta_j] \phi(r_{kj}) \right) \right\rangle_{N-3} = \exp (-\beta_\phi(\mathbf{k}, t) \mu^{N-3}(\mathbf{k}, t)), \tag{4B.26}$$

podemos expresar a la f.d. de tres partículas, en el FME-II, como sigue,

$$\begin{aligned}
f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-1}}{h^9 Z_{N-3}} \exp \left\{ - \left(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \frac{\beta_1 [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} + \frac{\beta_2 [\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}_2]^2}{2m} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\beta_3 [\mathbf{p}_3 - m\mathbf{u}_3]^2}{2m} \right) \right\} \exp \left\{ - \left(\psi_{12} + \psi_{23} + \psi_{13} + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_2] \phi(r_{12}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{2} [\beta_2 + \beta_3] \phi(r_{23}) + \frac{1}{2} [\beta_1 + \beta_3] \phi(r_{13}) \right) \right\} \exp \langle -\beta_\phi(1, t) \mu^{N-3}(1, t) \rangle_{N-3} \times \\
&\quad \times \exp \langle -\beta_\phi(2, t) \mu^{N-3}(2, t) \rangle_{N-3} \exp \langle -\beta_\phi(3, t) \mu^{N-3}(3, t) \rangle_{N-3}
\end{aligned} \tag{4B.27}$$

Si identificamos a la f.d. de una partícula correspondiente al FME-II,

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t) = \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\eta_k - \frac{\beta_1 [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}_1]^2}{2m} \right] \exp [-\beta_\phi(1, t) \mu^{N-1}(1, t)], \tag{4B.28}$$

con $k = 1, 2$ y 3 , en la f.d. de tres partículas ec. (4B.27), tenemos que,

$$\begin{aligned}
 f^{(3)}(1, 2, 3, t) &= f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) \frac{Z_{N-1}}{h^9 Z_{N-3}} \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \right]^{-3} \\
 &\exp [\beta_\phi(1, t) \mu^{N-1}(1, t)] \exp [\beta_\phi(2, t) \mu^{N-1}(2, t)] \exp [\beta_\phi(3, t) \mu^{N-1}(3, t)] \\
 &\exp \left(-\psi_{12} - \psi_{23} - \psi_{13} - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2] \phi(r_{12}) - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3] \phi(r_{23}) - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3] \phi(r_{13}) \right) \\
 &\times \exp (-\beta_\phi(1, t) \mu^{N-3}(1, t)) \exp (-\beta_\phi(2, t) \mu^{N-3}(2, t)) \exp (-\beta_\phi(3, t) \mu^{N-3}(3, t)) = \\
 &= f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t) \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \exp (-\psi_{12} - \psi_{23} - \psi_{13} \\
 &- \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2] \phi(r_{12}) - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3] \phi(r_{23}) - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3] \phi(r_{13})) \\
 &\times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\}.
 \end{aligned} \tag{4B.29}$$

De la ec. (4B.29) identificamos a la cerradura para el FME-II

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t), \tag{4B.30}$$

con $g^{(3)}(1, 2, 3, t)$, la f.d. de correlaciones triples definida como

$$\begin{aligned}
 g^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \exp \left(-\psi_{12} - \psi_{23} - \psi_{13} - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_2] \phi(r_{12}) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2}[\beta_2 + \beta_3] \phi(r_{23}) - \frac{1}{2}[\beta_1 + \beta_3] \phi(r_{13}) \right) \times \\
 &\quad \times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\}.
 \end{aligned} \tag{4B.31}$$

Si en la ec. (4B.31) identificamos a la función de distribución de correlaciones por pares

$$\begin{aligned}
 g^{(2)}(k, l, t) &= \frac{Z_{N-2} Z_N}{(Z_{N-1})^2} \exp \left[-\psi_{kl} - \frac{1}{2}[\beta_k + \beta_l] \phi(r_{kl}) \right] \\
 &\exp \{ \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-1}(k, t) - \mu^{N-2}(k, t)] \} \exp \{ \beta_\phi(l, t) [\mu^{N-1}(l, t) - \mu^{N-2}(l, t)] \},
 \end{aligned} \tag{4B.32}$$

podemos reescribir a la función $g^{(3)}$ como

$$\begin{aligned}
 g^{(3)}(1, 2, 3, t) &= \frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \left(\frac{(Z_{N-1})^2}{Z_{N-2} Z_N} \right)^3 g^{(2)}(1, 2, t) g^{(2)}(2, 3, t) g^{(2)}(1, 3, t) \times \\
 &\times \exp \left\{ \sum_{k=1}^3 2\beta_\phi(k, t) [\mu^{N-1}(k, t) - \mu^{N-2}(k, t)] \right\} \times \\
 &\times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - \mu^{N-1}(k, t)] \right\} \\
 &= g^{(2)}(1, 2, t) g^{(2)}(2, 3, t) g^{(2)}(1, 3, t) \frac{Z_{N-3}(Z_{N-1})^3}{Z_{N-2}^3 Z_N} \times \\
 &\exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - 2\mu^{N-2}(k, t) + \mu^{N-1}(k, t)] \right\}.
 \end{aligned} \tag{4B.33}$$

Ahora conviene ver como se refleja esto en la f.d. de tres partículas porque estará en términos de la f.d. de una y dos partículas, i.e.,

$$\begin{aligned} f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) &= f^{(1)}(1, t)f^{(1)}(2, t)f^{(1)}(3, t)g^{(2)}(1, 2, t)g^{(2)}(2, 3, t)g^{(2)}(1, 3, t)\mathcal{G}(1, 2, 3, t) \\ &= \frac{f^{(2)}(1, 2, t)f^{(2)}(2, 3, t)f^{(2)}(1, 3, t)}{f^{(1)}(1, t)f^{(1)}(2, t)f^{(1)}(3, t)}\mathcal{G}(1, 2, 3, t). \end{aligned} \quad (4B.35)$$

La ec. (4B.35) es una forma alternativa para expresar la cerradura del FME-II, en la que la función $\mathcal{G}(1, 2, 3, t)$ está definida como

$$\mathcal{G}(1, 2, 3, t) = \frac{Z_{N-3}(Z_{N-1})^3}{Z_{N-2}^3 Z_N} \exp \left\{ - \sum_{k=1}^3 \beta_\phi(k, t) [\mu^{N-3}(k, t) - 2\mu^{N-2}(k, t) + \mu^{N-1}(k, t)] \right\}. \quad (4B.36)$$

Con ésta expresión terminamos la obtención de la cerradura para el FME-II.

APENDICE 4C

La aproximación de Klimontovich de colisiones binarias

En este apéndice se detallan las consecuencias de la aproximación de colisiones binarias que hace Klimontovich, sobre las ecuaciones de evolución para las funciones de distribución (f.d.) de una y dos partículas. Dado que la cerradura es a nivel de la f.d. de tres partículas es interesante comenzar por la ecuación de evolución que la involucra directamente, i.e. la segunda ecuación de la jerarquía:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right) \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right), \end{aligned} \quad (4C.1)$$

los dos términos de lado derecho(LD) son contribuciones simétricas, y por el momento sólo analizaremos uno de los términos, el segundo que designaremos como (4C.1b), para después identificar las consecuencias que tiene sobre él la aproximación de *colisiones Binarias*. Comencemos sustituyendo la cerradura de $f^{(3)}(1, 2, 3, t)$

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t), \quad (4C.2)$$

en la contribución (4C.1b), i.e.,

$$\begin{aligned} (4C.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \\ &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t) d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4C.3)$$

La f.d. de correlaciones $g^{(3)}$ se escribe en términos de la f.d. de correlaciones de Klimontovich de la siguiente forma

$$g^{(3)}(1, 2, 3, t) = 1 + \frac{g_K(1, 2)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2)} + \frac{g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 2, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} \quad (4C.4)$$

una primera característica de la aproximación de colisiones binarias es el considerar las correlaciones triples de Klimontovich nulas, es decir $g_K(1, 2, 3) = 0$. Sustituyendo (4C.4) en (4C.3) con $g_K(1, 2, 3) = 0$ obtenemos que,

$$\begin{aligned} (4C.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \times \\ &\times \left[1 + \frac{g_K(1, 2)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2)} + \frac{g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(3)} \right] d\mathbf{x}_3 \end{aligned} \quad (4C.5)$$

el hacer los productos de las funciones de distribución de una partícula por la forma explícita para la f.d. de correlaciones triples, nos conducen a la siguiente relación

$$\begin{aligned} (4C.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(2, 3) f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 3) f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4C.6)$$

La aproximación de *colisiones Binarias* invalida la opción de tener una configuración en la que tres partículas estén juntas. Esto significa que

$$\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(2, 3) d\mathbf{x}_3 = 0. \quad (4C.7)$$

La aproximación (4C.7) nos conduce a una simplificación en el término de interacción (4C.5), ésto es

$$\begin{aligned} (4C.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 3) f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3 \\ &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + g_K(1, 2) \right] f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 3) f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3, \end{aligned} \quad (4C.8)$$

Al sustituir nuestra definición para la función de distribución de correlaciones pares

$$g^{(2)}(i, k) = 1 + \frac{g_K(i, k)}{f^{(1)}(i) f^{(1)}(k)}, \quad (4C.9)$$

obtenemos la siguiente relación

$$\begin{aligned} (4C.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[g^{(2)}(1, 3) f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3 \\ &= \left(\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right) f^{(2)}(1, 2) \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2). \end{aligned} \quad (4C.10)$$

Recordemos que en la ecuación cinética original, (4C.1), tenemos un término similar al que denotamos como (4C.1b) y que es el cuarto término del lado izquierdo de (4C.1). Si hacemos un análisis semejante al mostrado en las ecuaciones (4C.2)-(4C.10) obtenemos que,

$$\begin{aligned} (4C.1d) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[g^{(2)}(2, 3) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3 \\ &= \left(\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right) f^{(2)}(1, 2) \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1). \end{aligned} \quad (4C.11)$$

Al sustituir las expresiones (4C.10) y (4C.11) en la ecuación de la jerarquía, obtenemos el siguiente resultado,

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(1, 2, t) = \\
 & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2) \left. \right) \\
 & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) \left. \right) \tag{4C.12} \\
 & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \left. \right) \\
 & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) f^{(1)}(1) \left. \right).
 \end{aligned}$$

En la ecuación (4C.12) se observa claramente que se ha despreciado cualquier correlación triple. Además es posible identificar a nuestras fuerzas promedio $\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) = \mathcal{K}_i(i, t)$

$$\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ik})) f^{(1)}(k) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k, t) d\mathbf{x}_k. \tag{4C.13}$$

Además, en la ec. (4C.12), aparecen unas nuevas fuerzas promedio denotadas como $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t)$ y que satisfacen

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t) = - \int \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{i3}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3, \tag{4C.14}$$

éstas miden la fuerza de interacción de la i -ésima partícula debido a la presencia de una tercera partícula cualquiera. Esta identificación es útil para expresar en una forma alternativa a las integraciones de la ec. (4C.12), es decir,

$$\begin{aligned}
 & \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) \right. \\
 & \left. - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \right\} = \\
 & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ -\mathbf{F}_1 f^{(2)}(1, 2, t) - \mathcal{K}_1 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \mathbf{F}_1 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \right\} \tag{4C.15}
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 & \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) \right. \\
 & \left. - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(3)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \right\} = \\
 & = \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ -\mathbf{F}_2 f^{(2)}(1, 2, t) - \mathcal{K}_2 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \mathbf{F}_2 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \right\}. \tag{4C.16}
 \end{aligned}$$

La sustitución de las expresiones (4C.15) y (4C.16) en la ecuación cinética (4C.12) nos conduce a

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\
 = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 \left. + [\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\} \\
 + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 \left. + [\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\}, \quad (4C.17)
 \end{aligned}$$

se puede reordenar la ecuación pasando al LI las contribuciones que incluyen a la f.d. de dos partículas y tomando en cuenta que ni el potencial de interacción ϕ ni la fuerza promedio \mathbf{F}_i dependen de los ímpetus, i.e.

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} + \mathbf{F}_1) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} + \mathbf{F}_2) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] \times \\
 \times f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left\{ [\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\} \\
 + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left\{ [\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t)] f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right\}. \quad (4C.18)
 \end{aligned}$$

Ésta corresponde a la ecuación cinética para la f.d. de dos partículas en la aproximación de *colisiones Binarias*. Despreciando las correlaciones triples y envolviendo la interacción con el medio a través de la suma de la interacción directa entre el par de partículas $\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi_{12}$, más un término de tipo campo promedio dada por las contribuciones \mathbf{F}_i .

APENDICE 4D

La aproximación de correlaciones binarias de Klimontovich

En este apéndice se detallan las consecuencias de la aproximación de *correlaciones binarias* de Klimontovich sobre las ecuaciones de evolución para el sistema. Dado que la cerradura es a nivel de la f.d. de tres partículas la ecuación que la involucra es la ecuación cinética para la función de distribución (f.d.) de dos partículas.

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ & = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right) \\ & + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \right), \end{aligned} \quad (4D.1)$$

los términos de lado derecho (LD) son contribuciones simétricas, por lo tanto, es suficiente con analizar los dos primeros términos con detalle, para de ahí inferir el desarrollo del tercero y el cuarto. Sustituyamos nuestra cerradura para $f^{(3)}(1, 2, 3, t)$

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t), \quad (4D.2)$$

en la contribución (4D.1b), i.e.,

$$\begin{aligned} (4D.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 \\ &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1, t) f^{(1)}(2, t) f^{(1)}(3, t) g^{(3)}(1, 2, 3, t) d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4D.3)$$

La f.d. de correlaciones $g^{(3)}$ se escribe en términos de la f.d. de correlaciones de Klimontovich de la forma siguiente

$$g^{(3)}(1, 2, 3, t) = 1 + \frac{g_K(1, 2)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2)} + \frac{g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 2, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} \quad (4D.4)$$

en donde la aproximación de *correlaciones binarias* consiste en despreciar las correlaciones triples de Klimontovich, es decir $g_K(1, 2, 3) = 0$. Procedemos a sustituir (4D.4) en (4D.3) con $g_K(1, 2, 3) = 0$, es decir,

$$\begin{aligned} (4D.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \times \\ & \times \left[1 + \frac{g_K(1, 2)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(2)} + \frac{g_K(2, 3)}{f^{(1)}(2) f^{(1)}(3)} + \frac{g_K(1, 3)}{f^{(1)}(1) f^{(1)}(3)} \right] d\mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4D.5)$$

Haciendo el álgebra de la ec. (4D.5) obtenemos la siguiente relación

$$\begin{aligned} (4D.1b) &= \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ &+ \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(2, 3) f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 3) f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3, \end{aligned} \quad (4D.6)$$

agrupando el primer y segundo término de la relación anterior, tenemos que,

$$(4D.1b) = \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(1)}(1)f^{(1)}(2) + g_K(1, 2) \right] f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(1, 3) f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3 + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) g_K(2, 3) f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3. \quad (4D.7)$$

Al sustituir nuestra definición de función de distribución de correlaciones pares

$$g^{(2)}(i, k) = 1 + \frac{g_K(i, k)}{f^{(1)}(i)f^{(1)}(k)} \quad (4D.8)$$

en la ec. (4D.7) obtenemos la siguiente relación

$$(4D.1b) = \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[g^{(2)}(1, 3) f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3 \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[g^{(2)}(2, 3) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3 \\ = \left(\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right) f^{(2)}(1, 2) \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2) \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1). \quad (4D.9)$$

Recordemos que en la ecuación cinética original, (4D.1), tenemos un término similar al que denotamos como (4D.1b) y que es el cuarto término del lado izquierdo de (4D.1). Si hacemos un análisis semejante al mostrado en las ecuaciones (4D.2)-(4D.9) obtenemos que,

$$(4D.1d) = \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 2) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[g^{(2)}(2, 3) f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(1) d\mathbf{x}_3 \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[g^{(2)}(1, 3) f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] f^{(1)}(2) d\mathbf{x}_3 \\ = \left(\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right) f^{(2)}(1, 2) \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) \\ + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2). \quad (4D.10)$$

El sustituir las ecs. (4D.9) y (4D.10) en la ecuación de la jerarquía (4D.1) nos conduce a

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(1, 2, t) = \\
 & = \nabla_{\mathbf{P}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(1, 2, t) \right. \\
 & + \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2) \cdot \\
 & \left. - \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) \right) \\
 & + \nabla_{\mathbf{P}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(2, 3) - f^{(1)}(2) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) + \\
 & \left. + \int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) \left[f^{(2)}(1, 3) - f^{(1)}(1) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(2) \right) \tag{4D.11} \\
 & = \nabla_{\mathbf{P}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
 & + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) \right] d\mathbf{x}_3 f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \left. \right) \\
 & + \nabla_{\mathbf{P}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) f^{(1)}(1) \\
 & \left. + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) - \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) f^{(1)}(1) \right).
 \end{aligned}$$

Si identificamos, en la ec. (4D.11)k, a nuestras fuerzas promedio $\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) = \mathcal{K}_i(i, t)$

$$\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ik})) f^{(1)}(k) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k, t) d\mathbf{x}_k, \tag{4D.12}$$

así como unas nuevas fuerzas promedio $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t)$

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t) = - \int \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{i3}) f^{(1)}(3) d\mathbf{x}_3, \tag{4D.13}$$

que miden la fuerza de interacción directa entre la i -ésima partícula con una tercera partícula cualquiera y promediada sobre la probabilidad de encontrar a una partícula en \mathbf{x}_3 al tiempo t . Tenemos una forma alternativa y compacta de escribir el término de interacción de la segunda ecuación de la jerarquía con

nuestra cerradura, pero además con la aproximación de *correlaciones binarias*, esto es

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \right] f^{(2)}(1, 2, t) = \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} f^{(2)}(1, 2, t) \right. \\
& - \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) f^{(2)}(1, 2, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(1) \Big) \\
& + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) f^{(2)}(1, 2, t) - \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) f^{(2)}(1, 2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \right. \\
& \left. + \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_2, t) f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] f^{(1)}(2) \right). \tag{4D.14}
\end{aligned}$$

Se puede reordenar la ecuación (4D.14) pasando al LI las contribuciones que incluyen a la f.d. de dos partículas y tomando en cuenta que ni el potencial de interacción ϕ ni la fuerza promedio \mathbf{F}_i dependen de los ímpetus, i.e.

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] \times \\
& \times f^{(2)}(1, 2, t) = \\
& \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot [2\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) - \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(1) \\
& + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot [2\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) - \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t)] f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(1)}(2), \tag{4D.15}
\end{aligned}$$

La ec. (4D.15) corresponde a la ecuación cinética para la f.d. de dos partículas en la aproximación de *correlaciones Binarias* en donde se desprecian las correlaciones triples y es la ecuación que buscábamos, la diferencia respecto de la aproximación de colisiones binarias son los dos términos de interacción extras que involucran, una a la interacción directa entre las partículas 1 con 3 cuando están correlacionadas 2 y 3 y otro que toma en cuenta la interacción directa entre 2 y 3 cuando 1 y 3 están correlacionadas.

APENDICE 4E

La aproximación de Klimontovich de acoplamiento débil

En este apéndice se explican detalladamente las consecuencias de la aproximación llamada de *acoplamiento débil* de Klimontovich. Esta aproximación es bastante mas restrictiva que las mencionadas antes e incluso puede sobreponerse a las aproximaciones de *colisiones binarias* y *correlaciones binarias*. La idea es restringir la actuación del producto de operadores $\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{kj} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k}$ sobre la función de distribución de dos partículas. Bajo esta aproximación el producto queda como sigue

$$\nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{kj} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} f^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) = \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi_{kj} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t). \quad (4E.1)$$

A continuación mostramos como queda la ecuación de evolución para la función de distribución (f.d.) de dos partículas partiendo de las relaciones obtenidas en las aproximaciones de *colisiones binarias* y *correlaciones binarias*

Para el caso de la aproximación de *colisiones binarias* la ecuación resultante es

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] \times \\ \times f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \{ \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) \} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \\ + \{ \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) \} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t). \quad (4E.2)$$

Donde una de las fuerzas promedio es la misma que aparece en la primera ecuación de la jerarquía \mathcal{K}_i , es decir

$$\mathcal{K}_i(\mathbf{x}_i, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ik})) f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_k, t) d\mathbf{x}_k. \quad (4E.3)$$

mientras que $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t)$ está dada como

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, t) = - \int \nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{i3}) f^{(1)}(\mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_3. \quad (4E.4)$$

\mathbf{F}_i mide la fuerza de interacción de la i -ésima partícula debido a la presencia de una tercera partícula cualquiera. Ahora añadiéndole la condición de la aproximación de acoplamiento débil tendría una reducción a

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ = \{ \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \\ + \{ \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t). \quad (4E.5)$$

Para el caso de la aproximación de *correlaciones binarias* la ecuación cinética es

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} - \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] \times \\ \times f^{(2)}(1, 2, t) = \\ = \{ 2\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) \} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\ + \{ 2\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) \} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\ + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(\mathbf{x}_3) g^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\ + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(\mathbf{x}_3) g^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2). \quad (4E.6)$$

Al aplicarle la aproximación de *acoplamiento débil* queda como sigue

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] f^{(2)}(1, 2, t) = \\
& = \{2\mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} - \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}\} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \{2\mathbf{F}_2(\mathbf{r}_2, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \mathcal{K}_2(\mathbf{x}_2, t) + \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi_{12} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}\} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13}) f^{(1)}(3) g^{(2)}(2, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2) \\
& + \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23}) f^{(1)}(3) g^{(2)}(1, 3) d\mathbf{x}_3 \right] \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} f^{(1)}(1) f^{(1)}(2).
\end{aligned} \tag{4E.7}$$

Las ecuaciones (4E.5) y (4E.7) son las expresiones a las cuales queríamos llegar.

APENDICE 5A

Relación entre las funciones de partición y las integrales configuracionales

En este apéndice mostraremos como obtener la expresión (5.2.7), para ello partamos de la relación entre funciones de partición e integrales configuracionales

$$Z_{N-i}^{eq} = \left(\frac{2\pi m k_B T_{eq}}{h^2} \right)^{\frac{3(N-i)}{2}} Q_{N-i}^{eq}, \quad (5A.1)$$

Sustituyendo las definiciones para las funciones de partición con $i = 1$ e $i = 0$ en el cociente $\frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}}$, i.e.

$$\begin{aligned} \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} &= \frac{\left(\frac{2\pi m k_B T_{eq}}{h^2} \right)^{\frac{3(N-1)}{2}} Q_{N-1}^{eq}}{h^3 \left(\frac{2\pi m k_B T_{eq}}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q_N^{eq}} \\ &= \left(2\pi m k_B T_{eq} \right)^{\left[\frac{3N-3}{2} + \frac{3N}{2} \right]} \frac{Q_{N-1}^{eq}}{Q_N^{eq}} \frac{1}{h^{3+3(N-1)-3N}} \end{aligned} \quad (5A.2)$$

al hacer las sumas que aparecen en los exponentes, se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} = \frac{N Q_{N-1}^{eq}}{Q_N^{eq}} \frac{1}{(2\pi m k_B T_{eq})^{3/2}}. \quad (5A.3)$$

que es la relación buscada. En el FME-II la obtención del cociente es equivalente a la descrita en las ecs (5A.2-3).

Teniendo la expresión (5A.3) se sustituye en la ecuación (5.4.3), es decir en la siguiente ecuación,

$$\begin{aligned} \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1}^{eq} \right) &= \\ = \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T_{eq}} \right)^{-3/2} &= \text{cte} \end{aligned} \quad (5A.4)$$

y obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{Z_{N-1}^{eq}}{h^3 Z_N^{eq}} \left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1}^{eq} \right) &= \\ = \frac{N Q_{N-1}^{eq}}{Q_N^{eq} (2\pi m k_B T_{eq})^{3/2}} \exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1}^{eq} &= \\ = \frac{\rho^{eq}}{m} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T_{eq}} \right)^{-3/2} \end{aligned} \quad (5A.5)$$

despejando, de la ec. (5A.4), la exponencial que involucra al promedio sobre un ensamble de $N - 1$ partículas tenemos que,

$$\left(\exp - \left\langle \sum_{j=2}^N \left(\psi^{eq}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_1) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{1j}) \right) \right\rangle_{N-1}^{eq} \right) = \left[\frac{Q_N^{eq}}{Q_{N-1}^{eq} V} \right]. \quad (5A.6)$$

Si ahora aplicamos la función "ln" a ambos lados de la ecuación anterior, se llega a la ecuación (5.4.5) del texto, i.e.,

$$\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N [-\psi^{eq}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} [\beta^{eq}(\mathbf{r}_i) + \beta^{eq}(\mathbf{r}_j)] \phi(r_{ij})] \right\rangle_{N-1} = \ln \left[\frac{Q_N^{eq}}{Q_{N-1}^{eq} V} \right]. \quad (5A.7)$$

Variación de la funcional del FME-III de $g^{(2)}$ a $g^{(2)} + \delta g^{(2)}$

En este apéndice se muestra con detalle la variación de la funcional correspondiente al FME-III, \mathcal{I} de la función $g^{(2)}$ a $g^{(2)} + \delta g^{(2)}$. Para ello partamos de la funcional que aparece en la ec. (6.2.7),

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I} = & \mathcal{S} \left[f^{(1)}, f^{(2)} \right] \left[\int \alpha_1(\mathbf{r}_1, t) \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) - \int m f^{(1)} d\mathbf{p}_1 \right) d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_2(\mathbf{r}_1, t) \cdot \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1}{m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \left(\int \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \left(\frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \Delta(\mathbf{r}_1, t) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \left(\int [f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - g_\infty^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right].
 \end{aligned} \tag{6A.1}$$

Donde la funcional de entropía que aparece en esta expresión es

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 \\
 & - k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.
 \end{aligned} \tag{6A.2}$$

Cuando se hace la variación funcional de la ec. (6A.2)

$$\begin{aligned}
 \delta_{(2)} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta g_{kl}^{(2)}} \delta g_{kl}^{(2)} = -k_B \int \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right] \delta g_{lk}^{(2)} d\mathbf{x}_1 \\
 & - k_B \frac{1}{2} \int \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \delta g_{lk}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.
 \end{aligned} \tag{6A.3}$$

al desarrollar la variación obtenemos,

$$\begin{aligned}
 \delta_{(2)} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & -k_B \frac{1}{2} \int \left\{ \left[\frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\
 & \left. - k_B \frac{1}{2} \int \left[\frac{1}{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2,
 \end{aligned} \tag{6A.4}$$

en donde se deben hacer las siguientes consideraciones:

$$\frac{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} = \frac{\delta f_i^{(1)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = 0, \quad (6.A.5)$$

$$\frac{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} = \frac{\delta g_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j), \quad (6.A.6)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\delta f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} &= \frac{\delta f_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t)\frac{\delta g_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} \\ &= f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t)\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j). \end{aligned} \quad (6.A.7)$$

Sustituyendo (6.A.5)-(6.A.7) en la expresión (6.A.4) obtenemos,

$$\begin{aligned} \delta_{(2)}\mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] &= -\frac{k_B}{2} \int \left\{ f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \\ &\quad \left. - k_B \frac{1}{2} \int [\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)] \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= -k_B \frac{1}{2} \int \left\{ \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (6.A.8)$$

De forma semejante podemos proseguir con las otras contribuciones a la funcional \mathcal{I}

$$\begin{aligned} \delta_{(2)}\mathcal{I} &= -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \times \\ &\quad \times \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &\quad - \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2} \int \phi(r_{12})\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)\delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \right] \\ &\quad - \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \right]. \end{aligned} \quad (6.A.9)$$

Agrupando los tres términos de la ec. (6.A.9) en una sola integral, después de factorizar términos comunes, se obtiene,

$$\begin{aligned} \delta_{(2)}\mathcal{I} &= -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1)\delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \times \\ &\quad \times \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)\phi(r_{12})}{k_B} + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (6.A.10)$$

Se puede hacer un cambio de variables de posición por la posición del centro de masas $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ y posición relativa $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ incluyendo dos integraciones con las respectivas funciones $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ y $\delta(\mathbf{s} - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))$ en (6.A.10). Además como la variación en \mathcal{I} debe ser un extremo se reconoce que la suma de los términos adentro de los paréntesis cuadrados, de (6.A.10), deben anularse es decir

$$\left[\ln g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) + 1 + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] = 0, \quad (6.A.11)$$

que nos conduce a

$$\begin{aligned}
 g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) &= g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) = \exp \left[-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} - \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] \\
 &= \exp \left[-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right] \exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right].
 \end{aligned}
 \tag{6A.12}$$

Es decir que es una función que depende solamente de las posiciones. Así concluimos este apéndice en que se mostró con detalle la primera variación de la funcional construida para el Formalismo de Maximización III.



Variación de la funcional del FME-III de $f^{(1)}$ a $f^{(1)} + \delta f^{(1)}$

En este apéndice se muestra con detalle la variación de la funcional correspondiente al FME-III, \mathcal{I} , de la función $f^{(1)}$ a $f^{(1)} + \delta f^{(1)}$. Para ello partamos de la funcional que aparece en la ec. (6.2.7).

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I} = & \mathcal{S} \left[f^{(1)}, f^{(2)} \right] + \left[\int \alpha_1(\mathbf{r}_1, t) \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) - \int m f^{(1)} d\mathbf{p}_1 \right) d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_2(\mathbf{r}_1, t) \cdot \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1}{m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \left(\int \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \left(\frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right] \\
 & + \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \Delta(\mathbf{r}_1, t) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \left(\int [f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - g_{\infty}^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right].
 \end{aligned} \tag{6B.1}$$

Donde la funcional de entropía que aparece en esta expresión es

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 \\
 & - k_B \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.
 \end{aligned} \tag{6B.2}$$

Cuando se hace la variación funcional de la ec. (6B.2)

$$\begin{aligned}
 \delta_{(1)} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta f_k^{(1)}} \delta f_k^{(1)} = -k_B \int \frac{\delta}{\delta f_k^{(1)}} \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\
 & - k_B \frac{1}{2} \int \frac{\delta}{\delta f_k^{(1)}} \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2,
 \end{aligned} \tag{6B.3}$$

desarrollando esta variación obtenemos,

$$\begin{aligned}
 \delta_{(1)} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] = & -k_B \int \left[\frac{\delta}{\delta f_k^{(1)}} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right. \\
 & + \frac{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)} \frac{\delta}{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \left. \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\
 & - k_B \frac{1}{2} \int \left[\frac{\delta}{\delta f_k^{(1)}} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2,
 \end{aligned} \tag{6B.4}$$

en (6B.4) se deben hacer las siguientes consideraciones:

$$\frac{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t)}{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t)} = \frac{\delta f_i^{(1)}}{\delta f_k^{(1)}} = \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i). \quad (6B.5)$$

$$\frac{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t)} = \frac{\delta g_{ij}^{(2)}}{\delta f_k^{(1)}} = 0, \quad (6A.6)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\delta f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_k, t)} &= \frac{\delta f_{ij}^{(2)}}{\delta f_k^{(1)}} = \frac{\delta f_i^{(1)}}{\delta f_k^{(1)}} f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \frac{\delta f_j^{(1)}}{\delta f_k^{(1)}} f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \\ &= \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i) f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j) f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t). \end{aligned} \quad (6B.7)$$

Sustituyendo (6B.5)-(6B.7) en la expresión (6B.4) llegamos a

$$\begin{aligned} \delta_{(1)} \mathcal{S}[f^{(1)}, f^{(2)}] &= -k_B \int \left[\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\ &- \frac{k_B}{2} \int \left\{ \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \\ &= -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\ &- \frac{k_B}{2} \int \left\{ \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t). \end{aligned} \quad (6B.8)$$

Procediendo de manera análoga con las demás contribuciones a la funcional \mathcal{I} , obtenemos lo siguiente.

$$\begin{aligned} \delta_{(1)} \mathcal{I} &= -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 - \\ &- \frac{k_B}{2} \int \left\{ \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \\ &- k_B \left[\int \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} m \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \right] - k_B \left[\int \frac{\alpha_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \right] \\ &- k_B \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \right] + \\ &- k_B \left[\int \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) \times \right. \\ &\times \left. g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 \right] + \\ &- \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \right. \\ &\left. \left. - g_{\infty}^{(2)} \left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 \right]. \end{aligned} \quad (6B.9)$$

Si ahora se agrupan los términos en integrales con factores comunes

$$\begin{aligned}
\delta_{(1)}\mathcal{I} = & -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)m}{k_B} + \frac{\alpha_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 \right. \\
& \left. + \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left\{ \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \left\{ \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_{\infty}^{(2)} \left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6B.10}$$

Sustituyendo $\ln g^{(2)}$ de la ec. (6A.11) o (6.2.9) en (6B.10), nos queda lo siguiente,

$$\begin{aligned}
\delta_{(1)}\mathcal{I} = & -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)m}{k_B} + \frac{\alpha_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 \right. \\
& \left. + \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left\{ \left(-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} - \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \left\{ \left(-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} - \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right) + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t)}{2k_B} \phi(r_{12}) \right. \\
& \left. + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right\} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_{\infty}^{(2)} \left(\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \right) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6B.11}$$

Si procedemos a desarrollar los términos dentro de segunda y tercer integral, de la ec. (6B.11) se obtiene,

$$\begin{aligned}
\delta_{(1)}\mathcal{I} = & -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)m}{k_B} + \frac{\alpha_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 \right. \\
& \left. + \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 \right] \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) (-1) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& - \frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) (-1) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_{\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_{\infty}^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6B.12}$$

Por la indistinguibilidad de las partículas los últimos cuatro términos pueden asociarse en dos términos, i.e.

$$\begin{aligned}
& -\frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) (-1) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& -\frac{k_B}{2} \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) (-1) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_\infty^{(2)} \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 \\
& + \frac{k_B}{2} \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_\infty^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_2) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 = \\
& = k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
& + k_B \int \left(\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) g_\infty^{(2)} \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 = \\
& = k_B \int \left[\int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \left(g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + g_\infty^{(2)} \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right) d\mathbf{x}_2 \right] \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6B.13}$$

Si reemplazamos los últimos cuatro términos de (6B.11) por el último renglón en (6B.13) procedemos a agrupar todos los términos en una sola integración, como sigue

$$\begin{aligned}
\delta_{(1)} \mathcal{I} = & -k_B \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \left[\ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}_1, t)m}{k_B} + \frac{\boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 \right. \\
& + \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 - \left(\int f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right. \right. \\
& \left. \left. + g_\infty^{(2)} \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} d\mathbf{x}_2 \right] \right) \delta f_k^{(1)} d\mathbf{x}_1.
\end{aligned} \tag{6B.14}$$

Haciendo un cambio de variables de posición, por la posición del centro de masas $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ y posición relativa $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ incluyendo dos integraciones con las respectivas funciones $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ y $\delta(\mathbf{s} - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))$ en (6B.14), y recordando que lo que se busca es un extremo de esta variación tenemos que igualar a cero la integración, pero podemos notar que entonces los términos que están entre paréntesis cuadrados deben anularse, i.e.

$$\begin{aligned}
& \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) + 1 + \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B} + \frac{\boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}, t)}{k_B} \cdot \mathbf{p}_1 + \alpha_3(\mathbf{r}, t) \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2 \\
& - \int \left(\int f^{(1)}(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_2 \right) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) + g_\infty^{(2)} \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right] ds' = 0.
\end{aligned} \tag{6B.15}$$

Integrando en ímpetus esta expresión,

$$\begin{aligned}
f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = & h^{-3} \exp \left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B} \right) \exp \left(- \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mk_B} \right) \right) \times \\
& \times \exp \left(\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) + g_\infty^{(2)} \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} \right] ds' \right).
\end{aligned} \tag{6B.16}$$

Con ayuda de las relaciones (6.2.10) $\frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} = \alpha_5(\mathbf{r}, t) - 1$, y (6.2.11) $\alpha_5(\mathbf{r}, t) = -\ln g_\infty^{(2)}$, podemos reescribir el último término de (6B.16), i.e.,

$$g_\infty^{(2)} \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} = -g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1), \tag{6B.17}$$

regresando a 6B.16 tenemos la relación buscada

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = h^{-3} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \exp\left(-\left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mk_B}\right)\right) \times \quad (6B.18)$$

$$\times \exp\left(\int \frac{1}{m} \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_{\infty}^{(2)} \left(\ln g_{\infty}^{(2)} + 1 \right) \right] ds'\right).$$

Con lo cual se termina este apéndice en el que se ha mostrado con detalle los pasos seguidos en la variación aplicada a la funcional \mathcal{I} del FME-III respecto de la f.f. de una partícula y que realmente es una ecuación acoplada a la variación respecto de $g^{(2)}$ y por ello se tuvo que regresar algunos de los resultados hallados en el apéndice anterior.



APENDICE 6C

Sustitución de las ff.d. que maximizan a la entropía en FME-III

En este apéndice se muestra con detalle la sustitución de las funciones de distribución que maximizan a la funcional de entropía en las restricciones impuestas en éste, el Formalismo de Maximización de Entropía III. Es decir se evalúa la sustitución de la f.d. de una partícula y la f.d. de correlaciones por pares en las definiciones de densidad de masa, ímpetu, energía interna y fluctuaciones de la densidad. Procedamos primero a sustituir la f.d. de una partícula

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \exp - \left(\frac{\alpha_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mk_B}\right) \times \quad (6C.1)$$

$$\times h^{-3} \exp\left(\int \frac{1}{m} \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1)\right] ds'\right),$$

en la densidad de masa $\rho(\mathbf{r}_1, t)$, expresada como

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \int m f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \quad (6C.2)$$

es decir

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{m}{h^3} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \exp - \left(\frac{\alpha_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2mk_B}\right) \times \quad (6C.3)$$

$$\times \exp\left(\int \frac{1}{m} \rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1)\right] ds'\right) d\mathbf{p}_1.$$

En el integrando hay términos que no dependen del ímpetu y que pueden por lo tanto salir de la integración,

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \frac{m}{h^3} \exp\left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B}\right) \times \quad (6C.4)$$

$$\times \exp\left(\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1)\right] ds'\right)$$

$$\int \exp\left\{-\frac{1}{2k_B} \left(\frac{2\alpha_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{m}\right)\right\} d\mathbf{p}_1.$$

Para realizar la integración en ímpetu se debe completar un binomio cuadrático en la última exponencial de (6C.4), i.e. en el exponente siguiente,

$$\left(2\alpha_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1 + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{m}\right). \quad (6C.5)$$

Sumando y restando el término

$$-\alpha_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\alpha_2)^2 \quad (6C.6)$$

en (6C.5)

No hemos incluido la dependencia sólo por razones de simplicidad. Entonces después de un poco de algebra llegamos a la siguiente forma para la integral

$$\begin{aligned}
& \int \exp - \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(\boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1 + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{m} \right) \right\} d\mathbf{p}_1 = \\
& = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B} \left(\left(\frac{m}{\alpha_3} \right)^{1/2} \boldsymbol{\alpha}_2 + \left(\frac{\alpha_3}{m} \right)^{1/2} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) \right)^2 \right\} d\mathbf{p}_1 \times \\
& \times \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\} \\
& = \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\} \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Omega^2 \right\} \left(\frac{mk_B}{\alpha_3} \right)^{3/2} d\Omega.
\end{aligned} \tag{6C.7}$$

En el último renglón de (6C.7) se ha utilizado el siguiente cambio de variable

$$\Omega = \left(\left(\frac{m}{\alpha_3 k_B} \right)^{1/2} \boldsymbol{\alpha}_2 + \left(\frac{\alpha_3}{mk_B} \right)^{1/2} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) \right), \quad d\Omega = \left(\frac{\alpha_3}{mk_B} \right)^{3/2} d\mathbf{p}_1, \tag{6C.8}$$

y la integración de (6C.7) satisface

$$\int \exp \left\{ -\frac{\Omega^2}{2} \right\} d\Omega = (2\pi)^{3/2}. \tag{6C.9}$$

Sustituyendo (6C.9) en (6C.7) obtendremos que,

$$\begin{aligned}
& \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\} \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Omega^2 \right\} \left(\frac{mk_B}{\alpha_3} \right)^{3/2} d\Omega = \\
& = \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\} \left(\frac{2\pi mk_B}{\alpha_3} \right)^{3/2},
\end{aligned} \tag{6C.10}$$

Sustituyendo (6C.10) en (6C.4) obtenemos la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} & = \left(\frac{2\pi mk_B}{h^2 \alpha_3} \right)^{3/2} \exp \left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B} \right) \times \\
& \times \exp \left(\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_{\infty}^{(2)} (\ln g_{\infty}^{(2)} + 1) \right] ds' \right) \\
& \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{6C.11}$$

Esta expresión para la densidad de masa nos permite simplificar la expresión para la f.d. de una partícula. que queda como sigue,

$$\begin{aligned}
f_1^{(1)} & = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi mk_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left(-\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{u}m + \frac{m}{\alpha_3} (\boldsymbol{\alpha}_2)^2 \right) \right\} \\
& \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B} \left(\frac{2\boldsymbol{\alpha}_2(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_1}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{m} \right) \right\} = \\
& = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi mk_B}{h^2 \alpha_3} \right)^{-3/2} \times \\
& \times \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B} \left(\left(\frac{m}{\alpha_3 k_B} \right)^{1/2} \boldsymbol{\alpha}_2 + \left(\frac{\alpha_3}{mk_B} \right)^{1/2} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) \right)^2 \right\},
\end{aligned} \tag{6C.12}$$

La función de distribución, ec. (6C.12) se debe incluir en la densidad de ímpetu $\rho(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)$, definida como

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) &= \int \mathbf{p}_1 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \\ &= \int \mathbf{p}_1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi mk_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B} \left(\left(\frac{m}{\alpha_3 k_B} \right)^{1/2} \boldsymbol{\alpha}_2 + \left(\frac{\alpha_3}{mk_B} \right)^{1/2} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) \right)^2 \right\} d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (6C.13)$$

Utilizando el mismo cambio de variable mostrado en (6C.8-9) la integración se expresa como sigue,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) &= \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi mk_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \times \\ &\times \int \left\{ \left(\frac{mk_B}{\alpha_3} \right)^{1/2} \Omega - \frac{\boldsymbol{\alpha}_2 m}{\alpha_3} + m\mathbf{u} \right\} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Omega^2 \right\} d\Omega \left(\frac{mk_B}{\alpha_3} \right)^{3/2} d\Omega. \end{aligned} \quad (6C.14)$$

Esta integración equivale a la suma de tres integrales, la primera se anula por ser la integración de una función impar de Ω , y las otras dos son equivalentes a la mostrada anteriormente (v.ec.(6C.9)), con un poco de álgebra llegamos a

$$\rho\mathbf{u} = \left\{ -\frac{\boldsymbol{\alpha}_2 m}{\alpha_3} + m\mathbf{u} \right\} \frac{\rho}{m} = \left\{ -\frac{\boldsymbol{\alpha}_2}{\alpha_3} + \mathbf{u} \right\} \rho = -\frac{\boldsymbol{\alpha}_2}{\alpha_3} \rho + \rho\mathbf{u}, \quad (6C.15)$$

esta igualdad se cumple solo si

$$\boldsymbol{\alpha}_2 = 0. \quad (6C.16)$$

La ec. (6C.16) simplifica aún más la expresión para la f.d. de una partícula, i.e.

$$f_1^{(1)} = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi mk_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{2mk_B} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} \quad (6C.17)$$

La densidad de masa también queda simplificada como

$$\begin{aligned} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} &= \left(\frac{2\pi mk_B}{h^2 \alpha_3} \right)^{3/2} \exp \left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t)m}{k_B} \right) \times \\ &\times \exp \left(\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1) \right] ds' \right) \end{aligned} \quad (6C.18)$$

Ahora pasemos a la tercera restricción, es decir a la densidad de energía interna $\epsilon(\mathbf{r}_1, t)$, escrita como

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \int \phi(|s'|) f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 ds'. \quad (6C.19)$$

En (6C.19) además de la f.d. de una partícula se requiere conocer a la f.d. de correlaciones del mismo FME-III que es,

$$g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) = g_\infty^{(2)} \exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)\phi(|s|)}{k_B} \right]. \quad (6C.20)$$

Procedamos a sustituir en la primera integración de (6C.19), en la contribución cinética, a la f.d. de una partícula (6C.17)

$$\begin{aligned}\epsilon_k(\mathbf{r}, t) &= \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 \\ &= \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{2m k_B} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} d\mathbf{p}_1,\end{aligned}\quad (6C.21)$$

en la integración de (6C.21) existen términos que no dependen del ímpetu y que por lo tanto no se integran, quedando

$$\begin{aligned}\epsilon_k(\mathbf{r}, t) &= \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 \\ &= \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \int \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} \exp \left\{ -\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{2m k_B} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} d\mathbf{p}_1 \\ &= \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2 \alpha_3} \right)^{-3/2} \left\{ \int \Omega'^2 \exp \left\{ -\Omega'^2 \right\} \left(\frac{2k_B m}{\alpha_3} \right)^{3/2} \frac{k_B}{\alpha_3} d\Omega' \right\}.\end{aligned}\quad (6C.22)$$

En la última integral de (6C.22), se ha hecho el siguiente cambio de variable

$$\Omega' = \left(\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{2m k_B} \right)^{1/2} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)), \quad d\Omega' = \left(\frac{\alpha_3}{2k_B m} \right)^{3/2} d\mathbf{p}_1, \quad (6C.23)$$

y

$$\frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} = \Omega'^2 \frac{k_B}{\alpha_3}. \quad (6C.24)$$

La integración que falta por evaluar es

$$\begin{aligned}\int \Omega'^2 \exp \left\{ -\Omega'^2 \right\} d\Omega' &= \int \left[\Omega'^2_x + \Omega'^2_y + \Omega'^2_z \right] \exp \left\{ -\Omega'^2_x \right\} \exp \left\{ -\Omega'^2_y \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -\Omega'^2_z \right\} d\Omega'_x d\Omega'_y d\Omega'_z \\ &= 3 \int \Omega'^2_x \exp \left\{ -\Omega'^2_x \right\} \exp \left\{ -\Omega'^2_y \right\} \exp \left\{ -\Omega'^2_z \right\} d\Omega'_x d\Omega'_y d\Omega'_z \\ &= 3 \left(\int (\Omega'_x)^2 \exp \left\{ -\Omega'^2_x \right\} d\Omega'_x \right) \left(\int \exp \left\{ -\Omega'^2_y \right\} d\Omega'_y \right)^2 \\ &= 3 \left(\frac{1}{2} \pi^{1/2} \right) (\pi^{1/2})^2 = \frac{3}{2} \pi^{3/2}.\end{aligned}\quad (6C.25)$$

regresando a la integral completa, ec. (6C.21), tenemos el siguiente resultado

$$\begin{aligned}\epsilon_k(\mathbf{r}, t) &= \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \left\{ \frac{3}{2} \pi^{3/2} \right\} \left(\frac{2k_B m}{\alpha_3} \right)^{3/2} \frac{k_B}{\alpha_3} \\ &= \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \left(\frac{2\pi k_B m}{\alpha_3} \right)^{3/2} \frac{k_B}{\alpha_3} = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \frac{k_B}{\alpha_3}.\end{aligned}\quad (6C.26)$$

La segunda integración en la densidad de energía interna es una contribución potencial

$$\begin{aligned}\epsilon_\phi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{s}'|) f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 ds' \\ &= \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{s}'|) f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 ds'.\end{aligned}\quad (6C.27)$$

Las integraciones en ímpetus sólo afectan a las ff.d. de una partícula y se reducen a densidades masa (v.ec.6C.2), entonces obtenemos que,

$$\begin{aligned}\epsilon_\phi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} \int \phi(|\mathbf{s}'|) \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) ds' \\ &= \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \int \phi(|\mathbf{s}'|) \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) ds'.\end{aligned}\quad (6C.28)$$

Sumando las ecs. (6C.26) y (6C.27) obtenemos que la densidad de energía interna se escribe como

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \frac{k_B}{\alpha_3} + \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \int \phi(|\mathbf{s}'|) \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) ds'. \quad (6C.29)$$

Por último sustituycamos las ff.d. en la restricción sobre las fluctuaciones de la densidad, $\alpha_\rho(\mathbf{r}_1, t)$

$$\begin{aligned}\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} [\alpha_\rho(\mathbf{r}_1, t) - 1] &= \int \left[f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) - g_\infty^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \right] \times \\ &\quad \times d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 ds \\ &= \int f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) - g_\infty^{(2)} \right] d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 ds.\end{aligned}\quad (6C.30)$$

En (6C.30) las integraciones en los ímpetus solo afectan a las ff.d. de una partícula y se reducen a densidades de masa, además si se sustituye la f.d. de correlaciones (ec.6C.21) se obtiene que

$$\begin{aligned}\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} [\alpha_\rho(\mathbf{r}_1, t) - 1] &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g_\infty^{(2)} \exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] - g_\infty^{(2)} \right] ds \\ &= \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \int \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g_\infty^{(2)} \left[\exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] - 1 \right] ds,\end{aligned}\quad (6C.31)$$

o bien tenemos

$$\alpha_\rho(\mathbf{r}, t) - 1 = \int \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g_\infty^{(2)} \left[\exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] - 1 \right] ds. \quad (6C.32)$$

Solo para terminar éste apéndice se escriben a continuación la densidad de masa y de energía interna escritas en términos de las ff.d. que maximizan a la funcional de entropía en este, el Formalismo de Maximización de Entropía III:

$$\begin{aligned}\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} &= \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2 \alpha_3} \right)^{3/2} \exp \left(-1 - \frac{\alpha_1(\mathbf{r}, t) m}{k_B} \right) \times \\ &\quad \times \exp \left(\int \frac{\rho(\mathbf{s}' + \mathbf{r}, t)}{m} \left[g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}', t) - g_\infty^{(2)} (\ln g_\infty^{(2)} + 1) \right] ds' \right),\end{aligned}\quad (6C.33)$$

y

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \frac{k_B}{\alpha_3} + \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{m} \int \phi(|\mathbf{s}'|) \frac{\rho(\mathbf{s} + \mathbf{r}, t)}{m} g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}' + \mathbf{r}, t) ds'. \quad (6C.34)$$

Asimismo se muestran las ff.d. de una partícula

$$f_1^{(1)} = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{2\pi m k_B}{\alpha_3} \right)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{2m k_B} (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} \quad (6C.35)$$

y de correlaciones

$$g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) = g_\infty^{(2)} \exp \left[-\frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right], \quad (6C.36)$$

respectivamente.