

TRABAJO DE FIN DE GRADO

DE LA TEORÍA CINÉTICA A LA HIDRODINÁMICA

DANIEL TÉLLEZ CALLE



TUTORIZADO POR PABLO MAYNAR BLANCO

FACULTAD DE FÍSICA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

1 DE JUNIO DE 2022

A Miriam por ayudarme cuando estaba desanimado
y a Pablo por guiarme cuando estaba animado.

Índice general

1	Introducción	1
2	La ecuación de Boltzmann	3
2.1	La función de distribución	3
2.2	La ecuación de evolución en ausencia de colisiones	5
2.2.1	Método de las trayectorias	5
2.2.2	Conservación local del número de partículas	6
2.3	El término de colisiones	7
2.3.1	La hipótesis del caos molecular	8
2.3.2	Estudio del problema de colisiones	10
2.3.3	El término negativo de colisiones	12
2.3.4	El término positivo de colisiones	14
2.4	La ecuación integro-diferencial de Boltzmann	15
2.5	Los invariantes colisionales	16
2.6	El teorema H	18
2.6.1	La ecuación de balance del funcional H	19
2.6.2	La aproximación al equilibrio	21
2.6.3	La relación con la entropía	22
3	Las ecuaciones hidrodinámicas	25
3.1	Las relaciones microscópicas de conservación	25
3.1.1	Conservación de la masa	26
3.1.2	Conservación del momento	26
3.1.3	Conservación de la energía	27

3.2	La relación con la hidrodinámica	28
3.3	El método de Chapman-Enskog	29
3.3.1	Obtención de ecuaciones aproximadas	31
3.3.2	La función de distribución de orden cero	34
3.3.3	La función de distribución de orden uno	35
3.4	Propiedades del operador lineal de colisión	37
3.4.1	Espectro	37
3.4.2	Isotropía	39
3.5	Estudio de las soluciones de Chapman-Enskog de orden uno	40
3.5.1	Existencia y unicidad	40
3.5.2	La componente de la densidad	41
3.5.3	La componente de la temperatura	42
3.5.4	La componente de las velocidades	43
3.6	El tensor de presiones y la viscosidad	44
3.7	El vector flujo de calor y la conductividad térmica	45
4	Conclusiones	48
A	Cálculo de la función de distribución de equilibrio	50
B	Interpretación del funcional H	54
C	Interpretación del tensor de presiones	57
D	Interpretación del flujo de calor	59
E	El teorema de Hilbert	60
F	Forma reducida de las relaciones microscópicas de conservación	62
G	Componente de las velocidades del tensor de presiones	64
	Bibliografía	67

Introducción

El principal objetivo de este trabajo será el estudio de la mecánica estadística del no equilibrio y la deducción de ecuaciones hidrodinámicas para el sistema más simple que podemos considerar, un gas diluido de esferas duras. Esto nos llevará a unos resultados relativamente simples y fáciles de interpretar intuitivamente, que son además generalizables a otros tipos de gases diluidos con potenciales de interacción algo más complejos. Con esto, pretendemos realizar una conexión entre la teoría cinética y la hidrodinámica, buscando derivar y fundamentar la segunda a partir de la primera, en concreto a través de la llamada ecuación de Boltzmann.

Históricamente, la deducción de las ecuaciones de la hidrodinámica parte de la mecánica de los medios continuos de la mano de científicos como L. Euler [1], C. L. Navier o G. G. Stokes en los siglos XVIII y XIX, en una época en la que la existencia de componentes discretos de la materia (átomos, moléculas) no era aún un hecho aceptado por la física. En este contexto, surgen paralelamente modelos por los cuales los gases se pueden describir acertadamente bajo ciertas condiciones como un conjunto de partículas que siguen las leyes de la mecánica. Estas ideas, introducidas por científicos como D. Bernoulli en el siglo XVIII, acabarán madurando en lo que hoy conocemos como teoría cinética de los gases, en la cual la descripción macroscópica se hace en base a un análisis microscópico y estadístico de un sistema de muchos cuerpos, tomando la hipótesis atomista como punto de partida. Especialmente relevantes son las aportaciones de R. Clausius, J. C. Maxwell y L. Boltzmann durante el siglo XIX [2], las cuales a pesar de surgir también en un contexto en el que todavía no se consideraba a la materia como discreta, llevaban a predicciones en concordancia con lo observado expe-

rimentalmente y finalmente serían aceptadas con la implantación de la hipótesis atomista como nuevo marco de la física moderna a principios del siglo XX. Es en este contexto en el que nos proponemos estudiar la relación que existe entre la teoría cinética y la hidrodinámica, dos importantes ramas de la física, complementarias para el estudio de sistemas fluidos.

En primer lugar, definiremos en el contexto de la teoría cinética la densidad de probabilidad de encontrar partículas en nuestro sistema con ciertas posiciones y velocidades dadas, y deduciremos una ecuación de evolución cerrada para esta densidad de probabilidad, la ecuación de Boltzmann. Haremos esto mediante el uso de argumentos cualitativos sobre las colisiones entre partículas, obteniendo finalmente una teoría que generaliza la mecánica estadística del equilibrio en este tipo de sistemas. Estos resultados nos permitirán adquirir cierta intuición respecto al concepto de entropía y el fenómeno macroscópico de la irreversibilidad, lo que nos permitirá además definir una entropía de no equilibrio y obtener un teorema de convergencia global hacia el equilibrio, en coherencia con lo esperable según la termodinámica.

En segundo lugar, aplicaremos la teoría estudiada en la primera parte para obtener las ecuaciones de la hidrodinámica en el orden de Navier-Stokes mediante el método de Chapman-Enskog, haciendo un desarrollo perturbativo de las soluciones de la ecuación de Boltzmann en los gradientes de los campos hidrodinámicos. Esto nos permitirá obtener y justificar de forma teórica las leyes fenomenológicas de Newton y Fourier para los flujos hidrodinámicos de presión y calor, obteniendo además expresiones para los coeficientes de transporte implicados, calculables en función de las magnitudes microscópicas del sistema. Estos resultados, en concordancia con leyes ya establecidas desde hace más de dos siglos, servirán además como un importante argumento a favor de la validez de la teoría cinética desarrollada en la primera parte.

La ecuación de Boltzmann

En este capítulo, nos centraremos en la obtención de la ecuación central de la teoría cinética de gases diluidos, la llamada ecuación de Boltzmann, y estudiaremos sus principales consecuencias.

2.1. La función de distribución

Consideremos un gas diluido en el que las partículas interactúan mediante fuerzas de corto alcance y que puede ser descrito mediante las leyes de la física clásica, ignorando cualquier efecto cuántico. Entendemos por gas diluido como un gas con una densidad muy baja en comparación con el alcance típico de las interacciones entre partículas. Si r_0 es una medida de tal alcance, admitimos que se cumple el límite $nr_0^3 \ll 1$ en buena aproximación [3], siendo n la densidad volumétrica de partículas.

Para este tipo de sistemas, definimos la *función de distribución de una partícula*, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$, como el número medio de partículas que en el instante t , se encuentran con sus posiciones y velocidades en los elementos $d\mathbf{r}$, $d\mathbf{v}$ centrados alrededor de \mathbf{r} y \mathbf{v} , respectivamente. Un punto importante a la hora de definir esta función es aclarar a qué nos referimos exactamente con el promedio del número de partículas. Se proponen dos interpretaciones [4]:

I. En primer lugar, podemos considerar como hipótesis de trabajo la existencia de elementos de volumen y velocidad lo suficientemente grandes (microscópicamente grandes) como para contener un número apreciable de partículas tal que exista un número medio bien defini-

do, evaluado en un intervalo de tiempo macroscópicamente pequeño pero microscópicamente grande, e independiente de la forma geométrica de los elementos considerados. A su vez, estos elementos de volumen y velocidad deben ser pequeños macroscópicamente, tal que podamos aplicar las manipulaciones usuales del análisis matemático como una buena aproximación. Entiéndase el término *microscópico* como la escala típica de las interacciones entre partículas y *macroscópico* como la escala típica de observación experimental humana.

II. Alternativamente, podemos definir el valor medio como el promedio sobre un conjunto de diferentes microestados que llevan sistemas macroscópicamente indistinguibles, en un instante de tiempo determinado. Con esta definición, no es necesario hacer ninguna suposición sobre las propiedades de los elementos de volumen y velocidad, y la consideraremos por hipótesis equivalente a la definición anterior.

De la definición de función de distribución de una partícula, se siguen algunas definiciones fundamentales de gran utilidad a la hora de determinar las magnitudes macroscópicas del sistema. En primer lugar, consideremos la densidad local de partículas, $n(\mathbf{r}, t)$, definida como el número medio de partículas por unidad de volumen, sin importar su velocidad. Es evidente que por lo tanto, esta se obtiene integrando la función de distribución sobre \mathbf{v} :

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (2.1)$$

Sea ahora una magnitud microscópica función de las posiciones y velocidades de las partículas, $A(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, entonces su valor medio local (macroscópico) en la posición \mathbf{r} y el instante t , viene dado intuitivamente por la expresión:

$$\langle A \rangle (\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int A(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} , \quad (2.2)$$

siendo $n(\mathbf{r}, t)$ la densidad local de partículas ya definida en la expresión (2.1). Una aplicación inmediata de esta definición es el cálculo de la velocidad media local del gas, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, que es el análogo macroscópico de la velocidad de las partículas:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (2.3)$$

2.2. La ecuación de evolución en ausencia de colisiones

Nos centramos ahora en la obtención de una ecuación de evolución para la función de distribución. En primer lugar, consideremos como sistema un gas diluido sobre el que puede actuar, además, un campo de fuerzas externo independiente de las velocidades de las partículas, \mathbf{F} . En primera aproximación, ignoraremos las colisiones entre partículas, ya que estas serán tenidas en cuenta en la siguiente sección. Trataremos dos perspectivas complementarias para obtener una ecuación de evolución [4], pues ambas nos proporcionan distintas visiones de gran utilidad en el contexto de la teoría cinética.

2.2.1. Método de las trayectorias

Para un problema en dimensión arbitraria d , consideremos el espacio de configuraciones $2d$ -dimensional formado por las coordenadas espaciales más las componentes de la velocidad. El estado de cada partícula queda determinado por un punto en este espacio, y, al evolucionar temporalmente, este describe una trayectoria a través de tal espacio. Sea un elemento de volumen $2d$ -dimensional $d\Lambda$. Despreciando las colisiones, como ya hemos mencionado, la trayectoria de cada partícula vendrá dada por la segunda ley de Newton para el campo externo aplicado:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}(t) \\ \dot{\mathbf{v}}(t) = \frac{\mathbf{F}}{m} \end{cases}, \quad \begin{cases} \mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)dt \\ \mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}}{m}dt \end{cases}. \quad (2.4)$$

Por lo tanto, las partículas que inicialmente se encontraban con sus estados en $d\Lambda$, se habrán desplazado hasta un nuevo elemento de volumen $d\Lambda'$ tras un tiempo dt , donde la conservación del número de partículas implica que:

$$f[\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t), t]d\Lambda = f[\mathbf{r}(t + dt), \mathbf{v}(t + dt), t + dt]d\Lambda'. \quad (2.5)$$

La relación entre $d\Lambda$ y $d\Lambda'$ viene determinada por el valor del determinante Jacobiano de la transformación (2.4):

$$|\mathbf{J}| = \begin{vmatrix} \nabla_{\mathbf{r}(t)} \otimes \mathbf{r}(t + dt) & \nabla_{\mathbf{v}(t)} \otimes \mathbf{r}(t + dt) \\ \nabla_{\mathbf{r}(t)} \otimes \mathbf{v}(t + dt) & \nabla_{\mathbf{v}(t)} \otimes \mathbf{v}(t + dt) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{I}dt \\ \mathbf{O} & \mathbf{I} \end{vmatrix} = 1 \Rightarrow d\Lambda = d\Lambda', \quad (2.6)$$

siendo \mathbf{I} la matriz identidad y \mathbf{O} la matriz nula y donde definimos el producto tensorial de dos vectores $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ como la matriz de elementos $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ij} = a_i b_j$. Este resultado, que no es más que un caso particular del teorema de Liouville, nos lleva inmediatamente a una ecuación de evolución para la función de distribución. Cancelando los elementos de volumen en la expresión (2.5) y desarrollando en primer orden:

$$\begin{aligned} f[\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t), t] &= f(t) = f[\mathbf{r}(t+dt), \mathbf{v}(t+dt), t+dt] = f(t+dt) = \\ &= f(t) + \frac{df}{dt}(t) dt = f(t) + \left[\dot{\mathbf{r}}(t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(t) + \dot{\mathbf{v}}(t) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(t) + \frac{\partial f}{\partial t}(t) \right] dt . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Finalmente, reagrupamos e introducimos en esta expresión las ecuaciones (2.4) y, denotando a las funciones sin hacer mención explícita a sus variables por comodidad notacional, obtenemos la ecuación de evolución de la función de distribución en ausencia de colisiones:

$$\frac{df}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = 0 . \quad (2.8)$$

Este resultado no es más que una ecuación de del tipo *ecuación de conservación sin fuentes/sumideros*, lo cual nos lleva al segundo método a considerar para la obtención de esta ecuación.

2.2.2. Conservación local del número de partículas

Consideremos ahora un elemento finito de volumen $2d$ -dimensional Λ con una superficie $\partial\Lambda$ de vector normal $\mathbf{\Pi}$. En un instante de tiempo dado, habrá un número de partículas N_Λ contenido en Λ de la forma:

$$N_\Lambda = \int_\Lambda f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} . \quad (2.9)$$

Debido a la conservación local del número de partículas, N_Λ irá variando según las partículas que penetren/abandonen Λ a través de su contorno $\partial\Lambda$ en la evolución temporal del sistema. Sea \mathbf{j} el vector densidad de flujo de partículas tal que $\mathbf{j} \cdot d\mathbf{\Pi}$ sea el número de partículas por unidad de tiempo que atraviesan el elemento de superficie $d\mathbf{\Pi}$. Entonces está claro que $\mathbf{j} = (\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{v}}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, es decir, \mathbf{j} es la densidad de partículas en el espacio de configuraciones por sus velocidades en tal espacio. Con esto, el ritmo de variación de N_Λ será:

$$\frac{d}{dt} N_\Lambda = \frac{d}{dt} \int_\Lambda f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = - \int_{\partial\Lambda} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{\Pi} , \quad (2.10)$$

o, aplicando el teorema de Gauss para la divergencia e introduciendo la derivada dentro de la integral:

$$\frac{d}{dt}N_\Lambda = \int_\Lambda \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v} = - \int_\Lambda \nabla \cdot \mathbf{j} d\mathbf{r}d\mathbf{v} . \quad (2.11)$$

Como el volumen Λ considerado es arbitrario, esta igualdad solo puede cumplirse si los integrandos son iguales:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot [(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{v}}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] , \quad \forall \mathbf{r}, \mathbf{v} . \quad (2.12)$$

Nos falta finalmente encontrar una expresión explícita para $\nabla \cdot [(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{v}}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]$. Para esto, utilizamos las ecuaciones de movimiento (2.4) y, con la notación $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f$, tenemos:

$$\nabla \cdot [(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{v}}) f] = \nabla \cdot \left[\left(\mathbf{v}, \frac{\mathbf{F}}{m} \right) f \right] = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v}f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) . \quad (2.13)$$

Pero ni las componentes de la velocidad \mathbf{v} dependen de las coordenadas \mathbf{r} , ni el campo externo \mathbf{F} depende de la velocidad, por lo que:

$$\nabla \cdot [(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{v}}) f] = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f . \quad (2.14)$$

Finalmente, introduciendo esto en la expresión (2.12), tenemos:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0 , \quad (2.15)$$

que es precisamente la misma ecuación (2.8) que ya obtuvimos en el apartado anterior.

2.3. El término de colisiones

Consideremos ahora el efecto de las colisiones en el sistema de una forma análoga al razonamiento original de L. Boltzmann [5]. A partir de aquí, nos centraremos en el caso particular de mayor interés para nuestros objetivos, el modelo de esferas duras. Consideremos un gas diluido cuyas partículas se pueden modelizar como esferas duras, es decir, esferas no deformables que colisionan elástica e instantáneamente. Además, asumiremos que todas son idénticas, con masa m y diámetro σ . Debido a que las colisiones son instantáneas, el fenómeno de evolución temporal según la segunda ley de Newton ya mencionado es totalmente independiente de la evolución temporal debida a las colisiones (estas dos contribuciones no se solapan). Por lo

tanto, habrá una porción de las partículas que inicialmente se encontraban en $d\Lambda$ que no acabarán en $d\Lambda'$ debido a que han sufrido una colisión en el intervalo de tiempo dt . Habrá también cierto número de partículas, que sin estar inicialmente en $d\Lambda$, acabarán en $d\Lambda'$ por el mismo motivo. De esta forma, podemos incluir el efecto de las colisiones como un término extra, C , en la ecuación en ausencia de colisiones:

$$\frac{df}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = C , \quad (2.16)$$

que toma la forma de una ecuación del tipo *ecuación de conservación con fuentes/sumideros*¹. Nos centraremos ahora en calcular este término, que a su vez dividiremos en dos contribuciones, $C = C^+ - C^-$, con una contribución fuente C^+ , que cuenta el número de partículas que llegan a $d\Lambda'$ debido a las colisiones, por unidad de tiempo y unidad de volumen $2d$ -dimensional, y una contribución sumidero C^- , que cuenta el número de partículas que abandonan $d\Lambda$ por el mismo motivo.

2.3.1. La hipótesis del caos molecular

Antes de continuar, es necesario detenerse en algunas consideraciones extra. Supongamos una partícula blanco en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ con su velocidad en un elemento de velocidad $d\mathbf{v}$ que colisiona con otra partícula incidente con su velocidad en $d\mathbf{v}_1$. Sería razonable pensar que el número total N_c de colisiones de este tipo que se dan debe de ser igual al número de partículas incidentes susceptibles de colisionar con el blanco, que asumimos contenidas en un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$, multiplicado por el número de blancos disponibles en $d\mathbf{r}$, y por lo tanto [3]:

$$N_c = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 . \quad (2.17)$$

Esta es la idea fundamental detrás de los cálculos que llevaremos a cabo para los términos de colisión en las siguientes secciones, y debe de ser justificada a priori. Discutiremos a continuación tres puntos importantes a este respecto [4], conocidos colectivamente como *hipótesis del caos molecular* o *Stosszahlansatz*. Estas hipótesis, aunque tienen sentido a un nivel intuitivo

¹La conservación local de partículas ya no se cumple en el espacio de las velocidades, aunque se tiene que seguir cumpliendo en las coordenadas espaciales.

para gases diluidos, son difíciles de justificar de forma rigurosa ya que introducen consideraciones estadísticas sobre un sistema que hasta ahora ha sido puramente mecánico:

I. El número de colisiones calculado según la expresión (2.17) es como máximo la unidad, ya que de lo contrario, solo deberíamos considerar la primera de las colisiones que sufre la partícula blanco, pues las demás partículas incidentes o ya no colisionarían con ella, o no la encontrarían en su estado inicial. El intervalo dt se debe tomar lo suficientemente pequeño como para que esto se cumpla.

II. Si la partícula blanco y la incidente van a colisionar en un intervalo de tiempo dt , estas no sufren ninguna colisión intermedia con una tercera partícula, ya que de lo contrario, de nuevo o no habría colisión, o los estados iniciales se verían alterados. Además, el tiempo transcurrido, dt , y la distancia recorrida en dicho intervalo deben de ser pequeños en comparación con el ritmo de variación de la función de distribución, la cual consideramos constante en el tiempo y región de colisión. Este punto es especialmente sencillo de justificar en el caso de esferas duras, ya que tenemos colisiones que son instantáneas y siempre binarias.

III. La expresión 2.17 asume implícitamente que el flujo de partículas incidentes se puede describir en términos de la función de distribución de una partícula y es independiente de la presencia de la propia partícula blanco, es decir, asumimos que las velocidades de las partículas que van a colisionar están descorrelacionadas². Esto equivale a decir que la velocidad de una partícula no transporta información sobre las velocidades de las demás partículas vecinas. Para un gas diluido podemos considerar en buena medida que la probabilidad de que una partícula colisione con otra con la que ya había colisionado antes es despreciable, de forma que asumimos que las partículas que van a colisionar vienen de regiones distintas y *limpias* de información.

²En un gas diluido, la fracción de partículas que colisionan es pequeña en comparación con las demás, sobre las cuales no imponemos ninguna restricción y sí pueden tener sus velocidades correlacionadas.

2.3.2. Estudio del problema de colisiones

Antes de continuar, se hace necesario estudiar algunas de las propiedades fundamentales de los procesos de colisión. Consideremos un problema mecánico de colisión en dimensión genérica d entre dos esferas duras idénticas. Nuestro objetivo será resolver el problema y obtener las velocidades de salida \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 en función de las velocidades de entrada \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 y del vector $\boldsymbol{\sigma}$, definido como el vector que va desde el centro de la partícula blanco al de la partícula incidente en el instante de la colisión.

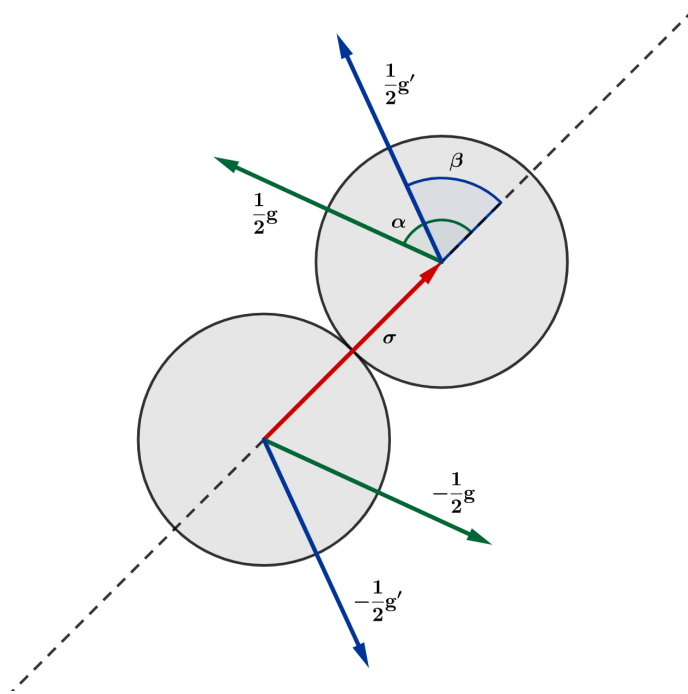


Figura 2.1: representación esquemática de la colisión.

En primer lugar, pasaremos de una descripción según \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 en el sistema laboratorio, a una descripción según la velocidad del centro de masas, \mathbf{V} , y la velocidad relativa, \mathbf{g} :

$$\left\{ \mathbf{V} = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) \right., \quad \left. \mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v} \right. \Leftrightarrow \left\{ \mathbf{v} = \mathbf{V} - \frac{1}{2}\mathbf{g} \right., \quad \left. \mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \frac{1}{2}\mathbf{g} \right. . \quad (2.18)$$

Además, trabajaremos en el sistema centro de masas (ver figura 2.1), donde la resolución del problema de colisión se simplifica notablemente pues las velocidades de las partículas medidas en este sistema de referencia se corresponderán a $-\frac{\mathbf{g}}{2}$ para la primera y a $\frac{\mathbf{g}}{2}$ para

la segunda. Tendremos la conservación del momento lineal y de la energía cinética, como es característico de las colisiones elásticas. Además, debido a que las fuerzas son centrales, estas serán paralelas a $\boldsymbol{\sigma}$ y por tanto también se conservará el momento angular respecto al centro de masas. Con todo esto:

I. La conservación del momento lineal implica que la velocidad del centro de masas se mantendrá constante. Además, siempre podremos resolver el problema como una colisión bidimensional en el plano que incluye a $\boldsymbol{\sigma}$ y a las velocidades relativas de entrada y salida, \mathbf{g} y \mathbf{g}' (ver figura 2.1). En virtud de las transformaciones (2.18), las velocidades de las partículas vistas en el sistema centro de masas serán paralelas y opuestas, e iguales a $\mp \frac{1}{2}\mathbf{g}$, como ya hemos dicho, por lo que nuestro problema se resume a hallar la regla de transformación de \mathbf{g} a \mathbf{g}' .

II. La conservación de la energía cinética implica que los módulos de las velocidades se conservan tras la colisión. Explícitamente, la energía cinética medida en el sistema centro de masas es:

$$K = 2 \cdot \frac{1}{2}m \left| \frac{1}{2}\mathbf{g} \right|^2 = 2 \cdot \frac{1}{2}m \left| \frac{1}{2}\mathbf{g}' \right|^2 \quad \Leftrightarrow \quad |\mathbf{g}| = |\mathbf{g}'| . \quad (2.19)$$

III. Por último la conservación del momento angular respecto al origen implica:

$$\mathbf{L} = 2 \cdot m \frac{\sigma}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \frac{\mathbf{g}}{2} = 2 \cdot m \frac{\sigma}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \frac{\mathbf{g}'}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \sin \alpha = \sin \beta , \quad (2.20)$$

siendo α y β los ángulos que forman \mathbf{g} y \mathbf{g}' con $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, respectivamente. Este resultado nos dice que la única transformación que sufre la velocidad relativa tras el choque es una reflexión respecto al eje perpendicular a la dirección $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ en el plano del problema. Explícitamente:

$$\mathbf{g}' = \mathbf{g} - 2(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.21)$$

Finalmente, revirtiendo la transformación de las velocidades del sistema centro de masas al sistema laboratorio, se tiene la solución del problema mecánico:

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{V} \mp \frac{1}{2}\mathbf{g}' = \mathbf{V} \mp \frac{1}{2}\mathbf{g} \pm (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{v}_i \pm (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} = b_\sigma \mathbf{v}_i , \quad (2.22)$$

donde se ha introducido el operador b_σ , definido como el operador que transforma las velocidades iniciales en las finales. Explícitamente:

$$\mathbf{v}' = b_\sigma \mathbf{v} = \mathbf{v} + (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad \mathbf{v}'_1 = b_\sigma \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.23)$$

Podemos considerar también el problema inverso, es decir, la determinación de las velocidades iniciales \mathbf{v}_i^* como función de unas velocidades finales dadas \mathbf{v}_i . Es evidente entonces que la transformación de reflexión de la velocidad relativa ya comentada nos lleva a:

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}^* - 2(\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{g}^* = \mathbf{g} - 2(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (2.24)$$

y por lo tanto:

$$\mathbf{v}_i^* = \mathbf{V} \mp \frac{1}{2} \mathbf{g}^* = \mathbf{V} \mp \frac{1}{2} \mathbf{g} \pm (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{v}_i \pm (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} = b_\sigma^{-1} \mathbf{v}_i \equiv b_\sigma \mathbf{v}_i , \quad (2.25)$$

donde se ha utilizado el operador inverso b_σ^{-1} , que por comparación con la expresión (2.22), cumple $b_\sigma^{-1} \equiv b_\sigma$, pues las colisiones son simétricas bajo inversión. Explícitamente:

$$\mathbf{v}^* = b_\sigma \mathbf{v} = \mathbf{v} + (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad \mathbf{v}_1^* = b_\sigma \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1 - (\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.26)$$

En último lugar, antes de continuar con la siguiente sección, vamos a justificar una propiedad que nos será útil más adelante. Consideremos el elemento de las velocidades iniciales $d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1$, el cual se relaciona con el elemento de las velocidades finales $d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1$ según el determinante Jacobiano de las transformaciones (2.23). Nótese que debido a la simetría bajo inversión de las colisiones, estas transformaciones tienen la misma forma que las transformaciones inversas (2.26), y por lo tanto los resultados que obtengamos serán también válidos para el problema inverso. Calculemos, entonces:

$$|\mathbf{J}| = \begin{vmatrix} \nabla_{\mathbf{v}} \otimes \mathbf{v}' & \nabla_{\mathbf{v}_1} \otimes \mathbf{v}' \\ \nabla_{\mathbf{v}} \otimes \mathbf{v}'_1 & \nabla_{\mathbf{v}_1} \otimes \mathbf{v}'_1 \end{vmatrix} . \quad (2.27)$$

Si tomamos la dirección dada por $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ como eje x , tras algunos cálculos, se tiene:

$$|\mathbf{J}| = \begin{vmatrix} \mathbf{I} - (\delta_{ix}\delta_{xj}) & (\delta_{ix}\delta_{xj}) \\ (\delta_{ix}\delta_{xj}) & \mathbf{I} - (\delta_{ix}\delta_{xj}) \end{vmatrix} = 1 \quad \Rightarrow \quad d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1 = d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v}^*d\mathbf{v}_1^* , \quad (2.28)$$

donde δ_{ij} denota el tensor delta de Kronecker. El resultado obtenido demuestra que el elemento de las velocidades es invariante bajo colisiones.

2.3.3. El término negativo de colisiones

Consideremos el sistema de esferas duras ya descrito anteriormente y centrémonos en una colisión entre esferas con valores dados de \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 y $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Desde un sistema de referencia anclado

a la partícula blanco, de velocidad \mathbf{v} , observamos a la partícula incidente con una velocidad relativa $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$, y, para que colisionen con un $\hat{\sigma}$ dado dentro del elemento $d\hat{\sigma}$ en un intervalo de tiempo dt , la partícula incidente debe de encontrarse inicialmente a una distancia del blanco menor a $|\mathbf{g}| dt$, en cierta región del espacio con forma de cilindro oblicuo llamada *cilindro de colisión*, como puede verse en la figura 2.2.

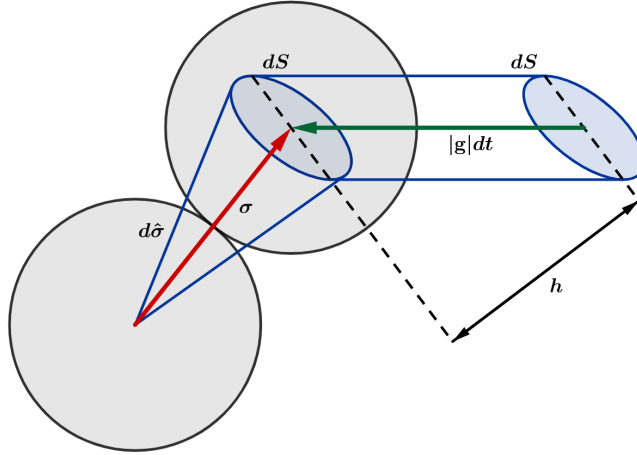


Figura 2.2: representación del cilindro de colisión (tridimensional).

Para una dimensión genérica d (nos centraremos en los casos de interés bidimensional y tridimensional), tenemos que la base del cilindro se corresponde a un elemento de superficie $dS = \sigma^{d-1} d\hat{\sigma}$, donde $d\hat{\sigma}$ se correspondería con un elemento de ángulo o ángulo sólido según estemos en el caso bidimensional o tridimensional, respectivamente. En cuanto a la altura, esta será la proyección de $|\mathbf{g}| dt$ sobre la dirección dada por $\hat{\sigma}$, es decir, $h = |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| dt$. Con todo esto, el volumen total del cilindro de colisión será:

$$dS \cdot h = \sigma^{d-1} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| dt . \quad (2.29)$$

Aplicando lo ya comentado sobre la hipótesis del caos molecular, el número de partículas incidentes susceptibles de sufrir una colisión con el blanco con parámetros \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 y $\hat{\sigma}$ es:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1 \sigma^{d-1} d\hat{\sigma} |\mathbf{g} \cdot \hat{\sigma}| dt . \quad (2.30)$$

El número total de colisiones con estos parámetros dados se obtiene multiplicando por todas las partículas blanco presentes en el elemento de velocidad $d\mathbf{v}$ y el elemento de volumen $d\mathbf{r}$,

siguiendo la expresión (2.17):

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1 \sigma^{d-1} d\hat{\boldsymbol{\sigma}} |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| dt . \quad (2.31)$$

Finalmente, se tiene el número total de colisiones integrando sobre todos los valores posibles de los parámetros libres \mathbf{v}_1 y $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Aquí debemos tener en cuenta que solo se producirá una colisión si $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ y \mathbf{g} apuntan en direcciones enfrentadas, es decir, si la proyección $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ sobre \mathbf{g} es negativa (ver figura 2.2). Imponemos esta condición multiplicando por la distribución escalón de Heaviside, $\Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})$. De esta forma obtenemos el término negativo de colisiones, es decir, el número de partículas que abandonan el elemento $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ debido a las colisiones en un intervalo de tiempo dt :

$$C^- d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt = d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt \sigma^{d-1} \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.32)$$

2.3.4. El término positivo de colisiones

Consideremos ahora el número de partículas de velocidad \mathbf{v}^* que tras sufrir una colisión con otra de velocidad \mathbf{v}_1^* en un intervalo de tiempo dt , acaban en un elemento dado $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$. Por lo ya mencionando en el apartado anterior, este número vendrá dado por una expresión análoga a la (2.32), pero imponiendo la velocidad final de la partícula blanco, \mathbf{v} , e integrando sobre todos los valores posibles del parámetro $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ y la velocidad final de la otra partícula, \mathbf{v}_1 . Es decir, debemos integrar sobre el conjunto Γ de todas las velocidades iniciales que colisionan para dar lugar a una velocidad final \mathbf{v} para la partícula blanco. Explícitamente:

$$d\mathbf{r} dt \sigma^{d-1} \int_{\Gamma} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1^*, t) \Theta(-\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}^* d\mathbf{v}_1^* d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.33)$$

Podemos reescribir esta integral de una forma más conveniente si hacemos el cambio de variables de \mathbf{v}^* , \mathbf{v}_1^* a \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 , tal que el nuevo conjunto de integración será todo el espacio de velocidades \mathbf{v}_1 , con \mathbf{v} dada. Para esto, introducimos las transformaciones (2.26) junto con la propiedad (2.28). En cuanto a la proyección de la velocidad relativa sobre $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, podemos utilizar la expresión (2.24) para escribir $\mathbf{g}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$. Con todo esto, la integral se reescribe como:

$$d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt \sigma^{d-1} \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1^*, t) \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (2.34)$$

donde se sobreentienden las dependencias $\mathbf{v}^*(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \hat{\boldsymbol{\sigma}})$, $\mathbf{v}_1^*(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \hat{\boldsymbol{\sigma}})$. Finalmente, se tiene el término positivo de colisiones, es decir, el número de partículas que llegan al elemento $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ debido a las colisiones en un intervalo de tiempo dt , como:

$$C^+ d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt = d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \sigma^{d-1} \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1^*, t) \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.35)$$

2.4. La ecuación integro-diferencial de Boltzmann

Uniendo las dos contribuciones de las colisiones, obtenemos finalmente una ecuación de evolución para la función de distribución en presencia de colisiones. En primer lugar, consideremos la contribución positiva:

$$C^+ d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt = d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \sigma^{d-1} \int \int f(\mathbf{r}, b_\sigma \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, b_\sigma \mathbf{v}_1, t) \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (2.36)$$

donde por simplicidad notacional hemos introducido el operador b_σ . En cuanto a la contribución negativa:

$$C^- d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt = d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \sigma^{d-1} \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.37)$$

Pero evidentemente, por simetría, podemos reescribir:

$$\int \Theta(-\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \int \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}| d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.38)$$

Con todo esto, estamos en disposición de escribir el término total de colisiones combinando las dos contribuciones bajo una misma integral. Introduciendo la notación $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f(\mathbf{v})$, donde se sobreentienden el resto de dependencias de la función de distribución, y eliminando el valor absoluto en $|\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}|$ ya que la distribución de Heaviside impone $\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} > 0$, se tiene:

$$C d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt = d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \sigma^{d-1} \int \int [f(b_\sigma \mathbf{v}) f(b_\sigma \mathbf{v}_1) - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.39)$$

Es conveniente definir la siguiente notación en función del operador b_σ :

$$b_\sigma f(\mathbf{v}) \equiv f(b_\sigma \mathbf{v}) . \quad (2.40)$$

Finalmente, introducimos el término de colisiones calculado en la expresión (2.16) para obtener la ecuación de evolución:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = \sigma^{d-1} \int \int [(b_\sigma - 1) f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (2.41)$$

que es conocida como la *ecuación integro-diferencial no lineal de Boltzmann*, aplicada al caso particular de un sistema de esferas duras. Esta ecuación debe resolverse en un dominio espacial dado $\mathbf{r} \in \Sigma$, con $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ y ciertas condiciones iniciales y de contorno dadas. Bajo estas condiciones, existen teoremas que garantizan la existencia y unicidad de soluciones en cierto intervalo temporal [6].

Para terminar, podemos reescribir la ecuación de Boltzmann en una forma más simple si denotamos por θ al ángulo formado por los vectores \mathbf{g} , $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. En tal caso:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = \sigma^{d-1} \int \int [(b_{\sigma} - 1) f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)] |\mathbf{g}| \Theta(\cos \theta) \cos \theta d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.42)$$

Es conveniente, además, definir el funcional no lineal J para funciones de la velocidad $h(\mathbf{v})$, con la forma:

$$J[h] = \sigma^{d-1} \int \int [(b_{\sigma} - 1) h(\mathbf{v}) h(\mathbf{v}_1)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.43)$$

Con esto, la ecuación de Boltzmann se escribe:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = J[f] , \quad (2.44)$$

siendo $J[f]$ el llamado término de colisiones, que contiene toda la no linealidad de la ecuación de Boltzmann.

2.5. Los invariantes colisionales

Sea $\phi(\mathbf{v})$ una función de la velocidad que cumple ser invariante bajo colisiones, llamada *invariante colisional*. Es decir:

$$\phi(\mathbf{v}) + \phi(\mathbf{v}_1) = \phi(\mathbf{v}') + \phi(\mathbf{v}'_1) = \phi(\mathbf{v}^*) + \phi(\mathbf{v}_1^*) , \quad (2.45)$$

donde \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 denotan las velocidades finales de dos partículas que colisionan con velocidades iniciales \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 , y \mathbf{v}^* , \mathbf{v}_1^* denotan las velocidades iniciales de dos partículas que colisionan para dar lugar a velocidades finales \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 . Podemos encontrar un total de $d + 2$ invariantes colisionales linealmente independientes:

$$\phi_1 = 1 , \quad \phi_2 = v^2 , \quad \phi_3 = v_x , \quad \phi_4 = v_y , \quad \phi_5 = v_z , \quad \dots , \quad (2.46)$$

donde el invariante 1 es el trivial y se relaciona con la conservación del número de partículas, el invariante 2 se relaciona con la conservación de la energía cinética y los invariantes a partir del 3 se relacionan con la conservación del momento lineal. La demostración matemática de que estos invariantes son los únicos linealmente independientes no es trivial, aunque se puede justificar mediante razonamientos físicos [3]. Dadas dos partículas con velocidades \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 que colisionan según $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, los invariantes 2, 3, 4, \dots , $d+2$ nos proporcionan $d+1$ ecuaciones para determinar las $2d$ componentes de las velocidades finales \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 . Esto junto con los $d-1$ parámetros que caracterizan a $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, determina totalmente las velocidades finales. De haber más invariantes colisionales linealmente independientes a los ya dados, podríamos determinar la solución del problema sin conocer algunas de las componentes de \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 , $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, lo cual es físicamente absurdo. En general, cualquier invariante colisional arbitrario $\phi(\mathbf{v})$ se podrá expresar como una combinación lineal de los $d+2$ invariantes fundamentales ya mencionados:

$$\phi(\mathbf{v}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{v}) , \quad j = 1, 2, 3, 4, \dots, d+2 . \quad (2.47)$$

Los invariantes colisionales cumplen la importante propiedad de anular la integral:

$$\begin{aligned} I(\phi) &= \int J[f]\phi(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \\ &= \sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \phi(\mathbf{v})\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = 0 , \end{aligned} \quad (2.48)$$

la cual se relaciona con el término de colisiones $J[f]$ y, como veremos más adelante, con el cálculo de la función de distribución de equilibrio. Para demostrar la propiedad, hagamos el cambio de variables asociado al intercambio entre dos partículas que colisionan, $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}^* \leftrightarrow \mathbf{v}_1^*$. En tal caso, es evidente que lo único que cambia en la expresión (2.48) es $\phi(\mathbf{v}) \rightarrow \phi(\mathbf{v}_1)$, de forma que:

$$I = \sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \phi(\mathbf{v}_1)\Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.49)$$

Análogamente, podemos realizar el cambio de variables asociado a la inversión de colisión, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}^*$, $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}_1^*$. Esto implica además que $\mathbf{v}^* \rightarrow \mathbf{v}$, $\mathbf{v}_1^* \rightarrow \mathbf{v}_1$, como se puede comprobar con las relaciones (2.23) y (2.26). Por lo tanto $[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \rightarrow -[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)]$. Operando e introduciendo la propiedad (2.28), al final se obtiene que lo único que cambia en la expresión (2.48) es $\phi(\mathbf{v}) \rightarrow -\phi(\mathbf{v}^*)$, de forma que:

$$I = \sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] [-\phi(\mathbf{v}^*)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.50)$$

Finalmente, podemos realizar un cambio de variables asociado al intercambio entre dos partículas que colisionan más la inversión de la colisión, es decir, $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1^*$, $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}^*$. En este caso de nuevo $[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \rightarrow -[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)]$. Operando e introduciendo una vez más la propiedad (2.28), se llega a que lo único que cambia en la expresión (2.48) es $\phi(\mathbf{v}) \rightarrow -\phi(\mathbf{v}_1^*)$, de forma que:

$$I = \sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] [-\phi(\mathbf{v}_1^*)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (2.51)$$

Agrupando las cuatro expresiones alternativas que hemos obtenido para I , podemos reescribir $I = \frac{1}{4}(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)$, donde para cada I_i usaremos una expresión distinta:

$$I = \frac{1}{4} \sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \cdot \quad (2.52)$$

$$\cdot [\phi(\mathbf{v}) + \phi(\mathbf{v}_1) - \phi(\mathbf{v}^*) - \phi(\mathbf{v}_1^*)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = 0 ,$$

y de este resultado obtenemos directamente que la integral I se anula para cualquier función $\phi(\mathbf{v})$ que cumpla la definición de invariante colisional (2.45), como se pretendía demostrar.

2.6. El teorema H

Nos centraremos ahora en una de las consecuencias más importantes de la ecuación de Boltzmann, el llamado *teorema H*, el cual nos proporciona un teorema de estabilidad global para la evolución de las funciones de distribución, así como una conexión directa con la termodinámica, permitiéndonos definir una entropía para casos de no equilibrio. Consideremos a partir de ahora un sistema aislado que no está sometido a fuerzas externas, confinado en un volumen V y con un número total de partículas N . Nos centramos en un volumen espacial Σ , sobre el cual definimos el funcional H :

$$H(t) = \int_{\Sigma} \int f \ln f \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} h(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} , \quad (2.53)$$

el cual también se puede interpretar como la integral sobre Σ del funcional local h :

$$h(\mathbf{r}, t) = \int f \ln f \, d\mathbf{v} . \quad (2.54)$$

2.6.1. La ecuación de balance del funcional H

Consideremos la derivada temporal de la función H :

$$\frac{dH}{dt}(t) = \frac{d}{dt} \int_{\Sigma} \int f \ln f d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r}d\mathbf{v} , \quad (2.55)$$

donde podemos utilizar la ecuación de Boltzmann en su forma (2.44) para sustituir la derivada temporal de la función de distribución. En tal caso:

$$\frac{dH}{dt}(t) = \frac{d}{dt} \int_{\Sigma} \int f \ln f d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} \int (1 + \ln f) [J[f] - \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f] d\mathbf{r}d\mathbf{v} . \quad (2.56)$$

Dividimos este cálculo en dos partes. En primer lugar:

$$\int_{\Sigma} \int (1 + \ln f) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} \int \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \ln f \mathbf{v}) d\mathbf{r}d\mathbf{v} , \quad (2.57)$$

y aplicando el teorema de Gauss para la divergencia:

$$\int_{\Sigma} \int (1 + \ln f) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\partial\Sigma} \int f \ln f \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}d\mathbf{v} , \quad (2.58)$$

siendo \mathbf{S} el vector normal a la superficie $\partial\Sigma$. Podemos relacionar esta integral con el flujo $\mathbf{j}_h = \dot{\mathbf{r}}h$ de la propiedad h a través de la frontera $\partial\Sigma$ de la forma:

$$\mathbf{j}_h = \dot{\mathbf{r}}h = \dot{\mathbf{r}} \int f \ln f d\mathbf{v} \equiv \mathbf{v} \int f \ln f d\mathbf{v} , \quad (2.59)$$

que como vemos coincide con el integrando de la expresión (2.58). Calculemos ahora la parte restante de la integral (2.56):

$$\int_{\Sigma} \int J[f] (1 + \ln f) d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} I(\phi_1) d\mathbf{r} + \int_{\Sigma} \int J[f] \ln f d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \int_{\Sigma} \int J[f] \ln f d\mathbf{r}d\mathbf{v} , \quad (2.60)$$

donde se ha reescrito el primer sumando, que tiene la forma de la integral (2.48) con el invariante colisional trivial $\phi_1 = 1$, por lo que debe de ser nulo. En cuanto al segundo sumando, lo podemos relacionar con una generación ω_h de la propiedad h dentro del volumen Σ de la forma:

$$\omega_h = \int J[f] \ln f d\mathbf{v} = I(\ln f) , \quad (2.61)$$

donde se ha usado de nuevo la definición (2.48). Veamos además que se cumple que esta generación es siempre negativa o nula. Utilizando la expresión (2.52):

$$\begin{aligned}\omega_h &= I(\ln f) = \frac{1}{4}\sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \cdot \\ &\cdot [\ln f(\mathbf{v}) + \ln f(\mathbf{v}_1) - \ln f(\mathbf{v}^*) - \ln f(\mathbf{v}_1^*)] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \\ &= \frac{1}{4}\sigma^{d-1} \int \int \int [f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \ln \frac{f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)}{f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*)} \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1d\hat{\boldsymbol{\sigma}} ,\end{aligned}\tag{2.62}$$

donde es evidente que:

$$[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] \ln \frac{f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)}{f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*)} \leq 0 ,\tag{2.63}$$

ya que si $[f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) - f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)] < 0$ entonces $\ln \frac{f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1)}{f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*)} > 0$ y vice versa. El signo igual será para el caso:

$$f(\mathbf{v}^*)f(\mathbf{v}_1^*) = f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1) ,\tag{2.64}$$

el cual se relaciona con el alcance del equilibrio termodinámico como veremos más adelante. En cuanto al resto de términos del integrando, son evidentemente positivos, lo cual implica que $\omega_h \leq 0$, como se quería demostrar.

Con todo esto, la expresión (2.55) se puede reescribir como una ecuación de conservación con sumideros para $H(t)$ de la forma:

$$\frac{dH}{dt} + \int_{\partial\Sigma} \mathbf{j}_h \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Sigma} \omega_h d\mathbf{r} \leq 0 .\tag{2.65}$$

Esta expresión nos recuerda a la entropía termodinámica, ya que como vemos, H solo puede decrecer intrínsecamente o intercambiarse con el entorno. En particular, si tomamos a Σ como el volumen total del sistema, V , entonces tenemos que la integral del flujo a través de su contorno debe de anularse por las condiciones de contorno de un sistema aislado, quedando así un resultado análogo al famoso resultado de que la entropía de un sistema aislado solo puede crecer:

$$-\frac{dH}{dt} = - \int_V \omega_h d\mathbf{r} \geq 0 .\tag{2.66}$$

2.6.2. La aproximación al equilibrio

En lo discutido anteriormente, hemos caracterizado el equilibrio termodinámico de un sistema aislado por la condición:

$$\frac{dH}{dt} = \int_V \omega \, d\mathbf{r} = \int_V I(\ln f) \, d\mathbf{r} = 0, \quad (2.67)$$

de la cual podemos calcular la forma explícita de la función de distribución en el equilibrio en el anexo A, dando como resultado la llamada *distribución de Maxwell-Boltzmann*, de forma general:

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = A e^{-\alpha(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2} = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{d/2} \exp \left[-\frac{1}{2} m\beta(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right]. \quad (2.68)$$

En relación con la termodinámica, cabría esperar que todo sistema aislado evolucionara hacia esta distribución de equilibrio para tiempos largos, de forma independiente de las condiciones iniciales. Efectivamente, veamos que la distribución de Maxwell-Boltzmann nos lleva a una cota inferior para H en sistemas aislados [4]. Sea la relación³:

$$x \ln x \geq x - 1. \quad (2.69)$$

Si tomamos $x = f/f^{(0)}$, tenemos:

$$\frac{f}{f^{(0)}} \ln \frac{f}{f^{(0)}} \geq \frac{f}{f^{(0)}} - 1 \quad \Rightarrow \quad f \ln f \geq f - f^{(0)} + f \ln f^{(0)}. \quad (2.70)$$

Introduciendo esto en la definición (2.53) con $\Sigma = V$:

$$H(t) \geq \int_V \int f \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} - \int_V \int f^{(0)} \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} + \int_V \int f \ln f^{(0)} \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int_V \int f \ln f^{(0)} \, d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (2.71)$$

donde las integrales de f , $f^{(0)}$ sobre todo el espacio de configuraciones son iguales a N por normalización y se cancelan. Calculemos la cota explícitamente:

$$\int_V \int f \ln f^{(0)} \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \ln A \int_V \int f \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} - \alpha \int_V \int f v^2 \, d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (2.72)$$

La primera integral es de nuevo igual a $N \ln A$ por normalización, mientras que la segunda coincide con la integral de la energía cinética total de la distribución f :

$$\alpha \int_V \int f v^2 \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \beta \int_V \int \frac{1}{2} m v^2 f \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \beta K(f). \quad (2.73)$$

³Para demostrar esta relación, basta con derivar la función $y(x) = x \ln x - x + 1$, que tiene un mínimo absoluto en $x = 1$, donde $y(1) = 0$.

Aquí podemos introducir el teorema de equipartición (A.10), el cual se cumple para la función de distribución de equilibrio $f^{(0)}$, para sustituir β . Escribimos:

$$\beta = \frac{d}{2} \frac{N}{K[f^{(0)}]} . \quad (2.74)$$

Pero siendo el sistema aislado, la energía cinética debe de ser una constante, y tanto f como $f^{(0)}$ deben llevar a la misma energía cinética $K = K(f) = K[f^{(0)}]$. Es decir:

$$\alpha \int_V \int f v^2 d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \beta \int_V \int \frac{1}{2} m v^2 f d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \frac{d}{2} N . \quad (2.75)$$

Con todo esto, tenemos la cota:

$$H(t) \geq H^{(0)} = N \left(\ln A - \frac{d}{2} \right) = N \left(\ln \frac{N}{V} + \frac{d}{2} \ln \frac{m\beta}{2\pi} - \frac{d}{2} \right) , \quad (2.76)$$

donde se ha denotado por $H^{(0)}$ a la cota inferior debido a que esta coincide precisamente con el valor de H calculado en el equilibrio. Efectivamente, si introducimos las expresiones (A.20) y (A.21) obtenidas en el anexo A en la definición (2.53) obtenemos el mismo resultado:

$$\begin{aligned} H^{(0)} &= \int_V \int f^{(0)} \ln f^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int_V \int f^{(0)} [\ln A - \alpha v^2] d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= \ln A \int_V \int f^{(0)} d\mathbf{r} d\mathbf{v} - \alpha \int_V \int f^{(0)} v^2 d\mathbf{r} d\mathbf{v} = N \ln A - \beta K = N \left(\ln A - \frac{d}{2} \right) . \end{aligned} \quad (2.77)$$

El hecho de que H esté acotada inferiormente y sea monótonamente decreciente nos dice que esta no puede decrecer indefinidamente, y por lo tanto, en su evolución temporal solo se puede de aproximar a la cota inferior, donde su derivada se anula y tenemos el equilibrio termodinámico. Además, como hemos visto, esta cota inferior se relaciona con la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Este es el llamado *teorema H*, de importancia central en la teoría cinética, pues nos proporciona un teorema de estabilidad global que nos asegura que todo sistema que cumple la ecuación de Boltzmann evoluciona hacia un mismo estado de equilibrio caracterizado por la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, independientemente de sus condiciones iniciales.

2.6.3. La relación con la entropía

Utilicemos las expresiones obtenidas para la función de distribución de equilibrio local (A.15) y (A.17) obtenidas en el anexo A para calcular también el funcional h en el equilibrio. De

forma análoga a lo ya hecho con $H^{(0)}$, tenemos:

$$\begin{aligned}
h^{(0)}(\mathbf{r}, t) &= \int f^{(0)} \ln f^{(0)} d\mathbf{v} = \int f^{(0)} [\ln A - \alpha(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2] d\mathbf{v} = \\
&= \ln A \int f^{(0)} d\mathbf{v} - \alpha \int f^{(0)} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 d\mathbf{v} = n \ln A - \beta \langle K_u \rangle = n \left(\ln A - \frac{d}{2} \right) = \\
&= n \left[\ln n + \frac{d}{2} \ln \frac{m\beta}{2\pi} - \frac{d}{2} \right] .
\end{aligned} \tag{2.78}$$

Comparemos este resultado con la entropía específica de un gas ideal monoatómico en tres dimensiones [4]:

$$s = nk_B \left(-\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + \frac{5}{2} \right) , \tag{2.79}$$

donde podemos introducir la expresión (2.78) para escribir:

$$s = -k_B h^{(0)} + nk_B (1 + 3 \ln m) . \tag{2.80}$$

Si consideramos ahora el equilibrio global con el funcional $H^{(0)}$ ya calculado, obtenemos de forma análoga la relación para la entropía total:

$$S = -k_B H^{(0)} + Nk_B (1 + 3 \ln m) . \tag{2.81}$$

Efectivamente, vemos como la entropía en el equilibrio en tres dimensiones es proporcional a menos las funciones $h^{(0)}$, $H^{(0)}$ salvo constante. Podemos generalizar estas expresiones para definir la entropía de no equilibrio (en dimensión arbitraria) como:

$$\begin{aligned}
s(t) &= -k_B h(t) + nk_B (1 + 3 \ln m) = -k_B h(t) + s_0 , \\
S(t) &= -k_B H(t) + Nk_B (1 + 3 \ln m) = -k_B H(t) + S_0 .
\end{aligned} \tag{2.82}$$

Esta definición cumple las propiedades esperables de la entropía, tal como:

$$\frac{dS}{dt}(t) = -k \frac{dH}{dt}(t) \geq 0 , \tag{2.83}$$

para un sistema aislado. De hecho, podemos reinterpretar la expresión (2.65) como una ecuación de balance para la entropía, donde vemos explícitamente que su evolución temporal se debe a un intercambio con el entorno (caracterizado por $-k\mathbf{j}_h$) más una generación intrínseca, la cual es siempre positiva (caracterizada por $-k\omega_h$), es decir:

$$-k \frac{dH}{dt} - k \int_{\partial\Sigma} \mathbf{j}_h \cdot d\mathbf{S} = -k \int_{\Sigma} \omega_h d\mathbf{r} \equiv \frac{dS}{dt} + \int_{\partial\Sigma} \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Sigma} \omega_s d\mathbf{r} \geq 0 . \tag{2.84}$$

Donde se ha definido $\mathbf{j}_s = \dot{\mathbf{r}}s \equiv -k\mathbf{j}_h$, $\omega_s = -k\omega_h \geq 0$. Se proporciona una interpretación intuitiva del funcional H en relación a la entropía en el anexo B.

Finalmente, y para cerrar esta sección, nótese como hemos obtenido que el equilibrio termodinámico se relaciona con un término de colisiones nulo $J[f^{(0)}] = 0$ según la condición (2.64) y una ecuación de balance (2.8) reversible en el tiempo. Es razonable, por lo tanto, concluir que la existencia de colisiones propicia la aparición del fenómeno de la irreversibilidad en sistemas que satisfacen la ecuación de Boltzmann, ya que la evolución irreversible de un sistema se relaciona precisamente con las funciones de distribución de no equilibrio, que no anulan el término de colisiones. De hecho, también sería razonable esperar un comportamiento al menos cualitativamente similar en sistemas más complejos en los cuales la ecuación de Boltzmann no supone una buena aproximación [4].

Las ecuaciones hidrodinámicas

En este capítulo, estudiaremos las relaciones microscópicas de conservación en un gas diluido, las cuales nos llevarán a la obtención de ecuaciones hidrodinámicas cerradas según el llamado método de Chapman-Enskog para este tipo de sistemas.

3.1. Las relaciones microscópicas de conservación

Consideremos las relaciones microscópicas de conservación para los invariantes colisionales fundamentales (2.46), los cuales, como hemos visto, se relacionan con los campos macroscópicos n , \mathbf{u} y T utilizados en la hidrodinámica clásica. Además, es de esperar que estas relaciones tomen una forma relativamente simple gracias a la propiedad (2.48) de los invariantes colisionales. De nuevo, asumiremos un sistema aislado que no está sometido a fuerzas externas. Aplicando la definición (2.2) a los invariantes colisionales, tenemos:

$$n(\mathbf{r}, t) \langle \phi_j \rangle (\mathbf{r}, t) = \int \phi_j(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} , \quad (3.1)$$

y derivando:

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\mathbf{r}, t) \langle \phi_j \rangle (\mathbf{r}, t)] = \int \phi_j(\mathbf{v}) \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (3.2)$$

Finalmente, introducimos la ecuación de Boltzmann (2.44) tal que:

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\mathbf{r}, t) \langle \phi_j \rangle (\mathbf{r}, t)] = \int \phi_j(\mathbf{v}) J[f] d\mathbf{v} - \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \int \mathbf{v} \phi_j(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} , \quad (3.3)$$

donde la primera integral es nula gracias a la propiedad (2.48). En cuanto a la segunda integral, puede relacionarse con el valor medio local $\langle \mathbf{v} \phi_j \rangle$. Obtenemos así una relación de

balance para cada uno de los invariantes colisionales de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\mathbf{r}, t) \langle \phi_j \rangle (\mathbf{r}, t)] + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [n(\mathbf{r}, t) \langle \mathbf{v} \phi_j \rangle (\mathbf{r}, t)] = 0 . \quad (3.4)$$

3.1.1. Conservación de la masa

Consideremos la relación de balance para $\phi_1 = 1$:

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \nabla \cdot (n\mathbf{u}) = 0 \equiv \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 , \quad (3.5)$$

donde hemos sustituido la densidad de partículas n por la densidad de masa $\rho = nm$, utilizada tradicionalmente en hidrodinámica. Esta relación se corresponde por lo tanto con la ecuación hidrodinámica de conservación de la masa, con la expresión microscópica:

$$\rho = m \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (3.6)$$

3.1.2. Conservación del momento

Consideremos la relación de balance para ϕ_i , con $i = 3, 4, \dots$, es decir, las componentes de la velocidad \mathbf{v} :

$$\frac{\partial}{\partial t} (nu_i) + \nabla \cdot (n \langle \mathbf{v} v_i \rangle) = 0 , \quad (3.7)$$

Que podemos reescribir matricialmente como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\mathbf{u}) + \nabla \cdot (n \langle \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \rangle) = \mathbf{0} , \quad (3.8)$$

donde el producto tensorial de dos vectores $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ es la matriz de elementos $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ij} = a_i b_j$.

Si introducimos el cambio $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$, con $\langle \tilde{\mathbf{v}} \rangle = \mathbf{0}$ tenemos:

$$\langle \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \rangle = \langle (\mathbf{u} + \tilde{\mathbf{v}}) \otimes (\mathbf{u} + \tilde{\mathbf{v}}) \rangle = \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \langle \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} \rangle , \quad (3.9)$$

donde se ha utilizado que \mathbf{u} es una función de \mathbf{r}, t y por tanto no es más que una constante de cara al promediado en las velocidades. Además por esto mismo:

$$\langle \tilde{\mathbf{v}} \otimes \mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{u} \otimes \tilde{\mathbf{v}} \rangle = \langle \tilde{\mathbf{v}} \rangle \otimes \mathbf{u} = \mathbf{u} \otimes \langle \tilde{\mathbf{v}} \rangle = \mathbf{0} , \quad (3.10)$$

siendo $\mathbf{0}$ la matriz nula. Finalmente reescribimos e introducimos ρ en lugar de n :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \rho \langle \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} \rangle) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \mathbf{P}) = \mathbf{0} . \quad (3.11)$$

Esta relación se corresponde con la ecuación hidrodinámica de conservación del momento, donde hemos reconocido el tensor de presiones \mathbf{P} , con la expresión microscópica:

$$\mathbf{P} = \rho \langle \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} \rangle , \quad P_{ij} = m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (3.12)$$

Podemos ver como la variación temporal del momento se debe al flujo de dos contribuciones distintas [3], una debida al flujo de convección macroscópico $\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}$ y otra debida al intercambio microscópico de momento entre partículas en un sistema de referencia de velocidad \mathbf{u} , caracterizado por el tensor de presiones. Se proporciona una interpretación intuitiva de este tensor en el anexo C.

3.1.3. Conservación de la energía

Consideremos la relación de balance para $\phi_2 = v^2$:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle v^2 \rangle) + \nabla \cdot (n \langle \mathbf{v} v^2 \rangle) = 0 . \quad (3.13)$$

Introduciendo el mismo cambio $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$, donde $\langle \tilde{\mathbf{v}} \rangle = \mathbf{0}$, tenemos:

$$\langle \mathbf{v} v^2 \rangle = \langle (\mathbf{u} + \tilde{\mathbf{v}})(u^2 + \tilde{v}^2 + 2\mathbf{u} \cdot \tilde{\mathbf{v}}) \rangle = \mathbf{u}(u^2 + \langle \tilde{v}^2 \rangle) + \langle \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \rangle + 2 \langle \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{u} \cdot \tilde{\mathbf{v}}) \rangle , \quad (3.14)$$

donde podemos escribir el último término en relación al tensor de presiones:

$$[\langle \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{u} \cdot \tilde{\mathbf{v}}) \rangle]_j = \sum_i \langle \tilde{v}_j u_i \tilde{v}_i \rangle = \sum_i \langle \tilde{v}_i \tilde{v}_j \rangle u_i \equiv (\langle \tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} \rangle \mathbf{u})_j = (\rho^{-1} \mathbf{P} \mathbf{u})_j . \quad (3.15)$$

También podemos utilizar el cambio a \mathbf{u} , $\tilde{\mathbf{v}}$ para escribir:

$$\langle v^2 \rangle = u^2 + \langle \tilde{v}^2 \rangle + 2\mathbf{u} \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}} \rangle = u^2 + \langle \tilde{v}^2 \rangle . \quad (3.16)$$

Con todo esto, tenemos finalmente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{u^2}{2} + e \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{u} \left(\frac{u^2}{2} + e \right) + \mathbf{P} \mathbf{u} + \mathbf{j}_Q \right] = 0 , \quad (3.17)$$

donde hemos dividido por dos la expresión (3.13) e introducido ρ para escribirla de una forma más familiar. Esta relación se corresponde con la ecuación hidrodinámica de conservación de la energía, donde hemos reconocido la energía interna por unidad de masa, e , con la expresión microscópica:

$$e = \frac{1}{2} \langle \tilde{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} \int \tilde{v}^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \equiv \frac{d}{2m} k_B T , \quad (3.18)$$

definiendo la temperatura de no equilibrio de forma consistente con el teorema de equipartición en el equilibrio (A.10), y el flujo de calor, \mathbf{j}_Q , con la expresión microscópica:

$$\mathbf{j}_Q = \frac{1}{2}\rho \langle \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \rangle = \frac{1}{2}m \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (3.19)$$

Podemos ver como la variación temporal de la energía se debe al flujo de tres contribuciones distintas [3], una asociada al flujo de convección macroscópico $\rho\mathbf{u} \left(\frac{u}{2} + e \right)$, otra asociada al trabajo realizado por las fuerzas de presión $\mathbf{P}\mathbf{u}$ y otro asociado al intercambio de calor (es decir, el intercambio microscópico de energía cinética entre partículas en un sistema de referencia de velocidad \mathbf{u}) caracterizado por \mathbf{j}_Q . Se proporciona una interpretación intuitiva del flujo de calor en el anexo D. Finalmente, podemos utilizar la expresión (3.18) para reescribir la ecuación de la energía en términos de la temperatura:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2}\rho \left(u^2 + \frac{d}{m}k_B T \right) \right] + \nabla \cdot \left[\frac{1}{2}\rho\mathbf{u} \left(u^2 + \frac{d}{m}k_B T \right) + \mathbf{P}\mathbf{u} + \mathbf{j}_Q \right] = 0 , \quad (3.20)$$

3.2. La relación con la hidrodinámica

Hasta ahora hemos sido capaces de deducir unas relaciones microscópicas de balance con la misma forma que las ecuaciones clásicas de la hidrodinámica¹, utilizando para ello la ecuación de Boltzmann y las consideraciones microscópicas de los invariantes colisionales. Sin embargo, y aunque estas relaciones nos han proporcionado una imagen intuitiva sobre las interpretaciones microscópicas de diferentes magnitudes macroscópicas, aún no constituyen unas ecuaciones cerradas para los campos hidrodinámicos ρ , \mathbf{u} , T . Efectivamente, para determinar las magnitudes \mathbf{P} , \mathbf{j}_Q que aparecen en estas relaciones, necesitamos primero resolver la función de distribución a través de la ecuación de Boltzmann, que a su vez nos determina los campos hidrodinámicos según las expresiones (3.6), (2.3), (3.18), por lo que las relaciones de balance que hemos obtenido no son de ningún uso de momento.

¹Es interesante considerar que en la deducción ortodoxa de las ecuaciones hidrodinámicas, a través de la mecánica de medios continuos, no es necesario asumir que la materia está discretizada. Este hecho tiene importantes consecuencias históricas, pues de hecho, la teoría original de Boltzmann fue publicada antes de que la existencia de átomos y moléculas fuera ampliamente aceptada por la física.

En la hidrodinámica clásica, sin embargo, se utilizan una serie de leyes fenomenológicas que nos permiten expresar los flujos \mathbf{P} , \mathbf{j}_Q en función de los campos y sus gradientes y obtener así ecuaciones cerradas a partir de las relaciones de balance. Estas leyes son la *ley de Newton*:

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - \eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{d}\delta_{ij}\nabla \cdot \mathbf{u} \right) - \zeta\delta_{ij}\nabla \cdot \mathbf{u}, \quad (3.21)$$

y la *ley de Fourier*:

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa\nabla T, \quad (3.22)$$

donde se introducen los coeficientes de transporte fenomenológicos η , ζ y κ , llamados viscosidad dinámica o de cizallamiento, viscosidad de volumen y conductividad térmica, respectivamente. Siguiendo este camino, nuestro objetivo será, por lo tanto, derivar unas expresiones para \mathbf{P} , \mathbf{j}_Q motivadas por la teoría cinética, en las que aparezcan los gradientes de los campos y unos coeficientes de transporte η , ζ , κ dados en función de las características microscópicas del sistema. Además, cabe esperar que estas expresiones coincidan en forma con las leyes fenomenológicas, justificando así su uso desde un punto de vista teórico. Para estos propósitos, haremos uso del llamado *método de Chapman-Enskog*, de gran importancia en el contexto de la teoría cinética.

3.3. El método de Chapman-Enskog

Como ya se ha comentado previamente, la forma de obtener ecuaciones cerradas para los campos hidrodinámicos a partir de las relaciones de balance pasa por expresar los flujos \mathbf{P} , \mathbf{j}_Q en función de los propios campos y sus gradientes. Una forma de solucionar este problema es realizando un desarrollo perturbativo de las soluciones de la ecuación de Boltzmann en los gradientes de los campos, bajo la asunción de que la función de distribución depende de la posición y el tiempo únicamente a través de los campos hidrodinámicos y sus gradientes². Este es el punto de partida del método de Chapman-Enskog, el cual explota este tipo de soluciones, llamadas *soluciones normales*, para dar lugar a ecuaciones recursivas para la función de distribución que pueden ser resueltas e introducidas en las relaciones microscópicas

²Considérese la distribución de Maxwell-Boltzmann como el ejemplo más simple de una función de distribución con esta forma.

de balance para obtener ecuaciones cerradas para los campos hidrodinámicos [3]. En el anexo E interpretamos y justificamos la existencia de las soluciones normales siguiendo el llamado *teorema de Hilbert*.

Asumamos, por lo tanto, que la función de distribución depende de la posición y el tiempo únicamente a través de los campos hidrodinámicos y sus gradientes. Utilizaremos la notación usual en teoría clásica de campos [7] donde los 5 campos hidrodinámicos (densidad, temperatura y las tres componentes de la velocidad local) se denotarán por ξ_i . Por otro lado, sus gradientes vendrán dados por $\xi_{i,jkl\dots}$, donde los índices tras la coma indican derivadas parciales sobre las coordenadas espaciales j -ésima, k -ésima, etc. Es decir:

$$\xi_{i,jkl\dots} \equiv \frac{\partial^{(\dots)} \xi_i}{\partial x_j \partial x_k \partial x_l \dots} . \quad (3.23)$$

Asumimos que los gradientes son lo suficientemente pequeños respecto a las magnitudes características de la función de distribución y que además f es analítica en los mismos, por lo que podemos realizar el siguiente desarrollo en serie de potencias en los gradientes de los campos³:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= f(\mathbf{v}, \{\xi_i(\mathbf{r}, t)\}, \{\xi_{i,j}(\mathbf{r}, t)\}, \{\xi_{i,jk}(\mathbf{r}, t)\}, \dots) = f(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) + \\ &+ \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,j}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,j} + \sum_{i,j,k} \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,jk}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,jk} + \dots + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_{i,j} \partial \xi_{k,l}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,j} \xi_{k,l} + \dots . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Por otro lado, la relación entre f y los campos hidrodinámicos vendrá dada por las funciones $\psi_j(\mathbf{v})$, combinaciones lineales de los invariantes colisionales (2.46), tales que:

$$\int \psi_j(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \xi_j , \quad (3.25)$$

siendo la forma explícita de estas funciones:

$$\begin{aligned} \rho &\leftrightarrow \psi_1 = m = m\phi_1 , \\ T &\leftrightarrow \psi_2 = \frac{m^2 \tilde{v}^2}{d\rho k_B} = \frac{m^2}{d\rho k_B} \left(u^2 \phi_1 + \phi_2 - 2 \sum_i u_i \phi_i \right) , \\ \mathbf{u} &\leftrightarrow \psi_i = \frac{m}{\rho} \phi_i , \quad i = 3, 4, \dots . \end{aligned} \quad (3.26)$$

³Nótese que tratamos a los gradientes como variables independientes.

Si introducimos el desarrollo (3.24) en la definición (3.25) obtenemos:

$$\begin{aligned} \xi_k &= \int \psi_k(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \int \psi_k(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) d\mathbf{v} + \\ &+ \sum_{i,j} \xi_{i,j} \int \psi_k(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,j}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) d\mathbf{v} + \sum_{i,j,k} \xi_{i,jk} \int \psi_k(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,jk}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) d\mathbf{v} + \dots, \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde la única opción coherente es:

$$\xi_k = \int \psi_k(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \int \psi_k(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) d\mathbf{v}, \quad (3.28)$$

ya que, en general, el campo $\xi_k(\mathbf{v}, t)$ será linealmente independiente de sus gradientes. Esto implica que para órdenes superiores a $f(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0})$, todas las integrales de $\psi_j(\mathbf{v})$ se deben anular:

$$\int \psi_k(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,j}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,j} d\mathbf{v}, \quad \int \psi_k(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,jk}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,jk} d\mathbf{v}, \quad \dots = 0. \quad (3.29)$$

3.3.1. Obtención de ecuaciones aproximadas

Podremos truncar el desarrollo (3.24) y realizar un desarrollo perturbativo si los gradientes siguen la siguiente relación jerárquica entre ellos:

$$\xi_i \gg \xi_{i,j} \gg \xi_{i,j} \xi_{k,l}, \quad \xi_{i,jk} \gg \xi_{i,j} \xi_{k,l} \xi_{m,n}, \quad \xi_{i,jk} \xi_{l,m}, \quad \xi_{i,jkl} \gg \dots, \quad (3.30)$$

donde llamaremos orden cero a los términos del orden de $\{\xi_i\}$, orden uno a los de $\{\xi_{i,j}\}$, orden dos a los de $\{\xi_{i,j} \xi_{k,l}, \xi_{i,jk}\}$, etc. Para los propósitos de este texto, tomaremos la aproximación de orden uno, es decir, la que llega hasta los gradientes de primer orden $\{\xi_{i,j}\}$, obteniendo así una expresión para la función de distribución del tipo:

$$f \approx f(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) + \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,j}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,j} = f^{(0)}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}) + f^{(1)}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \{\xi_{i,j}\}), \quad (3.31)$$

donde se ha introducido la notación habitual usada en el método de Chapman-Enskog, siendo $f^{(0)}$ una función independiente de los gradientes y como veremos, igual a la distribución de Maxwell-Boltzmann en coherencia con la notación utilizada hasta ahora, y $f^{(1)}$ una función lineal en los gradientes de primer orden. Esta aproximación se conoce como la *aproximación de Navier-Stokes*, y nos llevará hasta las ecuaciones hidrodinámicas de Navier-Stokes, incluyendo las leyes fenomenológicas (3.21) y (3.22) para los flujos. En un principio, podríamos

incluir términos de orden superior, los cuales nos llevarían a unas ecuaciones hidrodinámicas válidas para fenómenos con variaciones más rápidas⁴, donde la condición (3.30) se cumple de una forma más laxa.

Introduciendo nuestro desarrollo de la función de distribución en la ecuación de Boltzmann (2.44) en ausencia de fuerzas externas obtenemos:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(1)} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} = J [f^{(0)} + f^{(1)}] . \quad (3.32)$$

Analizando esta ecuación, podemos despreciar el término $\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(1)}$, ya que al derivar $f^{(1)}$, el resultado será de orden dos en los gradientes. De la misma forma, podemos simplificar el término de colisiones:

$$\begin{aligned} J [f^{(0)} + f^{(1)}] &= \\ &= \sigma^{d-1} \int \int (\dots) [f^{(0)}(\mathbf{v}) + f^{(1)}(\mathbf{v})] [f^{(0)}(\mathbf{v}_1) + f^{(1)}(\mathbf{v}_1)] d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \\ &= \sigma^{d-1} \int \int (\dots) [f^{(0)}(\mathbf{v})f^{(0)}(\mathbf{v}_1) + f^{(0)}(\mathbf{v})f^{(1)}(\mathbf{v}_1) + f^{(1)}(\mathbf{v})f^{(0)}(\mathbf{v}_1)] d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \\ &= J [f^{(0)}] + \mathcal{L}f^{(1)} , \end{aligned} \quad (3.33)$$

donde se ha cancelado el término $f^{(1)}(\mathbf{v})f^{(1)}(\mathbf{v}_1)$ por ser de orden dos en los gradientes y se ha introducido el operador lineal \mathcal{L} para funciones de la velocidad $h(\mathbf{v})$, con la forma:

$$\mathcal{L}h(\mathbf{v}) = \sigma^{d-1} \int \int \left\{ (b_\sigma - 1) [f^{(0)}(\mathbf{v})h(\mathbf{v}_1) + f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{v})] \right\} \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (3.34)$$

Este operador se conoce como el *operador lineal de colisión*, en contraste con el funcional no lineal J definido en (2.43). Finalmente, nos quedan por tratar los términos de las derivadas temporales, para esto consideramos:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \sum_{i,j} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_{i,j}} \frac{\partial \xi_{i,j}}{\partial t} , \quad (3.35)$$

donde se ha utilizado la regla de la cadena y las consideraciones sobre las dependencias de $f^{(0)}$ y $f^{(1)}$ ya comentadas anteriormente. Aquí podemos introducir las relaciones de balance

⁴Como ejemplo, el orden dos nos llevaría a las llamadas ecuaciones de Burnett [3], las cuales son una generalización de las ecuaciones de Navier-Stokes.

(3.5), (F.3) y (F.8), reescritas convenientemente en el anexo F, para sustituir las derivadas temporales de los campos y sus gradientes. Para ello, desarrollamos primero los flujos. Introduciendo la expresión (3.31) en la definición del tensor de presiones (3.12):

$$P_{ij} \approx P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)} = m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f^{(0)} d\mathbf{v} + m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f^{(1)} d\mathbf{v} . \quad (3.36)$$

De la misma forma, desarrollamos el flujo de calor según la definición (3.19):

$$\mathbf{j}_Q \approx \mathbf{j}_Q^{(0)} + \mathbf{j}_Q^{(1)} = \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 f^{(0)} d\mathbf{v} + \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 f^{(1)} d\mathbf{v} . \quad (3.37)$$

Si ahora examinamos las tres ecuaciones de conservación microscópicas ya citadas, podemos ver que los flujos aparecen únicamente a través de sus divergencias en términos del tipo $\nabla \cdot \mathbf{P}$, $\nabla \cdot \mathbf{j}_Q$, o multiplicados por derivadas espaciales de los campos en un término del tipo $\mathbf{P} : (\nabla \otimes \mathbf{u})$. En ambos casos, el orden de estos términos será superior en una unidad al orden de los propios flujos, por lo que truncando las ecuaciones de conservación a orden uno, despreciaremos $P_{ij}^{(1)}$ y $\mathbf{j}_Q^{(1)}$. Con esto obtenemos unas ecuaciones del tipo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot \nabla \rho , \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} &= -\mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) - \rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{P}^{(0)} , \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= -\mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2m}{\rho d k_B} \left[\mathbf{P}^{(0)} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_Q^{(0)} \right] . \end{aligned} \quad (3.38)$$

las cuales podemos sustituir en (3.35). De nuevo, notemos que los segundos miembros de estas ecuaciones son todos de orden uno, por lo que el segundo sumatorio de la expresión (3.35) será de orden dos al ser $\partial f^{(1)} / \partial \xi_i$ de orden uno. En cuanto al tercer sumatorio, el término $\partial \xi_{i,j} / \partial t$ se obtiene de derivar respecto a x_j las ecuaciones (3.38) y por lo tanto será de orden dos. Con todo esto, está claro que solo debemos considerar el primer sumatorio, obteniendo finalmente la ecuación:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} = J[f^{(0)}] + \mathcal{L}f^{(1)} , \quad (3.39)$$

la cual podemos separar a su vez en dos ecuaciones, una para los términos de orden cero y otra para los términos de orden uno, ya que, en general, los campos hidrodinámicos serán linealmente independientes de sus gradientes. Para orden cero tenemos:

$$J[f^{(0)}] = 0 , \quad (3.40)$$

ya que todos los demás términos implican derivadas de los campos o dependencias con la función $f^{(1)}$. Por otro lado, para orden uno tenemos:

$$\mathcal{L}f^{(1)} = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} . \quad (3.41)$$

3.3.2. La función de distribución de orden cero

Consideremos la ecuación (3.40) para $f^{(0)}(\mathbf{v}, \{\xi_i\})$. Esta ecuación se corresponde con la condición (2.64), y ya fue resuelta en la sección 2.6.2, dando como solución la distribución de Maxwell-Boltzmann de equilibrio local. Reescribiendo en función de los campos hidrodinámicos:

$$f^{(0)}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}) = \frac{m^{d/2-1}}{(2\pi)^{d/2}} \frac{\rho}{(k_B T)^{d/2}} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right] . \quad (3.42)$$

Si introducimos esta expresión en el desarrollo (3.36) del tensor de presiones, este se reduce a:

$$P_{ij}^{(0)} = m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f^{(0)} d\mathbf{v} = \delta_{ij} \frac{\rho}{m} k_B T , \quad (3.43)$$

donde hemos usado la expresión (C.7) ya calculada en el anexo C. De la misma forma, si consideramos el desarrollo (3.37) del flujo de calor, tenemos:

$$\mathbf{j}_Q^{(0)} = \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 f^{(0)} d\mathbf{v} = 0 , \quad (3.44)$$

donde la integral se anula debido a que $f^{(0)}(\mathbf{v}) \equiv f^{(0)}(\tilde{v})$ es isótropa cuando se expresa en función de $\tilde{\mathbf{v}}$. Con todo esto, las ecuaciones (3.38) quedan:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\mathbf{u} \cdot \nabla \rho - \rho \nabla \cdot \mathbf{u} , \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} &= -\mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) - \frac{k_B}{\rho m} \nabla (\rho T) , \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= -\mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2T}{d} \nabla \cdot \mathbf{u} . \end{aligned} \quad (3.45)$$

Estas son las ecuaciones hidrodinámicas de orden cero proporcionadas por el método de Chapman-Enskog, y coinciden con las llamadas ecuaciones de Euler.

3.3.3. La función de distribución de orden uno

Consideremos ahora la ecuación (3.41), donde, en primer lugar, calcularemos el término inhomogéneo del segundo miembro:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \left(\mathbf{v} \cdot \nabla \xi_i + \frac{\partial \xi_i}{\partial t} \right). \quad (3.46)$$

Aquí podemos calcular el sumatorio sustituyendo las derivadas temporales con la ayuda de las ecuaciones (3.45). Para ρ tenemos:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} \left(\mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} (\mathbf{v} \cdot \nabla \rho - \mathbf{u} \cdot \nabla \rho - \rho \nabla \cdot \mathbf{u}) = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} (\tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla \rho - \rho \nabla \cdot \mathbf{u}), \quad (3.47)$$

para $\{u_i\}$ tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \left(\mathbf{v} \cdot \nabla u_i + \frac{\partial u_i}{\partial t} \right) &= \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \left[\mathbf{v} \cdot \nabla u_i - \mathbf{u} \cdot \nabla u_i - \frac{k_B}{\rho m} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho T) \right] = \\ &= \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \left[\tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla u_i - \frac{k_B T}{\rho m} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} - \frac{k_B}{m} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right], \end{aligned} \quad (3.48)$$

y para T tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \left(\mathbf{v} \cdot \nabla T + \frac{\partial T}{\partial t} \right) &= \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \left(\mathbf{v} \cdot \nabla T - \mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{2T}{d} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = \\ &= \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \left(\tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T - \frac{2T}{d} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \end{aligned} \quad (3.49)$$

donde para los tres casos, la dependencia con \mathbf{v} se convierte de forma natural en dependencia con $\tilde{\mathbf{v}}$. Finalmente, agrupamos los términos según su relación con cada uno de los gradientes y desarrollamos las derivadas de $f^{(0)}$ en los campos. Para $\nabla \rho$, se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla \rho - \sum_i \frac{k_B T}{\rho m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} &= \frac{f^{(0)}}{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla \rho - \sum_i \frac{f^{(0)}}{\rho} \tilde{v}_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} = \\ &= \left[\frac{f^{(0)}}{\rho} \tilde{\mathbf{v}} - \frac{f^{(0)}}{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \right] \cdot \nabla \rho = \mathbf{0} \cdot \nabla \rho = 0, \end{aligned} \quad (3.50)$$

mientras que para ∇T se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T - \sum_i \frac{k_B}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \frac{\partial T}{\partial x_i} &= \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T - \sum_i \frac{f^{(0)}}{T} \tilde{v}_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = \\ &= \left[\frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} - \frac{f^{(0)}}{T} \right] \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T = \frac{f^{(0)}}{T} \left(\frac{m \tilde{v}^2}{2k_B T} - \frac{2+d}{2} \right) \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T = \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla T, \end{aligned} \quad (3.51)$$

donde para simplificar la notación se ha introducido el vector $\boldsymbol{\beta}$ con la forma:

$$\boldsymbol{\beta} = \frac{f^{(0)}}{T} \left(\frac{m\tilde{v}^2}{2k_B T} - \frac{2+d}{2} \right) \tilde{\mathbf{v}} . \quad (3.52)$$

Finalmente, para $\{\partial u_i/\partial x_j\}$ tenemos:

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} \rho \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \frac{2T}{d} \nabla \cdot \mathbf{u} + \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla u_i = \\ & = -f^{(0)} \nabla \cdot \mathbf{u} - f^{(0)} \left(\frac{m\tilde{v}^2}{dk_B T} - 1 \right) \nabla \cdot \mathbf{u} + \frac{m}{k_B T} f^{(0)} \sum_{i,j} \tilde{v}_i \tilde{v}_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \\ & = -\frac{m\tilde{v}^2}{dk_B T} f^{(0)} \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{m}{k_B T} f^{(0)} \sum_{i,j} \tilde{v}_i \tilde{v}_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \sum_{i,j} \Gamma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \boldsymbol{\Gamma} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) , \end{aligned} \quad (3.53)$$

donde para simplificar la notación se ha introducido el tensor $\boldsymbol{\Gamma}$ con la forma:

$$\boldsymbol{\Gamma} = f^{(0)} \frac{m}{k_B T} \left(\tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}} - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \mathbf{I} \right) , \quad \Gamma_{ij} = f^{(0)} \frac{m}{k_B T} \left(\tilde{v}_i \tilde{v}_j - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{ij} \right) . \quad (3.54)$$

Con todo esto, el miembro inhomogéneo de la ecuación (3.41) queda:

$$\mathcal{L} f^{(1)} = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + \sum_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla T + \boldsymbol{\Gamma} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) . \quad (3.55)$$

Por otro lado, consideremos ahora el término homogéneo del primer miembro. En primer lugar, sabemos que por definición $f^{(1)}$ es lineal en los gradientes de los campos, por lo que podremos escribirla como:

$$f^{(1)} = \mathbf{a} \cdot \nabla \rho + \mathbf{b} \cdot \nabla T + \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \mathbf{a} \cdot \nabla \rho + \mathbf{b} \cdot \nabla T + \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) , \quad (3.56)$$

siendo $\mathbf{a}(\tilde{\mathbf{v}}, \{\xi_i\})$, $\mathbf{b}(\tilde{\mathbf{v}}, \{\xi_i\})$ ciertos vectores y $\mathbf{C}(\tilde{\mathbf{v}}, \{\xi_i\})$ un tensor⁵. Aplicando a esta expresión el operador \mathcal{L} tendremos:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} f^{(1)} &= \mathcal{L} [\mathbf{a} \cdot \nabla \rho + \mathbf{b} \cdot \nabla T + \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u})] = \\ &= (\mathcal{L} \mathbf{a}) \cdot \nabla \rho + (\mathcal{L} \mathbf{b}) \cdot \nabla T + (\mathcal{L} \mathbf{C}) : (\nabla \otimes \mathbf{u}) = \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla T + \boldsymbol{\Gamma} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) , \end{aligned} \quad (3.57)$$

donde hemos considerado el hecho de que el operador \mathcal{L} no afecta a los gradientes de los campos. Teniendo en cuenta que los gradientes son además funciones en general linealmente

⁵Nótese que debido a la forma de las expresiones de $\boldsymbol{\beta}$ y $\boldsymbol{\Gamma}$, donde aparece $\tilde{\mathbf{v}}$ de forma natural, nos será mas conveniente describir las dependencias de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{C} con la velocidad a través de $\tilde{\mathbf{v}}$ en lugar de \mathbf{v} .

independientes las cuales solo pueden cancelarse una a una, podemos agrupar las diferentes contribuciones y obtener finalmente ecuaciones para las componentes \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{C} de $f^{(1)}$ en función del operador lineal de colisión:

$$\mathcal{L}\mathbf{a} = \mathbf{0} , \quad \mathcal{L}\mathbf{b} = \boldsymbol{\beta} , \quad \mathcal{L}\mathbf{C} = \boldsymbol{\Gamma} . \quad (3.58)$$

3.4. Propiedades del operador lineal de colisión

En la resolución de las ecuaciones (3.58), el operador lineal de colisión \mathcal{L} juega un papel especialmente relevante, por lo que vamos a estudiar de forma previa algunas de las propiedades más relevantes de este operador⁶.

3.4.1. Espectro

Consideremos la integral $L(k, h)$ para dos funciones de las velocidades $h(\mathbf{v})$, $k(\mathbf{v})$, complejas en general:

$$L(k, h) = \int \frac{\overline{k(\mathbf{v})}}{f^{(0)}(\mathbf{v})} \mathcal{L}h(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \sigma^{d-1} \int \int \int \frac{\overline{k(\mathbf{v})}}{f^{(0)}(\mathbf{v})} \left[f^{(0)}(\mathbf{v}^*)h(\mathbf{v}_1^*) + f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*)h(\mathbf{v}^*) - \right. \\ \left. - f^{(0)}(\mathbf{v})h(\mathbf{v}_1) - f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{v}) \right] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (3.59)$$

donde $\overline{k(\mathbf{v})}$ denota conjugado complejo y $\mathbf{v}_i^* = b_{\sigma} \mathbf{v}_i$. Por los argumentos ya introducidos para la expresión (2.52), podemos reescribir esta integral como:

$$L(k, h) = \frac{1}{4} \sigma^{d-1} \int \int \int \left[\frac{\overline{k(\mathbf{v})}}{f^{(0)}(\mathbf{v})} + \frac{\overline{k(\mathbf{v}_1)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1)} - \frac{\overline{k(\mathbf{v}^*)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}^*)} - \frac{\overline{k(\mathbf{v}_1^*)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*)} \right] \left[f^{(0)}(\mathbf{v}^*)h(\mathbf{v}_1^*) + \right. \\ \left. + f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*)h(\mathbf{v}^*) - f^{(0)}(\mathbf{v})h(\mathbf{v}_1) - f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{v}) \right] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \quad (3.60)$$

y haciendo uso de la propiedad $f^{(0)}(\mathbf{v}^*)f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*) = f^{(0)}(\mathbf{v})f^{(0)}(\mathbf{v}_1)$ ya discutida en (2.64), llegamos a:

$$L(k, h) = -\frac{1}{4} \sigma^{d-1} \int \int \int f^{(0)}(\mathbf{v})f^{(0)}(\mathbf{v}_1) \left[\frac{\overline{k(\mathbf{v})}}{f^{(0)}(\mathbf{v})} + \frac{\overline{k(\mathbf{v}_1)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1)} - \frac{\overline{k(\mathbf{v}^*)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}^*)} - \frac{\overline{k(\mathbf{v}_1^*)}}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*)} \right] \cdot \\ \cdot \left[\frac{h(\mathbf{v})}{f^{(0)}(\mathbf{v})} + \frac{h(\mathbf{v}_1)}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1)} - \frac{h(\mathbf{v}^*)}{f^{(0)}(\mathbf{v}^*)} - \frac{h(\mathbf{v}_1^*)}{f^{(0)}(\mathbf{v}_1^*)} \right] \Theta(\mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{g} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} . \quad (3.61)$$

⁶El operador lineal de colisión también juega un papel fundamental en la llamada *teoría de Boltzmann linealizada*, donde el estudio de las propiedades de \mathcal{L} se toma como punto de partida [3].

En esta forma, es evidente que conjugar $L(k, h)$ tiene el mismo efecto que intercambiar h y k , por lo que tendremos la propiedad:

$$\overline{L(k, h)} = L(h, k) = \int \frac{\overline{h(\mathbf{v})}}{f^{(0)}(\mathbf{v})} \mathcal{L}k(\mathbf{v}) d\mathbf{v} . \quad (3.62)$$

Si identificamos $L(k, h)$ como un producto escalar entre h y k mediado por el operador \mathcal{L} , entonces queda claro que $\langle k | \mathcal{L} | h \rangle = \overline{\langle h | \mathcal{L} | k \rangle}$ para todo h, k , y por lo tanto \mathcal{L} es hermítico. Motivados por este hecho, definimos el siguiente producto escalar entre funciones de la velocidad:

$$\langle k | h \rangle = \int \frac{1}{f^{(0)}(\mathbf{v})} \overline{k(\mathbf{v})} h(\mathbf{v}) d\mathbf{v} , \quad (3.63)$$

que cumple además con las propiedades esperables de un producto escalar. Con todo esto, tendremos que los autovalores del operador \mathcal{L} serán reales por ser este hermítico [8]. Adicionalmente, estos autovalores serán semidefinidos negativos, como veremos a continuación. Consideremos la propiedad:

$$\langle h | \mathcal{L} | h \rangle \leq 0 , \quad (3.64)$$

que se obtiene de imponer $k = h$ en la expresión (3.61), cuyo integrando se convierte en semidefinido negativo. Esto se cumple para cualquier función de la velocidad, incluidas las autofunciones Φ_i de \mathcal{L} , por lo que tendremos que para todo autovalor λ_i se cumple:

$$\lambda_i = \frac{\langle \Phi_i | \mathcal{L} | \Phi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} \leq 0 , \quad (3.65)$$

donde el autovalor nulo se corresponde con $\langle \Phi_0 | \mathcal{L} | \Phi_0 \rangle = 0$. Analizando la expresión (3.61), está claro que las autofunciones deben de ser de la forma $\Phi_0^{(i)} = f^{(0)}(\mathbf{v}) \phi^{(i)}(\mathbf{v})$, donde las funciones $\phi^{(i)}(\mathbf{v})$ deben de cumplir (2.45), y serán por lo tanto invariantes colisionales.

Finalmente, asumiremos sin prueba que el espectro de \mathcal{L} es discreto y que sus autofunciones forman una base del espacio de Hilbert de las funciones de la velocidad integrables según la definición (3.63). Este hecho ha sido demostrado para potenciales repulsivos proporcionales a r^{-n} con $n > 2$, incluyendo el límite $n \rightarrow \infty$ correspondiente al caso de esferas duras [9], aunque las matemáticas implicadas en tal demostración se escapan a los propósitos de este texto.

3.4.2. Isotropía

Veamos ahora que el operador \mathcal{L} es invariante bajo rotaciones. Sea \mathcal{R} el operador lineal de rotación tal que aplicado sobre una función $h(\mathbf{v})$, rota su argumento según el tensor \mathbf{R} . Es decir:

$$\mathcal{R}h(\mathbf{v}) = h(\mathbf{Rv}) , \quad (\mathbf{Rv})_i = \sum_j R_{ij}v_j \quad (3.66)$$

Veamos que \mathcal{L} conmuta con \mathcal{R} cuando se aplican a una función arbitraria:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}\mathcal{L}h(\mathbf{v}) &= \sigma^{d-1} \int \int \left[f^{(0)}(b_\sigma \mathbf{Rv})h(b_\sigma \mathbf{v}_1) + f^{(0)}(b_\sigma \mathbf{v}_1)h(b_\sigma \mathbf{Rv}) - f^{(0)}(\mathbf{Rv})h(\mathbf{v}_1) - \right. \\ &\quad \left. - f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{Rv}) \right] \Theta [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] (\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \end{aligned} \quad (3.67)$$

donde \mathcal{R} puede entrar dentro de la integral por linealidad de la integral y hemos desarrollado la actuación de $(b_\sigma - 1)$. Además, se ha usado que \mathcal{R} conmuta con b_σ al actuar sobre \mathbf{v} según la definición (2.23), debido a su linealidad⁷. Veámoslo explícitamente:

$$\mathcal{R}b_\sigma \mathbf{v} = \mathbf{Rv} + [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] \hat{\boldsymbol{\sigma}} \equiv b_\sigma \mathbf{Rv} = b_\sigma \mathcal{Rv} . \quad (3.68)$$

Por otro lado:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\mathcal{R}h(\mathbf{v}) &= \sigma^{d-1} \int \int \left\{ (b_\sigma - 1) \left[f^{(0)}(\mathbf{Rv})h(\mathbf{v}_1) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{Rv}) \right] \right\} \Theta [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] (\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \\ &= \sigma^{d-1} \int \int \left[f^{(0)}(b_\sigma \mathbf{Rv})h(b_\sigma \mathbf{v}_1) + f^{(0)}(b_\sigma \mathbf{v}_1)h(b_\sigma \mathbf{Rv}) - f^{(0)}(\mathbf{Rv})h(\mathbf{v}_1) - \right. \\ &\quad \left. - f^{(0)}(\mathbf{v}_1)h(\mathbf{Rv}) \right] \Theta [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] (\mathbf{v}_1 - \mathbf{Rv}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, d\mathbf{v}_1 d\hat{\boldsymbol{\sigma}} , \end{aligned} \quad (3.69)$$

que evidentemente coincide con (3.67), por lo que queda demostrada la propiedad de conmutación $\mathcal{R}\mathcal{L} = \mathcal{L}\mathcal{R}$.

⁷Nótese que $b_\sigma \mathbf{v}$ debe de ser tratado como una función de \mathbf{v} .

3.5. Estudio de las soluciones de Chapman-Enskog de orden uno

3.5.1. Existencia y unicidad

Estudiemos ahora las ecuaciones (3.58), todas de la forma:

$$\mathcal{L}\Psi(\tilde{\mathbf{v}}) = h(\tilde{\mathbf{v}}) , \quad (3.70)$$

donde hemos omitido la mención explícita a la dependencia en los campos, que no son más que constantes de cara a \mathcal{L} . Si desarrollamos las funciones Ψ , h en autofunciones del operador \mathcal{L} , que forman una base del espacio de Hilbert, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones algebraicas:

$$\sum_i \langle \Psi | \Phi_i \rangle \mathcal{L}\Phi_i = \sum_i \lambda_i \langle \Psi | \Phi_i \rangle \Phi_i = \sum_i \langle h | \Phi_i \rangle \Phi_i \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_i \langle \Psi | \Phi_i \rangle = \langle h | \Phi_i \rangle , \quad (3.71)$$

ya que podemos tomar las autofunciones Φ_i ortogonales. La solución de estas ecuaciones algebraicas será única siempre que $\lambda_i \neq 0$, proporcionando las proyecciones de Ψ . Sin embargo, para el caso $\lambda_0 = 0$, la solución solo existirá si $\langle h | \Phi_0^{(i)} \rangle = 0$ para todo i , estando en tal caso $\langle \Psi | \Phi_0^{(i)} \rangle$ indeterminado. Por lo tanto, si nuestro problema tiene solución, esta será de la forma general:

$$\Psi = \Phi_0 + \Psi^{(p)} , \quad (3.72)$$

donde Φ_0 son soluciones de la ecuación homogénea $\mathcal{L}\Phi_0 = 0$ y $\Psi^{(p)}$ es una solución particular de la ecuación (3.70), que tomamos perpendicular al subespacio de autofunciones Φ_0 y que por lo tanto estará unívocamente determinada.

Aplicando este formalismo a las ecuaciones (3.58), podemos ver que las funciones inhomogéneas β_i , Γ_{ij} son efectivamente ortogonales a las autofunciones Φ_0 . Si tomamos los invariantes colisionales independientes (2.46) definidos en el sistema de referencia de la velocidad local, que denotaremos por $\{\tilde{\phi}_j\}$, efectivamente tendremos:

$$\langle \beta_i | f^{(0)} \tilde{\phi}_j \rangle = \int \beta_i \tilde{\phi}_j d\mathbf{v} = 0 , \quad \langle \Gamma_{ij} | f^{(0)} \tilde{\phi}_j \rangle = \int \Gamma_{ij} \tilde{\phi}_j d\mathbf{v} = 0 , \quad (3.73)$$

hecho que nos garantiza la solubilidad de las ecuaciones (3.58). El cálculo de las integrales implicadas se puede llevar a cabo fácilmente haciendo uso de las propiedades de simetría de los integrandos, que en la mayoría de casos toman la forma de productos de funciones impares. En los casos especiales en los que esto no es así, ocurre que las formas de β_i , Γ_{ij} son exactamente las necesarias para que los resultados se anulen, como es fácil de comprobar analíticamente.

Por otro lado, si consideramos la propiedad (3.29) aplicada a $f^{(1)}$, podemos reconocer que $f^{(1)}$ es ortogonal a las autofunciones Φ_0 tomando los invariantes colisionales definidos en (3.26). Esto implica que cada una de las componentes \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{C} de $f^{(1)}$ debe de ser ortogonal por sí mismas a las autofunciones, ya que los gradientes de los campos son funciones linealmente independientes que en general no pueden cancelarse entre ellas, como ya se ha discutido previamente. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \langle f^{(1)} | f^{(0)} \psi_k \rangle &= \int f^{(1)} \psi_k d\mathbf{v} \equiv \sum_{i,j} \int \psi_k(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{i,j}}(\mathbf{v}, \{\xi_i\}, \mathbf{0}) \xi_{i,j} d\mathbf{v} = 0 \quad \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \langle a_i | f^{(0)} \psi_k \rangle = \langle b_i | f^{(0)} \psi_k \rangle = \langle C_{ij} | f^{(0)} \psi_k \rangle = 0, \quad \forall i, j, k. \end{aligned} \quad (3.74)$$

El hecho de que las soluciones de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{C} sean perpendiculares a las autofunciones de autovalor nulo, implica que estas solo contienen la contribución particular de la expresión (3.72), y que por lo tanto son únicas.

3.5.2. La componente de la densidad

Consideremos las ecuaciones (3.58). En el caso de \mathbf{a} , tendremos ecuaciones del tipo:

$$\mathcal{L}a_i(\tilde{\mathbf{v}}) = 0. \quad (3.75)$$

Sabemos que las soluciones de estas ecuaciones son las autofunciones de autovalor nulo, Φ_0 . Sin embargo, la solución para \mathbf{a} debe de ser única y normal a estas autofunciones, por lo que la única opción es la solución trivial:

$$\mathbf{a} = \mathbf{0}. \quad (3.76)$$

3.5.3. La componente de la temperatura

Consideremos las ecuaciones (3.58). En el caso de \mathbf{b} , tendremos ecuaciones del tipo:

$$\mathcal{L}b_i(\tilde{\mathbf{v}}) = \beta_i(\tilde{\mathbf{v}}) = h(\tilde{v})\tilde{v}_i, \quad h(\tilde{v}) = \frac{f^{(0)}}{T} \left(\frac{m\tilde{v}^2}{2k_B T} - \frac{2+d}{2} \right). \quad (3.77)$$

Si aplicamos el operador rotación (3.66) a ambos lados y hacemos uso de la propiedad de conmutación entre \mathcal{R} y \mathcal{L} obtenemos:

$$\mathcal{R}\mathcal{L}b_i(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{L}\mathcal{R}b_i(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{R}h(\tilde{v})\tilde{v}_i = h(\tilde{v}) \sum_j R_{ij}\tilde{v}_j, \quad (3.78)$$

ya que $h(\tilde{v})$ es invariante bajo rotaciones. Si consideramos ahora la misma ecuación (3.77) para b_j , otra de las componentes de \mathbf{b} , multiplicamos por el elemento R_{ij} del tensor \mathbf{R} y sumamos, se tiene:

$$\sum_{i,j} R_{ij}\mathcal{L}b_j(\tilde{\mathbf{v}}) = \sum_{i,j} R_{ij}h(\tilde{v})\tilde{v}_j. \quad (3.79)$$

Finalmente, sustituyendo esta expresión en (3.78), obtenemos:

$$\mathcal{L}\mathcal{R}b_i(\tilde{\mathbf{v}}) = \sum_{i,j} R_{ij}\mathcal{L}b_j(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{L} \sum_{i,j} R_{ij}b_j(\tilde{\mathbf{v}}) \Leftrightarrow \mathcal{R}b_i(\tilde{\mathbf{v}}) = \sum_{i,j} R_{ij}b_j(\tilde{\mathbf{v}}). \quad (3.80)$$

Es decir, \mathbf{b} se transforma bajo rotaciones como un vector, de la forma general:

$$\mathbf{b} = b_1^*(\tilde{v})\tilde{\mathbf{v}}, \quad (3.81)$$

Esta solución para \mathbf{b} garantiza automáticamente su ortogonalidad con las autofunciones de autovalor nulo salvo por los productos $\langle b_1^*(\tilde{v})\tilde{v}_i | f^{(0)}v_i \rangle$, por lo que planteamos una solución que cumpla esta condición⁸, que además sabemos que debe ser única, de la forma:

$$\mathbf{b} = b_1^*(\tilde{v})\tilde{\mathbf{v}} = b^*(\tilde{v}) \left(\frac{m\tilde{v}^2}{2k_B T} - \frac{2+d}{2} \right) \tilde{\mathbf{v}}, \quad (3.82)$$

siendo $b^*(\tilde{v})$ una función de \tilde{v} invariante bajo rotaciones, cuya obtención requeriría la resolución exacta de las ecuaciones (3.58). Esto se puede hacer de forma exacta para moléculas con potenciales del tipo r^{-4} , las llamadas *moléculas de Maxwell* [3], y de forma aproximada para nuestro caso. Igualmente, estos cálculos se escapan a los propósitos de este texto.

⁸Esta propuesta viene inspirada por la forma del vector β , el cual sabemos que cumple la condición de ortogonalidad con las autofunciones de autovalor nulo.

3.5.4. La componente de las velocidades

Consideremos las ecuaciones (3.58). En el caso de \mathbf{C} , tendremos ecuaciones del tipo:

$$\mathcal{L}C_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = \Gamma_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = k(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_i \tilde{v}_j - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{ij} \right), \quad k(\tilde{v}) = f^{(0)} \frac{m}{k_B T}. \quad (3.83)$$

De forma análoga a lo ya hecho para \mathbf{b} , si aplicamos el operador rotación (3.66) a ambos lados y hacemos uso de la propiedad de conmutación entre \mathcal{R} y \mathcal{L} obtenemos:

$$\mathcal{R}\mathcal{L}C_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{L}\mathcal{R}C_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{R}k(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_i \tilde{v}_j - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{ij} \right) = k(\tilde{v}) \left(\sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \tilde{v}_k \tilde{v}_l - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{ij} \right), \quad (3.84)$$

Si consideramos ahora la misma ecuación (3.83) para C_{kl} , otra de las componentes de \mathbf{C} , multiplicamos por los elementos $R_{ik} R_{jl}$ y sumamos, se tiene:

$$\begin{aligned} \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \mathcal{L}C_{kl}(\tilde{\mathbf{v}}) &= \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} k(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_k \tilde{v}_l - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{kl} \right) = k(\tilde{v}) \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \tilde{v}_k \tilde{v}_l - \\ &- \frac{1}{d} k(\tilde{v}) \tilde{v}^2 \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \delta_{kl} = k(\tilde{v}) \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \tilde{v}_k \tilde{v}_l - \frac{1}{d} k(\tilde{v}) \tilde{v}^2 \sum_k R_{ik} R_{jk}, \end{aligned} \quad (3.85)$$

donde podemos simplificar el segundo sumatorio haciendo uso de la propiedad fundamental de los tensores de rotación:

$$\mathbf{R}\mathbf{R}^T = \mathbf{I}, \quad (\mathbf{R}\mathbf{R}^T)_{ij} = \sum_k R_{ik} R_{jk} = \delta_{ij}, \quad (3.86)$$

denotando por \mathbf{R}^T al tensor traspuesto. Con todo esto:

$$\sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \mathcal{L}C_{kl}(\tilde{\mathbf{v}}) = k(\tilde{v}) \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} \tilde{v}_k \tilde{v}_l - \frac{1}{d} k(\tilde{v}) \tilde{v}^2 \delta_{ij}. \quad (3.87)$$

Finalmente, sustituyendo esta expresión en (3.84), obtenemos:

$$\mathcal{L}\mathcal{R}C_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = \mathcal{L} \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} C_{kl}(\tilde{\mathbf{v}}) \Leftrightarrow \mathcal{R}C_{ij}(\tilde{\mathbf{v}}) = \sum_{k,l} R_{ik} R_{jl} C_{kl}(\tilde{\mathbf{v}}). \quad (3.88)$$

Es decir, \mathbf{C} se transforma bajo rotaciones como un tensor de segundo orden, cuya forma más general es:

$$C_{ij} = C_1^*(\tilde{v}) \tilde{v}_i \tilde{v}_j + C_2^*(\tilde{v}) \delta_{ij}. \quad (3.89)$$

Sin embargo, la solución debe de ser ortogonal a las autofunciones de autovalor nulo, por lo que finalmente planteamos⁹:

$$C_{ij} = C_1^*(\tilde{v})\tilde{v}_i\tilde{v}_j + C_2^*(\tilde{v})\delta_{ij} = C^*(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_i\tilde{v}_j - \frac{1}{d}\tilde{v}^2\delta_{ij} \right) , \quad (3.90)$$

donde $C^*(\tilde{v})$ es una función de \tilde{v} invariante bajo rotaciones. Esta solución para \mathbf{C} como un tensor de traza nula garantiza su ortogonalidad a las autofunciones de autovalor nulo y por lo ya estudiado, debe de ser la única solución. La obtención de $C^*(\tilde{v})$ requeriría la resolución exacta de las ecuaciones (3.58). De nuevo, esto se puede hacer de forma exacta para las ya mencionadas moléculas de Maxwell, y de forma aproximada para nuestro caso. De la misma manera que para la función $b^*(\tilde{v})$, esto se escapa a los propósitos de este texto.

3.6. El tensor de presiones y la viscosidad

Consideremos las expresiones (3.76), (3.82), (3.90) obtenidas para las componentes de la función de distribución de orden uno. Si las introducimos en la definición (3.36) del tensor de presiones de orden uno obtenemos:

$$P_{ij}^{(1)} = m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{a} \cdot \nabla \rho \, d\mathbf{v} + m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{b} \cdot \nabla T \, d\mathbf{v} + m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) \, d\mathbf{v} . \quad (3.91)$$

Para la primera integral, tenemos:

$$m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{a} \cdot \nabla \rho \, d\mathbf{v} = m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{0} \cdot \nabla \rho \, d\mathbf{v} = 0 . \quad (3.92)$$

Para la segunda:

$$m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{b} \cdot \nabla T \, d\mathbf{v} = m \nabla T \cdot \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \tilde{\mathbf{v}} b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = m \sum_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j\tilde{v}_k b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = 0 , \quad (3.93)$$

donde la integral de $\tilde{v}_i\tilde{v}_j\tilde{v}_k b_1^*(\tilde{v})$ se anula por ser esta producto de funciones impares para todo i, j, k . Por último, para la tercera integral, se tiene:

$$m \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) \, d\mathbf{v} = m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i\tilde{v}_j C^*(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_k\tilde{v}_l - \frac{1}{d}\tilde{v}^2\delta_{kl} \right) \, d\mathbf{v} . \quad (3.94)$$

⁹Esta propuesta viene inspirada por la forma del tensor $\mathbf{\Gamma}$, el cual sabemos que cumple la condición de ortogonalidad con las autofunciones de autovalor nulo.

El cálculo de esta integral es relativamente largo y se incluye en el anexo G, donde realizamos un desarrollo explícito de los casos no diagonal (G.2) y diagonal (G.8), (G.11), e introducimos el coeficiente de transporte η . Finalmente, podemos combinar los resultados obtenidos en una misma expresión para obtener el tensor de presiones de orden uno según el método de Chapman-Enskog:

$$P_{ij} \approx P_{ij}^{(0)} + P_{ij}^{(1)} = \delta_{ij} \frac{\rho}{m} k_B T - \eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right). \quad (3.95)$$

Esta expresión será válida para los casos $d = 2$ y $d = 3$ considerados en el anexo G, y coincide en forma con la ley de Newton (3.21) para un coeficiente de transporte $\zeta = 0$, y otro, η , llamado viscosidad dinámica, con la siguiente expresión:

$$\eta = -m \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_j^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v}, \quad i \neq j, \quad (3.96)$$

donde \tilde{v}_i, \tilde{v}_j son dos componentes diferentes cualesquiera de $\tilde{\mathbf{v}}$ y C^* es una función que puede depender de los campos hidrodinámicos y de la velocidad $\tilde{\mathbf{v}}$ solo a través de su módulo. Esta función, como ya se ha comentado, se puede obtener de forma aproximada para el caso de esferas duras y de forma exacta para las llamadas moléculas de Maxwell.

La obtención de la ley de Newton con unos coeficientes de transporte relacionados con las magnitudes microscópicas del sistema de estudio es uno de los resultados más destacables del método de Chapman-Enskog.

3.7. El vector flujo de calor y la conductividad térmica

Consideremos las expresiones (3.76), (3.82), (3.90) obtenidas para las componentes de la función de distribución de orden uno. Si las introducimos en la definición (3.37) del flujo de calor de orden uno obtenemos:

$$\mathbf{j}_Q^{(1)} = \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \mathbf{a} \cdot \nabla \rho d\mathbf{v} + \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \mathbf{b} \cdot \nabla T d\mathbf{v} + \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v}. \quad (3.97)$$

Para la primera integral, tenemos:

$$\frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \mathbf{a} \cdot \nabla \rho d\mathbf{v} = \frac{1}{2} m \int \tilde{\mathbf{v}} \tilde{v}^2 \mathbf{0} \cdot \nabla \rho d\mathbf{v} = 0 \quad (3.98)$$

Para la segunda integral tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \mathbf{b} \cdot \nabla T \, d\mathbf{v} &= \frac{1}{2}m \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 b_1^*(\tilde{v}) \tilde{\mathbf{v}} \cdot \nabla T \, d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{2}m \sum_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \tilde{v}_i b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = \frac{1}{2}m \sum_{i,j} \frac{\partial T}{\partial x_i} \hat{\mathbf{x}}_j \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} . \end{aligned} \quad (3.99)$$

Sin embargo la integral de $\tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j b_1^*(\tilde{v})$ es no nula solo para el caso $i = j$, por lo que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \mathbf{b} \cdot \nabla T \, d\mathbf{v} &= \frac{1}{2}m \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_i} \hat{\mathbf{x}}_j \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{2}m \sum_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \hat{\mathbf{x}}_i \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i^2 b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = \frac{1}{2}m \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i^2 b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} \nabla T = -\kappa \nabla T , \end{aligned} \quad (3.100)$$

donde se ha introducido el coeficiente de transporte κ , que por isotropía, tiene el mismo valor independientemente de la componente i considerada. Para la tercera integral tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) \, d\mathbf{v} &= \frac{1}{2}m \sum_{i,j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 C^*(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_i \tilde{v}_j + \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{ij} \right) \, d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{2}m \sum_{i,j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j C^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} + \frac{1}{2d}m \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^4 C^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{2}m \sum_{i,j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j C^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} + \frac{1}{2d}m \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \int \tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^4 C^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = 0 , \end{aligned} \quad (3.101)$$

donde las integrales de $\tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^4 C^*(\tilde{v})$ y $\tilde{\mathbf{v}}\tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j C^*(\tilde{v})$ se anulan por ser estas funciones impares para todo i, j . Con esto podemos obtener finalmente la expresión del flujo de calor en orden uno según el método de Chapman-Enskog:

$$\mathbf{j}_Q \approx \mathbf{j}_Q^{(0)} + \mathbf{j}_Q^{(1)} = \mathbf{0} - \kappa \nabla T = -\kappa \nabla T . \quad (3.102)$$

Esta expresión coincide en forma con la ley de difusión del calor de Fourier (3.22), con la siguiente expresión para el coeficiente de transporte κ , llamado conductividad térmica:

$$\kappa = -\frac{1}{2}m \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i^2 b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} = -\frac{1}{2}m \int \left(\frac{m\tilde{v}^2}{2k_B T} - \frac{2+d}{2} \right) \tilde{v}^2 \tilde{v}_i^2 b_1^*(\tilde{v}) \, d\mathbf{v} , \quad (3.103)$$

donde \tilde{v}_i es una componente cualquiera de $\tilde{\mathbf{v}}$ y b^* es una función que puede depender de los campos hidrodinámicos y de la velocidad $\tilde{\mathbf{v}}$ solo a través de su módulo. Esta función, como ya se ha comentado, se puede obtener de forma aproximada para el caso de esferas duras y de forma exacta para las llamadas moléculas de Maxwell.

De nuevo, la obtención de la ley de Fourier con unos coeficientes de transporte relacionados con las magnitudes microscópicas del sistema es uno de los resultados más destacables del método de Chapman-Enskog.

Conclusiones

En este trabajo, hemos realizado un estudio de la dinámica de un gas diluido de esferas duras desde el punto de vista de la teoría cinética. En primer lugar, hemos podido derivar una ecuación cerrada para la función de distribución, que supone una generalización de la teoría de la mecánica estadística del equilibrio para estos sistemas, y es coherente con sus principales resultados en dicho límite. A la hora de realizar tal derivación, se han utilizado argumentos cualitativos sobre las colisiones entre partículas que nos han permitido interpretar de forma clara e intuitiva la ecuación de Boltzmann y en general, la teoría cinética de los gases diluidos.

A partir de estos resultados, hemos podido estudiar el fenómeno de la irreversibilidad y de convergencia al equilibrio de forma independiente de las condiciones iniciales. Este es uno de los postulados fundamentales de la termodinámica, y el que hayamos sido capaces de reproducirlo e interpretarlo teóricamente en el caso particular de los gases diluidos supone un gran éxito para la teoría cinética. También hemos podido observar como la irreversibilidad macroscópica es compatible con las leyes reversibles de la mecánica en sistemas de muchos cuerpos. Evidentemente la evolución microscópica del sistema según las leyes de la mecánica siempre será reversible, y de hecho, incluso periódica bajo las condiciones del llamado *teorema de recurrencia de Poincaré* [10], pero, sin embargo, para sistemas de muchos cuerpos y tiempos razonables, estos hechos estadísticamente no se observarán en escalas de tiempo mucho mayores a la edad del universo y predominará la irreversibilidad según la ecuación de Boltzmann. La clave de la irreversibilidad reside por lo tanto en el único ingrediente no mecánico de la ecuación de Boltzmann, la hipótesis del caos molecular, que introduce consideraciones razonables sobre las colisiones entre partículas y como hemos visto, reproduce

hechos experimentales tan importantes como la convergencia al equilibrio. Podríamos decir que en este caso, la introducción de una aproximación como la hipótesis del caos molecular es más provechosa que un hipotético tratamiento completo del problema mecánico, el cual no sería capaz de reproducir la irreversibilidad observada experimentalmente como sí lo hace el formalismo de Boltzmann.

En la segunda parte, hemos sido capaces de derivar las ecuaciones hidrodinámicas de Navier-Stokes a través de la ecuación de Boltzmann y del método de Chapman-Enskog. En el proceso, hemos podido reproducir de una forma teórica las leyes fenomenológicas de Newton y Fourier de los flujos hidrodinámicos, las cuales ya se conocían desde antes del surgimiento histórico de la ecuación de Boltzmann. También hemos sido capaces de poner de manifiesto cuáles son los límites de validez de estas leyes, esto es, gradientes de orden superior pequeños (campos que varían lentamente), según la condición (3.30), en concordancia con lo que ya se sabía también de forma fenomenológica. Finalmente, hemos podido obtener expresiones para los coeficientes de transporte, calculables en función de las magnitudes microscópicas del sistema, cosa que no proporcionan las leyes originales de Newton y Fourier. Todo esto supone un importante argumento a favor de la validez de la teoría cinética desarrollada en la primera parte, pues es capaz de reproducir estas importantes leyes fenomenológicas y sus coeficientes de transporte.

Anexos

Cálculo de la función de distribución de equilibrio

En este anexo nos disponemos a calcular la función de distribución de equilibrio, $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Inspeccionando la ecuación (2.67), y sabiendo que $\omega = I(\ln f) \leq 0$, podemos ver que la única forma de tener la igualdad es si se cumple que $I[\ln f^{(0)}]$ es idénticamente nulo para todo \mathbf{r} , o, en otras palabras, $\ln f^{(0)}$ es un invariante colisional según la expresión (2.52). Esto implica que $\ln f^{(0)}$ se puede escribir como una combinación lineal de los invariantes colisionales fundamentales:

$$\ln f^{(0)} = \sum_j \phi_j(\mathbf{v}) = \ln A - \alpha v^2 - \alpha v_0^2 + 2\alpha \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v} = \ln A - \alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2, \quad (\text{A.1})$$

donde se ha desarrollado explícitamente la combinación lineal usando unas constantes A , α , \mathbf{v}_0 , las cuales nos permiten escribir de forma esclarecedora:

$$f^{(0)} = A e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}, \quad (\text{A.2})$$

siendo A , α , \mathbf{v}_0 en principio funciones de la posición \mathbf{r} . Esta expresión tiene la misma forma que la distribución de Maxwell-Boltzmann, la cual sabemos que caracteriza el equilibrio de

un gas ideal, por lo que continuaremos nuestros razonamientos por este camino. Calculemos ahora las constantes:

I. Calculemos la densidad local de partículas (2.1):

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \int f^{(0)} d\mathbf{v} = \int A e^{-\alpha(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v} = \left[\begin{array}{l} \tilde{v}_i = v_i - v_{0i} \\ d\tilde{\mathbf{v}} = d\mathbf{v} \end{array} \right] = \\ &= A \int e^{-\alpha\tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} = A \prod_{i=1}^d \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\tilde{v}_i^2} d\tilde{v}_i = A \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{d/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde se ha utilizado la integral de Gauss:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}. \quad (\text{A.4})$$

El resultado obtenido implica que el valor de A es:

$$A(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{d/2} n(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.5})$$

II. Calculemos la velocidad media local (2.3):

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \mathbf{v} f^{(0)} d\mathbf{v} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \mathbf{v} A e^{-\alpha(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v} = \left[\begin{array}{l} \tilde{v}_i = v_i - v_{0i} \\ d\tilde{\mathbf{v}} = d\mathbf{v} \end{array} \right] = \\ &= \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int (\tilde{\mathbf{v}} + \mathbf{v}_0) A e^{-\alpha\tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \left(A \int \tilde{\mathbf{v}} e^{-\alpha\tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} + \mathbf{v}_0 A \int e^{-\alpha\tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

donde la primera integral es nula por simetría, ya que $e^{-\alpha\tilde{v}^2}$ no depende de la dirección de \mathbf{v}_0 , y la segunda es la integral de la densidad (A.3). Por tanto:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} [0 + \mathbf{v}_0 n(\mathbf{r}, t)] = \mathbf{v}_0, \quad (\text{A.7})$$

es decir, \mathbf{v}_0 no es mas que la velocidad media local $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$.

III. Calculemos la energía cinética media local en el sistema de referencia con velocidad \mathbf{u} .

Aplicando la definición (2.2):

$$\begin{aligned} \langle K_u \rangle &= \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f^{(0)} d\mathbf{v} = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 A e^{-\alpha(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2} d\mathbf{v} = \\ &= \left[\begin{array}{l} \tilde{v}_i = v_i - u_i \\ d\tilde{\mathbf{v}} = d\mathbf{v} \end{array} \right] = \frac{mA}{2n(\mathbf{r}, t)} \int \tilde{\mathbf{v}}^2 e^{-\alpha\tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} = \frac{mA}{2n(\mathbf{r}, t)} \Omega_d \int_0^{\infty} \tilde{v}^2 e^{-\alpha\tilde{v}^2} \tilde{v}^{d-1} d\tilde{v} = \\ &= \frac{mA\Omega_d}{2n(\mathbf{r}, t)} \frac{1}{2\alpha^{d/2+1}} \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right) = \frac{m\Omega_d}{4\pi^{d/2}\alpha} \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right), \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

donde se han introducido coordenadas esféricas generalizadas y Ω_d representa la integral sobre las coordenadas angulares. Para la coordenada radial, se ha utilizado la siguiente expresión con la función Gamma de Euler:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^{(n+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \quad (\text{A.9})$$

Además, según el teorema de equipartición, podemos definir la temperatura de equilibrio local en nuestro sistema como:

$$\langle K_u \rangle = \frac{d}{2} k_B T(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.10})$$

siendo k_B la constante de Boltzmann. Por lo tanto, el valor de la constante α será:

$$\alpha = \frac{m\Omega_d}{2\pi^{d/2}d} \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right) \frac{1}{k_B T(\mathbf{r}, t)} = \frac{m\Omega_d}{2\pi^{d/2}d} \Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right) \beta(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A.11})$$

donde se ha definido $\beta = 1/k_B T$ como es usual en el contexto de la física estadística. Pero se tiene que para una dimensión genérica d , el valor de Ω_d es precisamente:

$$\Omega_d = \pi^{d/2} d \left[\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right) \right]^{-1}, \quad (\text{A.12})$$

por lo que el valor de α resulta ser el mismo para toda dimensión:

$$\alpha = \frac{1}{2} m \beta(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.13})$$

Con todo esto, las constantes en el caso bidimensional serán:

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} m n(\mathbf{r}, t) \beta(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{v}_0 = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad \alpha = \frac{1}{2} m \beta(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.14})$$

Y por lo tanto:

$$f^{(0)} = \frac{nm\beta}{2\pi} \exp\left[-\frac{1}{2}m\beta(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2\right], \quad (\text{A.15})$$

Esta es la llamada *distribución bidimensional de Maxwell-Boltzmann de equilibrio local*, donde n , T , \mathbf{u} pueden depender de \mathbf{r} y t . Para el caso tridimensional, las constantes serán:

$$A(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{m\beta(\mathbf{r}, t)}{2\pi} \right]^{3/2} n(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{v}_0 = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad \alpha = \frac{1}{2} m \beta(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.16})$$

Y por tanto:

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{1}{2}m\beta(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2\right], \quad (\text{A.17})$$

Esta es la llamada *distribución tridimensional de Maxwell-Boltzmann de equilibrio local*, donde de nuevo, n , T , \mathbf{u} pueden depender de \mathbf{r} y t .

Hasta ahora, hemos hablado solo de la condición necesaria (2.67), a la cual debemos añadirle la condición adicional de que $f^{(0)}$ sea efectivamente una solución estacionaria de la ecuación de Boltzmann¹:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} + J[f^{(0)}] = 0 , \quad (\text{A.18})$$

pero según la condición (2.64), sabemos que el término de colisiones se anula para la solución de equilibrio, por lo que:

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f^{(0)} = 0 . \quad (\text{A.19})$$

Con esto tenemos un conjunto de condiciones necesarias y suficientes [4] que nos determinan de forma única la solución de la función de distribución en el equilibrio como la llamada *distribución d-dimensional de Maxwell-Boltzmann de equilibrio global*, en la que n , T , \mathbf{u} son independientes de la posición y el tiempo [4], es decir, para dos dimensiones:

$$f^{(0)} = f^{(0)}(v) = \frac{N}{V} \frac{m\beta}{2\pi} \exp \left[-\frac{1}{2} m\beta v^2 \right] . \quad (\text{A.20})$$

Y para tres dimensiones:

$$f^{(0)} = f^{(0)}(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{2} m\beta v^2 \right] , \quad (\text{A.21})$$

donde en ambos casos se ha tenido en cuenta que si \mathbf{u} es una constante, esta se refiere al movimiento del sistema como un todo, y siempre se puede tomar $\mathbf{u} = \mathbf{0}$.

¹La introducción de esta segunda condición no es estrictamente necesaria y depende de si consideramos o no de equilibrio a una solución de entropía estacionaria cuya función de distribución depende del tiempo. Esto nos cierra la puerta a casos especiales como soluciones oscilantes, los cuales van más allá de los propósitos de este texto. Hablaremos de equilibrio local cuando nos reframos solo a la primera condición y de equilibrio global cuando nos reframos a ambas condiciones, ya que la introducción de la segunda convierte al sistema en totalmente homogéneo [4].

Interpretación del funcional H

Veamos una interpretación intuitiva del funcional H . Es un hecho conocido en física del equilibrio estadística que la entropía microscópica se puede relacionar con el logaritmo del número Ω de microestados compatibles con un macroestado dado, es decir:

$$S = k_B \ln \Omega . \tag{B.1}$$

En el caso de tener un continuo de microestados, como en nuestro sistema de estudio, se toma Ω como el volumen del N -espacio de configuraciones¹ compatible con un macroestado dado. Supongamos que los macroestados de un sistema cerrado de N partículas vienen caracterizados por la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ y dividamos el espacio de configuraciones en celdas de tamaño $d\Lambda = d\mathbf{r}d\mathbf{v}$. Calcularemos $\Omega = \Omega^{(t)}\Omega^{(p)}$ en dos contribuciones, una traslacional $\Omega^{(t)}$ y otra asociada a la permutación de partículas $\Omega^{(p)}$:

I. En primer lugar, siempre podremos mover cada una de las partículas dentro de su celda sin que cambie la función de distribución en esa celda, dando por lo tanto una contribución de $\Omega^{(t)} = (d\mathbf{r}d\mathbf{v})^N$.

II. En segundo lugar, siempre podremos permutar pares de partículas sin que por ello cambie la función de distribución. Esto no es más que el problema combinatorio de repartir N partículas en M celdas, cada una con ocupación $N_i, i = 1, 2, \dots, M$. Nótese que solo estaremos considerando las M celdas del espacio de configuraciones que se hallen ocupadas por al menos

¹Aquí debe entenderse Ω como un volumen $2dN$ -dimensional, resultado de considerar las N partículas del sistema en un espacio de configuraciones $2d$ -dimensional.

una partícula. Con todo esto, la contribución debida a las permutaciones será:

$$\Omega^{(p)} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} . \quad (\text{B.2})$$

Por lo tanto, finalmente tendremos:

$$\ln \Omega = \ln \Omega^{(t)} + \ln \Omega^{(p)} = N \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} + \ln N! - \sum_i \ln N_i! \quad (\text{B.3})$$

Para valores grandes de N , N_i (es decir, en el límite macroscópico), podemos introducir en la expresión anterior la llamada *relación de Stirling*, comúnmente utilizada en la física estadística. Esta nos dice que para números grandes $x \gg 1$, se cumple que:

$$\ln x! \approx x \ln x - x . \quad (\text{B.4})$$

Con lo que reescribimos:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx N \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} + N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i = \\ &= N \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} + N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i , \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Donde se ha usado que $\sum_i N_i = N$. Introduzcamos ahora la función de distribución para sustituir las ocupaciones, utilizando que por definición $N_i = \int f_i d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ siendo f_i el valor de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ en la celda i :

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx N \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} + N \ln N - \sum_i N_i \ln f_i d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \\ &= N \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} + N \ln N - \sum_i N_i \ln f_i - \sum_i N_i \ln d\mathbf{r}d\mathbf{v} = N \ln N - \sum_i N_i \ln f_i = \\ &= N \ln N - \sum_i \int f_i d\mathbf{r}d\mathbf{v} \ln f_i , \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Finalmente, consideremos el límite continuo del espacio de configuraciones, con $d\mathbf{r}d\mathbf{v} \rightarrow 0$, $M \rightarrow \infty$, en el que el sumatorio se convierte en una integral de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f$ sobre todo el espacio:

$$\ln \Omega \approx N \ln N - \int f \ln f d\mathbf{r}d\mathbf{v} \equiv N \ln N - H . \quad (\text{B.7})$$

Como podemos ver, la expresión para H ya introducida en (2.53) surge de manera natural al considerar la interpretación microscópica de la entropía utilizada en física estadística. Finalmente:

$$S = k_B \ln \Omega \approx Nk_B \ln N - k_B H , \quad (\text{B.8})$$

donde $Nk_B \ln N$ no es más que una constante si el sistema es aislado. Coherentemente con lo ya expuesto, esta expresión presenta la misma forma que (2.82).

Interpretación del tensor de presiones

Veamos que el elemento P_{ij} del tensor de presiones se corresponde a la componente i de la cantidad cantidad de momento lineal que atraviesa, por unidad de superficie y tiempo, una superficie orientada según el vector unitario j en el sistema de referencia anclado a la velocidad media local \mathbf{u} , siendo $i, j = x, y, z$. Efectivamente, dado un elemento de superficie $d\mathbf{S}$ centrado en \mathbf{r} , las partículas que lo atraviesan con velocidad $\tilde{\mathbf{v}}$ en un intervalo de tiempo dt serán las que están contenidas en un cilindro oblicuo similar al considerado en el cilindro de colisión (ver figura 2.2). En este caso, el volumen del cilindro será $(\tilde{\mathbf{v}}dt) \cdot d\mathbf{S}$, pudiendo ser positivo o negativo según el sentido en el que las partículas atraviesen la superficie $d\mathbf{S}$. El número de partículas por lo tanto será:

$$\tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} . \quad (\text{C.1})$$

Además, cada una de ellas tiene asociado un momento lineal $\tilde{\mathbf{p}} = m\tilde{\mathbf{v}}$, por lo que la cantidad total de momento transportado a través de $d\mathbf{S}$ será:

$$m\tilde{\mathbf{v}}(\tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} . \quad (\text{C.2})$$

Finalmente, integrando sobre todas las velocidades posibles:

$$\int m\tilde{\mathbf{v}}(\tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} . \quad (\text{C.3})$$

Si consideramos ahora una superficie orientada según el vector unitario j , tendremos que $\tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S} = \tilde{v}_j dS$, y si consideramos además la componente i de la cantidad de momento lineal que atraviesa esta superficie, tendremos $(m\tilde{\mathbf{v}})_i = m\tilde{v}_i$. Con esto se obtiene:

$$\int m\tilde{v}_i \tilde{v}_j f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dS dt d\tilde{\mathbf{v}} = dS dt m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tilde{\mathbf{v}} , \quad (\text{C.4})$$

que por unidad de superficie y tiempo coincide precisamente con la definición de P_{ij} (3.12), como se pretendía demostrar¹. Además, en el equilibrio hidrostático, podemos ver que el tensor de presiones se reduce a la presión hidrostática. Introduciendo la función de distribución de equilibrio $f^{(0)}$ en la definición de P_{ij} y considerando $i \neq j$:

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(0)} &= m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j f^{(0)} d\mathbf{v} = mA \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j e^{-\alpha \tilde{v}^2} d\tilde{\mathbf{v}} = \\ &= mA \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{v}_i e^{-\alpha \tilde{v}_i^2} d\tilde{v}_i \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{v}_j e^{-\alpha \tilde{v}_j^2} d\tilde{v}_j \prod_{k \neq i,j} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \tilde{v}_k^2} d\tilde{v}_k = 0, \quad i \neq j, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

donde como podemos ver, la expresión se anula debido a que el integrando es impar en las dos primeras integrales que aparecen. Por lo tanto el tensor en el equilibrio, $\mathbf{P}^{(0)}$, toma la forma de un tensor diagonal:

$$P_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} m \int \tilde{v}_i^2 f^{(0)} d\mathbf{v}, \quad (\text{C.6})$$

donde podemos utilizar que $f^{(0)}$ solo depende del módulo de la velocidad y no de su dirección para sustituir $\tilde{v}_i^2 \rightarrow \tilde{v}^2/d$ en la integral. Es decir:

$$P_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} m \int \tilde{v}_i^2 f^{(0)} d\mathbf{v} = 2\delta_{ij} \frac{1}{d} \int \frac{1}{2} m \tilde{v}^2 f^{(0)} d\mathbf{v} = 2\delta_{ij} \frac{1}{d} n \langle K_u \rangle = \delta_{ij} n k_B T = \delta_{ij} p, \quad (\text{C.7})$$

donde además se ha utilizado el teorema de equipartición (A.10) para sustituir $\langle K_u \rangle$, la energía cinética media en el sistema anclado a la velocidad media local. Como podemos ver, todos los elementos de la diagonal son iguales, puesto que el sistema es isótropo en el equilibrio, y se obtiene como resultado la famosa *ley de los gases ideales*.

¹Nótese que $d\mathbf{v} \equiv d\tilde{\mathbf{v}}$, ya que que \mathbf{v} y $\tilde{\mathbf{v}}$ solo se diferencian en una magnitud $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ la cual no depende de las velocidades

Interpretación del flujo de calor

Veamos que el vector flujo de calor se corresponde con la cantidad de energía cinética que atraviesa, por unidad una superficie y tiempo, una superficie perpendicular a tal vector, en el sistema de referencia anclado a la velocidad media local \mathbf{u} . De forma análoga a lo ya discutido en el anexo C, el número de partículas con velocidad $\tilde{\mathbf{v}}$ que atraviesa una superficie dada $d\mathbf{S}$ centrada en $d\mathbf{r}$ en un intervalo de tiempo dt es:

$$\tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} , \quad (\text{D.1})$$

donde cada partícula lleva asociada una energía cinética $\frac{1}{2}m\tilde{v}^2$. La energía cinética que atraviesa $d\mathbf{S}$ será entonces:

$$\frac{1}{2}m\tilde{v}^2 \tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} . \quad (\text{D.2})$$

Finalmente, integrando sobre las velocidades:

$$\int \frac{1}{2}m\tilde{v}^2 \tilde{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{S} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dt d\tilde{\mathbf{v}} = dt d\mathbf{S} \cdot \frac{1}{2}m \int \tilde{v}^2 \tilde{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tilde{\mathbf{v}} , \quad (\text{D.3})$$

que coincide en forma con $dt d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}_Q$ según la definición (3.19), como se quería demostrar.

El teorema de Hilbert

El llamado teorema de Hilbert supone una primera aproximación al problema de resolver la ecuación de Boltzmann para sistemas hidrodinámicos. Este teorema plantea que si consideramos la ecuación de Boltzmann en ausencia de fuerzas externas con un parámetro perturbativo $\varepsilon \ll 1$, es decir:

$$\varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f \right) = J[f] , \quad (\text{E.1})$$

tal que el término de colisiones es mucho menor que las derivadas de f , y si podemos expandir f en un desarrollo perturbativo de la forma:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n f^{(n)} , \quad (\text{E.2})$$

entonces la solución viene determinada únicamente por las condiciones iniciales de los campos hidrodinámicos $\rho(\mathbf{r}, 0)$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)$, $T(\mathbf{r}, 0)$. La demostración de este importante teorema y sus consecuencias se escapa a los propósitos de este texto, aunque puede ser revisada en la bibliografía [3]. Nos centraremos a continuación en discutir las principales consecuencias del teorema sin proporcionar una demostración formal:

I. En primer lugar, asumamos un tiempo característico de relajación local τ_r en el cual, debido a las colisiones de las partículas que se encuentran en una región dada del sistema, la función de distribución evoluciona rápidamente hacia una distribución de pseudoequilibrio local en la que se suavizan las inhomogeneidades de la misma. Por otro lado, asumamos además una longitud característica de variación espacial l de la función de distribución. Bajo estos preceptos, dos regiones distintas del sistema con valores distintos de f , separadas por una distancia del orden de l , podrán intercambiar información en tiempos del orden de $\tau = l/\sqrt{\langle v^2 \rangle} \gg \tau_r$,

donde $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim \sqrt{dk_B T/m}$ es la velocidad cuadrática media de las partículas del sistema, aproximada por el teorema de equipartición (A.10). Si escribimos la ecuación de Boltzmann para tiempos, distancias y velocidades del orden de l , τ y $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, se puede demostrar [3] que esta toma una forma similar a (E.1), con un parámetro perturbativo $\varepsilon \sim \tau_r/\tau \ll 1$. Esto nos indica que la forma especial (E.1) de la ecuación de Boltzmann y por lo tanto el teorema de Hilbert, solo se aplican a escalas de tiempo del orden de τ , en las que ya se ha alcanzado la relajación local. Esto tiene sentido ya que en un principio, para determinar la función de distribución necesitamos conocer todos sus momentos, y no solo los cinco asociados a los campos hidrodinámicos. Sin embargo, lo que nos asegura este teorema es que para $t \sim \tau \gg \tau_r$, la contribución del resto de momentos es despreciable frente a los campos.

II. En segundo lugar, el teorema de Hilbert nos sugiere [3] que una vez alcanzado la relajación local, la función de distribución se puede describir a través de los campos hidrodinámicos:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f[\mathbf{r}, \mathbf{v}, t | \rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t)] \quad . \quad (\text{E.3})$$

Este tipo de soluciones de la ecuación de Boltzmann se denominan *soluciones normales*, y son el punto de partida del método de Chapman-Enskog.

Forma reducida de las relaciones microscópicas de conservación

Reescribamos las relaciones microscópicas de conservación para el momento y la energía, en una forma más simple y conveniente en función de los campos hidrodinámicos $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$:

I. Consideremos la ecuación (3.11), donde podemos reescribir el término de convección macroscópico como:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = \rho \mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \mathbf{u} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) . \quad (\text{F.1})$$

Introduciendo esto en la ecuación (3.11) y desarrollando la derivada temporal por la regla del producto queda:

$$\begin{aligned} & \mathbf{u} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \mathbf{u} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{P} = \\ & = \mathbf{u} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right] + \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{P} = \mathbf{0} , \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

donde el término entre corchetes se anula por la ecuación de conservación de la masa (3.5). Finalmente, dividiendo por ρ , obtenemos la ecuación para la conservación del momento en una forma más conveniente:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{P} = \mathbf{0} , \quad (\text{F.3})$$

II. Consideremos ahora la ecuación de conservación de la energía (3.20), donde podemos escribir el término del trabajo de las fuerzas de presión como:

$$\nabla \cdot (\mathbf{P} \mathbf{u}) = \mathbf{P} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) + (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} , \quad (\text{F.4})$$

donde definimos la contracción de dos tensores con las mismas dimensiones como:

$$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i,j} A_{ij} B_{ij} . \quad (\text{F.5})$$

Introduciendo esto en la ecuación (3.20) y desarrollando las derivadas mediante la regla de la cadena se llega a:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} u^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial t} (u^2) + \frac{dk_B}{2m} T \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{dk_B}{2m} \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{2} u^2 \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla (u^2) + \\ & + \frac{dk_B}{2m} T \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) + \frac{dk_B}{2m} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla T + \mathbf{P} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) + (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot \mathbf{j}_Q = \\ & = \frac{1}{2} u^2 \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right] + \frac{dk_B}{2m} T \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right] + \\ & + \rho \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (u^2) + \frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot \nabla (u^2) + \rho^{-1} (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} \right] + \\ & + \frac{dk_B}{2m} \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{dk_B}{2m} \rho \mathbf{u} \cdot \nabla T + \mathbf{P} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_Q = 0 , \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

donde los dos primeros corchetes se anulan por la ecuación de conservación de la masa (3.5) y el tercero, por la ecuación de conservación del momento (F.3), como demostramos a continuación. Partiendo de la expresión (F.3) y multiplicando por \mathbf{u} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{u} (\nabla \otimes \mathbf{u}) \mathbf{u} + \rho^{-1} (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (u^2) + \sum_{i,j} u_i u_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \rho^{-1} (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (u^2) + \frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot \nabla (u^2) + \rho^{-1} (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{u} = \mathbf{0} , \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

como se quería demostrar. Finalmente, dividiendo por $\rho dk_B/2m$, obtenemos la ecuación para la conservación de la energía en una forma más conveniente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T + \frac{2m}{\rho dk_B} [\mathbf{P} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_Q] = 0 . \quad (\text{F.8})$$

Componente de las velocidades del tensor de presiones

Consideremos la integral (3.94), donde es conveniente desarrollar por separado los casos diagonal y no diagonal. Para el caso no diagonal, con $i \neq j$, tendremos:

$$\begin{aligned}
 & m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v} = \\
 & = m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} - \frac{m}{d} \sum_{k,l} \delta_{kl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}^2 \tilde{v}_i \tilde{v}_j C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = \\
 & = m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} ,
 \end{aligned} \tag{G.1}$$

donde la segunda integral se anula debido a que su integrando es un producto de funciones impares. En cuanto a la integral restante, esta será no nula solo cuando los índices k, l coincidan con i, j , de forma que:

$$\begin{aligned}
 & m \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v} = m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i \tilde{v}_j \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = \\
 & = m \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_j^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = -\eta \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) ,
 \end{aligned} \tag{G.2}$$

donde se ha introducido el coeficiente de transporte η , que por isotropía, tiene el mismo valor independientemente de las componentes i, j consideradas (siempre que $i \neq j$). Consideremos

ahora el caso diagonal $i = j$. En tal caso:

$$\begin{aligned}
m \int \tilde{v}_i^2 \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v} &= m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 C^*(\tilde{v}) \left(\tilde{v}_k \tilde{v}_l - \frac{1}{d} \tilde{v}^2 \delta_{kl} \right) d\mathbf{v} = \\
&= m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} - \frac{m}{d} \sum_{k,l} \delta_{kl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = \\
&= m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} - \frac{m}{d} \sum_{k,l} \delta_{kl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} .
\end{aligned} \tag{G.3}$$

Para que la primera integral no sea nula, los índices k, l deben coincidir, por lo que:

$$\begin{aligned}
m \sum_{k,l} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_k \tilde{v}_l C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} &= m \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}_k^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = \\
&= -\eta \nabla \cdot \mathbf{u} + \eta \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + m \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \int \tilde{v}_i^4 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} .
\end{aligned} \tag{G.4}$$

En cuanto a la segunda integral:

$$\frac{m}{d} \sum_{k,l} \delta_{kl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \int \tilde{v}_i^2 \tilde{v}^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = \frac{1}{d} \nabla \cdot \mathbf{u} \left[-\eta(d-1) + m \int \tilde{v}_i^4 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} \right] . \tag{G.5}$$

Por último, intentemos relacionar la integral de \tilde{v}_i^4 (independiente de i por isotropía) con η . En este punto, es más conveniente considerar los dos casos de interés bidimensional y tridimensional para realizar cálculos explícitos:

I. En el caso bidimensional, utilizando coordenadas polares y tomando $i = x, j = y$, tendremos la siguiente expresión para η :

$$\begin{aligned}
\eta &= -m \int \tilde{v}_x^2 \tilde{v}_y^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = -m \int \tilde{v}_x^2 \tilde{v}_y^2 C^*(\tilde{v}) d\tilde{\mathbf{v}} = \\
&= -m \int_0^\infty \tilde{v}^5 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta d\theta = -\frac{\pi m}{4} \int_0^\infty \tilde{v}^5 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} .
\end{aligned} \tag{G.6}$$

Por otro lado, tomando coordenadas polares y $i = x$, tendremos para la integral de \tilde{v}_i^4 :

$$\begin{aligned}
m \int \tilde{v}_x^4 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} &= m \int \tilde{v}_x^4 C^*(\tilde{v}) d\tilde{\mathbf{v}} = \\
&= m \int_0^\infty \tilde{v}^5 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \int_0^{2\pi} \cos^4 \theta d\theta = \frac{3\pi m}{4} \int_0^\infty \tilde{v}^5 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \equiv -3\eta .
\end{aligned} \tag{G.7}$$

Con todo esto, para el caso bidimensional tendremos unas componentes diagonales de la forma:

$$m \int \tilde{v}_i^2 \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v} = -\eta \left(2 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \nabla \cdot \mathbf{u} \right) . \tag{G.8}$$

II. En el caso tridimensional, utilizando coordenadas esféricas y tomando $i = x$, $j = z$, tendremos la siguiente expresión para η :

$$\begin{aligned} \eta &= -m \int \tilde{v}_x^2 \tilde{v}_z^2 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} = -m \int \tilde{v}_x^2 \tilde{v}_z^2 C^*(\tilde{v}) d\tilde{\mathbf{v}} = \\ &= -m \int_0^\infty \tilde{v}^6 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \int_0^\pi \sin^3 \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = -\frac{4\pi m}{15} \int_0^\infty \tilde{v}^6 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} . \end{aligned} \quad (\text{G.9})$$

Por otro lado, tomando coordenadas esféricas y $i = z$, tendremos para la integral de \tilde{v}_i^4 :

$$\begin{aligned} m \int \tilde{v}_z^4 C^*(\tilde{v}) d\mathbf{v} &= m \int \tilde{v}_z^4 C^*(\tilde{v}) d\tilde{\mathbf{v}} = \\ &= 2\pi m \int_0^\infty \tilde{v}^6 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \int_0^\pi \cos^4 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi m}{5} \int_0^\infty \tilde{v}^6 C^*(\tilde{v}) d\tilde{v} \equiv -3\eta . \end{aligned} \quad (\text{G.10})$$

Con todo esto, para el caso tridimensional tendremos unas componentes diagonales de la forma:

$$m \int \tilde{v}_i^2 \mathbf{C} : (\nabla \otimes \mathbf{u}) d\mathbf{v} = -\eta \left(2 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) . \quad (\text{G.11})$$

Bibliografía

- [1] L. Euler. «Principes généraux du mouvement des fluides». En: *Mémoires de l'académie des sciences de Berlin* 11 (1757), pág. 274.
- [2] S. Brush. *The Kinetic Theory of Gases: An Anthology of Classic Papers*. Pergamon Press, Nueva York, 1966.
- [3] P. Résibois y M. Leener. *Classical kinetic theory of fluids*. John Wiley & Sons, Nueva York, 1977.
- [4] J. de la Rubia Pacheco y J. J. Brey Abalo. *Introducción a la mecánica estadística*. Ediciones del Castillo, Madrid, 1978.
- [5] L. Boltzmann. «Weitere studien über das warmegleich-gewicht unter gasmolekülen». En: *Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften* 66 (1872), pág. 275.
- [6] C. Cercignani, R. Illner y M. Pulvirenti. *The mathematical theory of dilute gases*. Springer New York, Nueva York, 2013.
- [7] H. Goldstein. *Mecánica clásica*. Reverté, Barcelona, 2010.
- [8] P. Dennery y A. Krzywicki. *Mathematics for physicists*. Dover Publications, Nueva York, 1996.
- [9] Y. Pao. «Boltzmann collision operator with inverse-power intermolecular potentials, I». En: *Communications on Pure and Applied Mathematics* 27 (1974), pág. 407.
- [10] J. W. Gibbs. *Elementary principles in statistical mechanics: developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*. Hardpress Publishing, Nueva York, 2012.