

El movimiento browniano: Teoría cinética de la dinámica de una partícula masiva en un baño térmico

Ignacio Rus Prados

Trabajo de fin de grado

Grado en Física



Tutor: Álvaro Domínguez Álvarez
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear
Universidad de Sevilla

Curso 2016/17

Agradecimientos

Antes de nada, quiero agradecer especialmente a todas esas personas que me han acompañado durante estos últimos cinco años. Compañeros de facultad, de biblioteca, de estudios y, sobre todo, amigos. Sin ellos nada de esto habría sido posible. Gracias por estar ahí apoyándome y aguantándome.

Gracias a todos aquellos profesores que, con su esfuerzo y dedicación, me mostraron que el estudio de la Física puede ser el menester más hermoso al que dedicar toda una vida.

Gracias a mi tutor, Álvaro Domínguez, por hacer de este trabajo la asignatura más interesante que he cursado durante toda la carrera. No habría podido imaginar una forma mejor de terminar esta etapa de mi vida.

Y, en especial, gracias a mi padre por abrirme los ojos a la verdad y a mi madre por abrirme las ventanas al mundo.

A ellos, y a todas las personas importantes de mi vida, gracias.

Índice

1. Introducción	7
1.1. Sistema coloidal en un baño térmico	7
2. Dinámica determinista	8
2.1. Colisión entre dos cuerpos	9
2.2. Caso límite $\frac{m}{M} \ll 1$	10
2.3. Colisiones sucesivas	11
3. Análisis estadístico	13
3.1. Partícula en reposo	13
3.2. Partícula en movimiento	14
4. La ecuación integrodiferencial de Boltzmann-Lorentz	17
4.1. Término de flujo	18
4.2. Término de colisiones	19
5. Teorema H	20
6. Ecuación de Fokker-Planck	22
7. Resumen y conclusiones	26
A. Apéndice	27
Referencias	32

1. Introducción

Desde que allá por el siglo V a.C. surgiera la escuela atomista de la mano del filósofo griego Demócrito, el ser humano ha barajado la hipótesis de que la materia estuviera formada por átomos, constituyentes últimos e indivisibles, dotando así a la naturaleza de un carácter discreto. Esta idea, acogida por grandes científicos y desechada por tantos otros, pasó de ser una construcción abstracta y desprovista de cualquier evidencia experimental a considerarse un componente fundamental en la descripción de la naturaleza desde un punto de vista científico a raíz de la publicación de la obra *Hydrodynamica* de David Bernoulli en 1738. Esta publicación sentó las bases de la teoría cinética de los gases y, si bien la teoría no fue aceptada de inmediato, sus argumentos fueron calando en el mundo científico y dieron paso a un desarrollo que alcanzó su punto álgido en la segunda mitad del siglo XIX y principios del siglo XX. Fue en esta época que J.C. Maxwell dotó a la teoría de su carácter estadístico y L. Boltzmann, generalizando las ideas de Maxwell, obtuvo la primera descripción de la entropía basada en argumentos probabilísticos. Por último, fue Albert Einstein quién, con su trabajo sobre el *movimiento browniano*, logró las primeras predicciones cuantitativas precisas basándose en la teoría cinética. Culminaba así un largo período tras el cual no volvería a ponerse en duda la validez de la teoría cinética.

El trabajo que se presenta a continuación tiene como objetivo principal deducir, a partir de argumentos propios de la teoría cinética, expresiones que describan el comportamiento de un determinado tipo de sistemas de partículas. En general, estas deducciones parten de una base muy elemental y, mediante hipótesis y aproximaciones, se alcanzan resultados más específicos y prácticos. Además, se pretende entender cómo, partiendo de una dinámica microscópica reversible, surge un comportamiento macroscópico irreversible. Tanto el orden como la forma en la que se presenta este trabajo responden al modo en el que se ha desarrollado, esto es, mediante el planteamiento de una serie de problemas cuya resolución y posterior análisis nos brindan el conocimiento y la intuición necesarias para abordar el problema siguiente.

A continuación se describen en detalle las características del sistema que se va a estudiar.

1.1. Sistema coloidal en un baño térmico

En física un sistema coloidal es un sistema formado por dos o más fases, normalmente una fluida, denominada fase dispersora, y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas. La fase dispersa es la que se encuentra en menor proporción. Este tipo de sistemas se encuentran en la naturaleza con regularidad: la leche, la niebla o el polvo en suspensión son ejemplos de sistemas coloidales. La particularidad que tienen las partículas coloidales es el tamaño de dichas partículas frente a las que forman la fase dispersora. En general, las partículas coloidales no son visibles directamente, pero su gran tamaño respecto a las partículas dispersoras les brinda su principal característica: son lo suficientemente pequeñas para no ser consideradas macroscópicas, pero lo suficientemente grandes como para que los efectos de la interacción con una sola partícula microscópica sean poco apreciables. A las partículas de este tipo que se encuentran entre la descripción macroscópica y la microscópica se las denomina partículas mesoscópicas. Este tipo de sistemas aceptan

definiciones propias de sistemas microscópicos como la entropía, lo que los convierte en sistemas de gran interés desde un punto de vista físico. Aunque generalmente se le llama sistema coloidal al conjunto de la fase dispersora y la fase dispersa, de aquí en adelante llamaremos sistema coloidal a la fase dispersa formada por partículas coloidales y baño térmico o baño de partículas a la fase dispersora. Hablaremos de sistema total cuando queramos referirnos al conjunto de sistema coloidal y baño térmico.

El sistema en particular que vamos a considerar durante todo el trabajo consiste en un sistema monodimensional aislado formado por dos sistemas en interacción: el sistema coloidal y el baño térmico. En general, consideraremos que el baño térmico es infinitamente grande y que el sistema coloidal se encuentra en el límite diluido. Este carácter diluido del sistema de coloides implica que podemos despreocupar la interacción entre partículas coloidales, pudiendo entonces considerarlo como un gas ideal. Igualmente, podemos considerar como válido que el baño de partículas actúa como un foco térmico en el sentido de que su interacción con el sistema coloidal no altera el estado físico del baño cualquiera que sea la cantidad de energía que intercambien. Dado que se trata de un sistema monodimensional y que vamos a considerar a ambos tipos de partículas como puntuales, el carácter mesoscópico del sistema coloidal se verá reflejado a través de la diferencia en las masas: las partículas coloidales serán mucho más pesadas que las partículas del baño.

Queda así definida la clase de sistemas que vamos a estudiar. No obstante, a lo largo del trabajo se profundizará en algunas de las propiedades mencionadas, aportando ocasionalmente relaciones matemáticas, y se introducirán nuevas propiedades, restringiendo así nuestro estudio a los sistemas que las cumplan.

2. Dinámica determinista

Una primera toma de contacto con nuestro sistema pasa necesariamente por entender cómo se comporta una única partícula coloidal sumergida en un baño de partículas de características conocidas. La partícula en cuestión tendrá inicialmente una posición y velocidad, pero será la interacción de ésta con el entorno la que determinará su futuro.

El tipo de interacción que vamos a tratar se describe a menudo como una colisión. Como es habitual en este tipo de problemas en la mecánica newtoniana, no nos detendremos en lo que ocurre *durante* la interacción, o si ésta tiene un origen electromagnético o de alguna otra clase, sino que estudiaremos la relación entre el estado de las partículas interactuantes *antes* y *después* de la colisión. Para ello, es necesario considerar que dicha colisión ocurre de manera localizada y durante un intervalo de tiempo lo suficientemente corto como para poder considerar únicamente colisiones que involucren a dos partículas. Así, dos partículas interactuarán si se encuentran en una misma coordenada x del espacio en un mismo instante de tiempo t . Además, consideraremos que la interacción es de carácter perfectamente elástico, es decir, las partículas pueden transferir energía unas a otras durante una colisión, pero la energía total permanecerá invariante.

Las bases de este tipo de colisiones son bien conocidas, mas conviene repasar brevemente las expresiones que las describen y resaltar algunos resultados que nos serán especialmente útiles más adelante. Esto nos ayudará a formar una imagen mental de lo que está sucediendo en el sistema a escala individual, lo que será útil para entender el

comportamiento general de las partículas en conjunto.

2.1. Colisión entre dos cuerpos

Sea una partícula de masa M a la que denominaremos coloide y otra partícula de masa m perteneciente al baño térmico, nos interesa conocer el estado final de ambas partículas tras colisionar dado un estado inicial conocido. Las características de la colisión son las ya descritas, y distinguiremos las propiedades del coloide y de la partícula del baño empleando las mayúsculas y minúsculas, respectivamente, en la notación. Comenzamos planteando las ecuaciones de conservación de la energía y la cantidad de movimiento:

$$E_M + E_m = E'_M + E'_m \quad (\text{Conservación de la energía})$$

$$P + p = P' + p' \quad (\text{Conservación de la cantidad de movimiento})$$

Este sistema de ecuaciones tiene dos soluciones posibles. La primera, la solución trivial ($P = P', E_M = E'_M$), representa el caso en el que los dos cuerpos no interactúan, por lo que carece de interés. La segunda solución corresponde al caso que nos interesa y cuyas expresiones son bien conocidas:

$$V' = \frac{1 - \frac{m}{M}}{1 + \frac{m}{M}}V + \frac{2\frac{m}{M}}{1 + \frac{m}{M}}v, \quad (2.1a)$$

$$v' = \frac{\frac{m}{M} - 1}{1 + \frac{m}{M}}v + \frac{2}{1 + \frac{m}{M}}V. \quad (2.1b)$$

Es importante resaltar que estas ecuaciones presentan una relación biunívoca y completamente intercambiable entre las velocidades precolisionales $\{v, V\}$ y postcolisionales $\{v', V'\}$. Estas velocidades están completamente determinadas por estas dos ecuaciones y conocer cualesquiera dos de ellas (por ejemplo, V y V') implica conocer totalmente las dos restantes (v y v'). Además, la simetría temporal de la mecánica de Newton implica que la colisión es reversible, por lo que las mismas dos partículas con unas velocidades precolisionales $\{v', V'\}$ tendrán, tras colisionar, unas velocidades postcolisionales $\{v, V\}$ cuya relación con las precolisionales vendrá dada por las mismas dos ecuaciones que el caso inverso.

Otra propiedad fundamental de la colisión entre dos cuerpos es que la velocidad relativa entre ambos cuerpos se mantiene constante en valor absoluto, lo cual puede verse fácilmente usando las relaciones anteriores:

$$\begin{aligned} V' - v' &= \left(\frac{1 - \frac{m}{M}}{1 + \frac{m}{M}}V + \frac{2\frac{m}{M}}{1 + \frac{m}{M}}v \right) - \left(\frac{\frac{m}{M} - 1}{1 + \frac{m}{M}}v + \frac{2}{1 + \frac{m}{M}}V \right) = \\ &= \frac{(1 - \frac{m}{M} - 2)V + (2\frac{m}{M} - \frac{m}{M} + 1)v}{1 + \frac{m}{M}} = \\ &= \frac{-(1 + \frac{m}{M})V + (1 + \frac{m}{M})v}{1 + \frac{m}{M}} = v - V \implies \\ \implies |V' - v'| &= |V - v|. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Por último, calculamos el jacobiano de la transformación entre las velocidades precolisionales $\{v, V\}$ y postcolisionales $\{v', V'\}$:

$$J(V, v) = \begin{bmatrix} \frac{\partial V'}{\partial V} & \frac{\partial V'}{\partial v} \\ \frac{\partial v'}{\partial V} & \frac{\partial v'}{\partial v} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1-\frac{m}{M}}{1+\frac{m}{M}} & \frac{\frac{2m}{M}}{1+\frac{m}{M}} \\ \frac{2}{1+\frac{m}{M}} & \frac{\frac{m}{M}-1}{1+\frac{m}{M}} \end{bmatrix} = \frac{\left(1-\frac{m}{M}\right)^2 + 4\frac{m}{M}}{\left(1+\frac{m}{M}\right)^2} = \frac{\left(1+\frac{m}{M}\right)^2}{\left(1+\frac{m}{M}\right)^2} = 1. \quad (2.3)$$

Por lo que se tiene que $dV dv = dV' dv'$.

Aunque estas relaciones nos serán muy útiles en adelante, algunas de las propiedades más interesantes de las colisiones aparecen al estudiar el problema en ciertos casos particulares como puede ser la colisión entre partículas idénticas o el caso en el que una de las partículas se encuentra en reposo. En nuestro sistema, resulta de especial interés estudiar estas ecuaciones en el caso en el que una de las partículas (coloide) es mucho más pesada que la otra (partícula del baño). Matemáticamente definimos este caso límite como aquél en el que $\frac{m}{M} \ll 1$, y nos referiremos a él como *límite del coloide masivo*. A continuación estudiamos esta situación de manera detallada.

2.2. Caso límite $\frac{m}{M} \ll 1$

Nos situamos ahora en el caso en el que una partícula masiva de masa M colisiona con otra de masa mucho menor m . Esto nos permite aproximar la ecuaciones (2.1a) y (2.1b) de forma que, en primera aproximación, queden expresadas en términos lineales en $\frac{m}{M}$, despreciando todos los términos cuadráticos o de orden superior. De este modo, dichas ecuaciones toman la siguiente forma:

$$V' = \left(1 - \frac{2m}{M}\right) V + \frac{2m}{M} v + o\left(\frac{m^2}{M^2}\right), \quad (2.4a)$$

$$v' = \left(\frac{2m}{M} - 1\right) v + \left(2 - \frac{2m}{M}\right) V + o\left(\frac{m^2}{M^2}\right). \quad (2.4b)$$

Evidentemente, todo lo mencionado acerca de la simetría entre velocidades precolisionales y postcolisionales, así como la conservación de la velocidad relativa en valor absoluto, pueden aplicarse también dentro de esta aproximación.

También puede ser ilustrativo conocer cuánto ha cambiado la velocidad de la partícula de masa M al sufrir la colisión:

$$\Delta V = V' - V = 2\frac{m}{M}(v - V) = \frac{\Delta P}{M} \quad (2.5)$$

donde se ha definido la variación de la cantidad de movimiento $\Delta P = M\Delta V$. Como vemos, no aparecen términos de orden cero en $\frac{m}{M}$ por lo que, para los casos de nuestro interés, esta variación será muy pequeña con respecto a la velocidad inicial. Del mismo modo podemos calcular la variación en la energía

$$\Delta E_M = \frac{1}{2} M V'^2 - \frac{1}{2} M V^2 = 2mV(v - V) = V\Delta P. \quad (2.6)$$

Igualmente, si comparamos esta variación con la energía inicial de la partícula masiva nos aparecen únicamente términos de primer orden en $\frac{m}{M}$, por lo que la energía del coloide

apenas se vería afectada.

Todos estos resultados se corresponden satisfactoriamente con lo que nos dictaría el sentido común. En efecto, si tratamos de recrear mentalmente la situación, es de esperar que un cuerpo muy pesado en movimiento apenas se vea afectado por la colisión con un cuerpo mucho más ligero. Podemos imaginar el peligro que supondría encender un ventilador en un día de verano y enfrentarnos al chorro de partículas del aire que éste propulsa si esto no fuera correcto.

2.3. Colisiones sucesivas

Estudiemos ahora el caso en el que nuestra partícula, dentro del límite del coloide masivo, sufre N colisiones sucesivas en un intervalo de tiempo Δt . De nuevo, nuestro interés está en conocer cómo varía tanto la velocidad (o, equivalentemente, la cantidad de movimiento) como la energía del coloide. Con el objetivo de evidenciar los efectos de nuestra aproximación, simplificaremos la situación suponiendo inicialmente que el coloide se desplaza con una velocidad $V_0 > 0$ y que todas las partículas del baño colisionan con el coloide a la misma velocidad $v < 0$. La generalización para una distribución arbitraria de velocidades v_1, \dots, v_N es trivial y se mostrará posteriormente. Nuestro sistema representa, pues, a una partícula masiva que se enfrenta a un *chorro* de partículas ligeras. Aunque esto pueda parecer, a priori, un concepto alejado del sistema real que queremos estudiar, más adelante veremos que es un buen punto previo a un enfoque más estadístico del problema.

De este modo, siendo V_i la velocidad del coloide tras la colisión i -ésima, relacionada con V_{i-1} mediante (2.4a), y ΔV_i la variación de la velocidad en dicha colisión, tenemos que para un número N de colisiones

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta V_1 = V_1 - V_0 = \frac{2m}{M}(v - V_0) + o\left(\frac{m^2}{M^2}\right), \\ \Delta V_2 = V_2 - V_1 = \frac{2m}{M}(v - V_1) = \frac{2m}{M}(v - V_0) + o\left(\frac{m^2}{M^2}\right), \\ \vdots \\ \Delta V_N = V_N - V_{N-1} = \frac{2m}{M}(v - V_{N-1}) = \dots = \frac{2m}{M}(v - V_0) + o\left(\frac{m^2}{M^2}\right), \end{array} \right. \implies$$

$$\implies \Delta V = \sum_{i=1}^N \Delta V_i = N \frac{2m}{M}(v - V_0) = N \Delta V_1 = \frac{\Delta P}{M}. \quad (2.7)$$

Si observamos el valor de cada ΔV_i vemos que, si despreciamos órdenes cuadráticos y superiores en $\frac{m}{M}$, todos son idénticos y dependen únicamente de la velocidad inicial V_0 . Es decir, la aproximación del coloide masivo implica que la velocidad perdida en una colisión no depende del número de colisiones anteriores ni de la velocidad perdida en las mismas. Es, pues, tan pequeña la variación de la velocidad en una única colisión que pueden despreciarse sus efectos a la hora de estudiar las colisiones siguientes. Evidentemente esto no puede prolongarse indefinidamente, por lo que para un cierto intervalo de tiempo Δt suficientemente largo o, equivalentemente, para un cierto valor de N suficientemente

grande, será necesario modificar el tratamiento.

De manera equivalente se obtiene la variación de la energía

$$\Delta E_M = N2mV_0(v - V_0) = V_0\Delta P. \quad (2.8)$$

En general, si $\text{signo}(V_0) \neq \text{signo}(v)$, tendremos que $\Delta E_M < 0$, por lo que la partícula coloidal irá perdiendo energía sucesivamente de manera que podemos interpretar las sucesivas colisiones como una fricción que va frenando al coloide progresivamente. Podemos, por lo tanto, intentar modelar el chorro de partículas como una fuerza de fricción que, expresándola como proporcional a la velocidad, nos dará una expresión *formal* para el coeficiente de fricción, b , es decir:

$$\left. \begin{aligned} F &= -bV_0 \\ F &= \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{N}{\Delta t}2m(v - V_0) \end{aligned} \right\} b = -\frac{N}{\Delta t} \frac{2m(v - V_0)}{V_0} \quad (2.9)$$

donde $\frac{N}{\Delta t}$ es el flujo de partículas. Puesto que $v - V_0 < 0$ para este primer caso tan sencillo, el coeficiente de fricción es efectivamente positivo y representa la pérdida de energía de la partícula coloidal.

Del mismo modo que antes, para el caso general en el que las partículas que colisionan tienen una distribución arbitraria de velocidades v_1, \dots, v_N , tenemos:

$$\Delta V = \sum_{i=1}^N \Delta V_i = \sum_{i=1}^N \frac{2m}{M}(v_i - V_0) = N \frac{2m}{M} \left[\sum_{i=1}^N \frac{v_i}{N} - V_0 \right] = \frac{\Delta P}{M}, \quad (2.10)$$

$$\Delta E_M = N2mV_0 \left[\sum_{i=1}^N \frac{v_i}{N} - V_0 \right] \quad (2.11)$$

lo cual conduce a la siguiente expresión formal del coeficiente de fricción:

$$\left. \begin{aligned} F &= -bV_0 \\ F &= \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{N}{\Delta t}2m \left[\sum_{i=1}^N \frac{v_i}{N} - V_0 \right] \end{aligned} \right\} b = -\frac{N}{\Delta t} \frac{2m}{V_0} \left[\sum_{i=1}^N \frac{v_i}{N} - V_0 \right]. \quad (2.12)$$

En este caso, a diferencia del caso anterior, no parece haber razón para que el coeficiente de fricción sea positivo o negativo desde un punto de vista puramente mecánico determinista.

Concluimos de este modo este primer acercamiento desde la mecánica newtoniana determinista al efecto de un baño de partículas sobre un coloide masivo, lo cual nos ha proporcionado una idea preliminar de cómo surge el fenómeno de fricción. En la siguiente sección realizaremos un análisis más detallado y realista del movimiento de una partícula coloidal sumergida en un baño térmico descrito por la distribución de velocidades de Maxwell. Veremos entonces cómo se extienden las ideas aquí presentadas, entendiendo a su vez de una manera más acertada el límite de validez de las aproximaciones introducidas.

3. Análisis estadístico

En el apartado anterior hemos presentado una pequeña introducción a lo que le ocurre a una partícula coloidal masiva tras una serie de colisiones sucesivas. No obstante, las características de las partículas que colisionaban con el coloide distaban mucho de las que corresponden a las partículas de un baño térmico en tanto que sus velocidades no seguían una distribución de velocidades estadística. Además, aunque se da a entender que existe una relación entre el intervalo de tiempo Δt y el número de partículas N que colisionan durante dicho intervalo, no se presenta de manera explícita dicha relación. A continuación afrontamos este problema de manera más realista, describiendo nuestro baño térmico con la distribución de velocidades de Maxwell y observando el efecto que tiene sobre una partícula coloidal.

En primer lugar estudiaremos tanto el número de partículas que colisionan con el coloide como la cantidad de movimiento promedio que le transmite el baño pasado un tiempo Δt si dicho coloide está inicialmente en reposo. Posteriormente generalizaremos el resultado para el caso en el que la partícula coloidal se encuentra en movimiento.

3.1. Partícula en reposo

Sea, pues, una partícula coloidal en reposo sumergida en un baño térmico. Veamos en primer lugar el número de partículas que colisionan con el coloide pasado un tiempo Δt . Al tratarse de un sistema monodimensional, calculamos separadamente las partículas que chocan por ambos lados. De este modo, tenemos que

$$N_0^+(v)dv = |v|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v > 0, \quad (3.1)$$

$$N_0^-(v)dv = |v|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v < 0 \quad (3.2)$$

donde $N_0^+(v)dv$ y $N_0^-(v)dv$ representan el número medio de partículas con velocidad entre v y $v + dv$ que chocan por la izquierda ($v > 0$) y por la derecha ($v < 0$), respectivamente; $|v|\Delta t$ es el intervalo longitudinal dentro del cual se encuentran las partículas que, pasado el tiempo Δt , habrán colisionado con el coloide; y $\phi(v)$ es la distribución de velocidades de Maxwell que, para un sistema monodimensional, viene dada por

$$\phi(v)dv = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (3.3)$$

y se define como el número medio de partículas con velocidad v por unidad de longitud, siendo k la constante de Boltzmann y n y T la densidad lineal de partículas y la temperatura del baño térmico, respectivamente. Así, para obtener el número total de partículas que colisionan debemos integrar las funciones $N_0^\pm(v)$ para los correspondientes rangos de velocidades:

$$N_0^+ = \int_0^{+\infty} N_0^+(v)dv = \int_0^{+\infty} |v|\Delta t\phi(v)dv = \frac{n\Delta t}{2} \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$N_0^- = \int_{-\infty}^0 N_0^-(v)dv = \int_{-\infty}^0 |v|\Delta t\phi(v)dv = \int_0^{+\infty} |v|\Delta t\phi(v)dv = \frac{n\Delta t}{2} \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

donde hemos usado la paridad de $|v|$ y $\phi(v)$ para invertir los límites de integración y cambiarlos de signo. Como era de esperar, el número de partículas que colisionan con

el coloide es el mismo por ambos lados. La razón es evidente: para una distribución homogénea e isotrópica como es la distribución de velocidades de Maxwell, si nuestro coloide está en reposo no existe ninguna razón para que sufra más colisiones por un lado que por el otro. El número total de colisiones será, pues:

$$N_0 = N_0^+ + N_0^- = n\Delta t \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} = n\Delta t v_{th} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (3.6)$$

donde $v_{th} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ es la velocidad cuadrática media para un gas de Maxwell-Boltzmann de una dimensión, también conocida como velocidad térmica.

Veamos ahora la cantidad de movimiento media transmitida tras un tiempo Δt . Al igual que antes, estudiaremos por separado la cantidad de movimiento transmitida por la izquierda y por la derecha. De este modo:

$$\Delta P_0^+(v)dv = \Delta P N_0^+(v)dv = 2mv|v|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v > 0, \quad (3.7)$$

$$\Delta P_0^-(v)dv = \Delta P N_0^-(v)dv = 2mv|v|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v < 0 \quad (3.8)$$

donde ΔP viene dado por la ecuación (2.5). La validez de estas expresiones está sujeta a los resultados obtenidos en la sección anterior: podemos suponer que la variación de la cantidad de movimiento tras una de las colisiones no depende de las colisiones que ya ha sufrido el coloide, pudiendo suponer que éste mantiene una velocidad $V \sim 0$, siempre que el tiempo Δt sea lo suficientemente corto. Integrando para todo v :

$$\Delta P_0^+ = \int_0^{+\infty} \Delta P_0^+(v)dv = \int_0^{+\infty} 2mv^2\Delta t\phi(v)dv, \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta P_0^- &= \int_{-\infty}^0 \Delta P_0^-(v)dv = - \int_{-\infty}^0 2mv^2\Delta t\phi(v)dv = \\ &= - \int_0^{+\infty} 2mv^2\Delta t\phi(v)dv = -\Delta P_0^+. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Como era de esperar, la cantidad de movimiento transmitida es la misma pero de sentido opuesto para cada lado. Como consecuencia, la cantidad de movimiento total transmitida a nuestro coloide es:

$$\Delta P_0 = \Delta P_0^+ + \Delta P_0^- = 0. \quad (3.11)$$

La interpretación de este resultado es clara: si nuestra partícula se encuentra en reposo, el baño interactuará con él de igual forma por ambos lados, de manera que, en promedio, se compensará la cantidad de movimiento recibida en un sentido con la recibida en el otro, tendiendo nuestra partícula a permanecer en reposo. Esto no significa que nuestra partícula estará quieta en todo momento, sino que las fluctuaciones que sufra en la velocidad ocurrirán con igual probabilidad en un sentido y en otro, manteniéndose nulo el valor medio de la velocidad, aunque no de su módulo.

3.2. Partícula en movimiento

Afrontamos ahora el caso más general en el que el coloide se encuentra en movimiento. De nuevo queremos calcular el número de partículas que chocan con nuestra partícula,

diferenciando de la misma manera entre las que colisionan por la derecha y por la izquierda. Por simplicidad, supondremos que nuestra partícula se desplaza hacia la derecha, es decir, $V > 0$. La extensión de los resultados al caso $V < 0$ es trivial.

En este caso, no obstante, la definición de $N_V^+(v)$ y $N_V^-(v)$ resulta algo menos intuitiva debido al movimiento del coloide. Esto se soluciona definiéndolos preliminarmente en el sistema de referencia fijo al coloide. De este modo, la forma de $N_V^+(v^*)$ y $N_V^-(v^*)$, donde $v^* = v - V$ es ahora la velocidad de las partículas del baño respecto del coloide, será equivalente a la del caso anterior:

$$N_V^+(v^*)dv^* = |v^*|\Delta t\phi(v^* + V)dv^* \quad \forall v^* > 0, \quad (3.12)$$

$$N_V^-(v^*)dv^* = |v^*|\Delta t\phi(v^* + V)dv^* \quad \forall v^* < 0. \quad (3.13)$$

Como puede observarse en el argumento de la función de distribución $\phi(v^* + V)$, si nos situamos en el sistema de referencia fijo al coloide la distribución de velocidades deja de ser isótropa, existiendo ahora una tendencia a desplazarse preferentemente en el sentido opuesto a V (la distribución de velocidades está ahora centrada en $-V$, siendo éste su valor medio). Volviendo al sistema laboratorio:

$$N_V^+(v)dv = |v - V|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v > V, \quad (3.14)$$

$$N_V^-(v)dv = |v - V|\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v < V. \quad (3.15)$$

Integrando ahora para todo v obtenemos el número total de partículas que colisionan por cada lado:

$$N_V^+ = \int_V^{+\infty} N_V^+(v)dv = \int_V^{+\infty} |v - V|\Delta t\phi(v)dv = \int_V^{+\infty} (v - V)\Delta t\phi(v)dv, \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} N_V^- &= \int_{-\infty}^V N_V^-(v)dv = \int_{-\infty}^V |v - V|\Delta t\phi(v)dv = \int_{-\infty}^0 |v - V|\Delta t\phi(v)dv + \\ &+ \int_0^V |v - V|\Delta t\phi(v)dv = \int_{-\infty}^0 (|v| + V)\Delta t\phi(v)dv + \int_0^V (V - v)\Delta t\phi(v)dv = \\ &= \int_0^{+\infty} (v + V)\Delta t\phi(v)dv + \int_0^V (V - v)\Delta t\phi(v)dv = N_V^+ + 2 \int_0^{+\infty} V\Delta t\phi(v)dv. \end{aligned} \quad (3.17)$$

De este modo, es evidente que si $V > 0$, $N_V^- > N_V^+$, y viceversa, y además se tiene que $N_V^+ < N_0^+$ y $N_V^- > N_0^-$. Es decir, como era de esperar debido a la anisotropía “observada” por el coloide, éste recibe un mayor número de colisiones por el lado hacia el que se desplaza y un número menor por el lado del que se aleja respecto a lo observado por el coloide en reposo. Desde el sistema laboratorio se observa que la partícula, mientras avanza, “arrastra” a las partículas que encuentra en su camino. Por otro lado, desde el sistema fijo al coloide se observa que, a pesar de recibir partículas por ambos lados, existe un flujo neto en el sentido opuesto al de desplazamiento del coloide observado en el sistema laboratorio, algo similar al chorro de partículas que ya introdujimos en la sección anterior.

Obtenemos ahora el número total de partículas que colisionan:

$$\begin{aligned}
N_V &= N_V^+ + N_V^- = \int_V^{+\infty} (v - V)\Delta t\phi(v)dv + \int_0^{+\infty} (v + V)\Delta t\phi(v)dv + \\
&+ \int_0^V (V - v)\Delta t\phi(v)dv = 2 \underbrace{\int_0^{+\infty} v\Delta t\phi(v)dv}_{N_0} + 2 \int_0^V (V - v)\Delta t\phi(v)dv = \quad (3.18) \\
&= N_0 + 2 \int_0^V (V - v)\Delta t\phi(v)dv \geq N_0
\end{aligned}$$

donde la igualdad sólo se cumple en el caso en el que $V \rightarrow 0$. Cabe resaltar que esta cantidad es mayor que la obtenida para $V = 0$. Podría pensarse que, dado que aumentan el número de colisiones por un lado y disminuyen por el otro, la cantidad total de partículas que colisionan puede mantenerse constante. No obstante, esta imagen es fácil de desechar si pensamos en el límite en el que $V \rightarrow \infty$: en este límite, el número de partículas que chocan por el lado del que se aleja nuestro coloide es cero. Sin embargo, para un sistema homogéneo y suficientemente grande, el número de partículas que el coloide “arrastra” por el lado hacia el que avanza no deja de crecer conforme aumentamos su velocidad.

Veamos ahora la variación de la cantidad de movimiento que sufre el coloide tras estas colisiones. De la misma manera, definimos dicha variación distinguiendo entre ambos lados en el sistema fijo al coloide:

$$\Delta P_V^+(v^*)dv^* = \Delta P N_V^+(v^*)dv^* = 2mv^*|v^*|\Delta t\phi(v^* + V)dv^* \quad \forall v^* > 0, \quad (3.19)$$

$$\Delta P_V^-(v^*)dv^* = \Delta P N_V^-(v^*)dv^* = 2mv^*|v^*|\Delta t\phi(v^* + V)dv^* \quad \forall v^* < 0. \quad (3.20)$$

Y, volviendo al sistema laboratorio:

$$\Delta P_V^+(v)dv = 2m(v - V)^2\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v > V, \quad (3.21)$$

$$\Delta P_V^-(v)dv = -2m(v - V)^2\Delta t\phi(v)dv \quad \forall v < V. \quad (3.22)$$

De este modo, integrando para todo valor de v :

$$\Delta P_V^+ = \int_V^{+\infty} \Delta P_V^+(v)dv = 2m\Delta t \int_V^{+\infty} (v - V)^2\phi(v)dv, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned}
\Delta P_V^- &= \int_{-\infty}^V \Delta P_V^-(v)dv = -2m\Delta t \int_{-\infty}^V (v - V)^2\phi(v)dv = \\
&= -2m\Delta t \left[\int_{-\infty}^0 (|v| + V)^2\phi(v)dv + \int_0^V (v - V)^2\phi(v)dv \right] = \quad (3.24) \\
&= -2m\Delta t \left[\int_0^{+\infty} (v + V)^2\phi(v)dv + \int_0^V (v - V)^2\phi(v)dv \right].
\end{aligned}$$

Como era de esperar tras los resultados obtenidos en las ecuaciones (3.16) y (3.17), basta mirar el primer sumando de ΔP_V^- para comprobar que $|\Delta P_V^-| > |\Delta P_V^+|$, es decir, la partícula pierde más velocidad por el lado hacia el que se desplaza que lo que gana por el

lado contrario. En concreto, la variación total de la cantidad de movimiento es:

$$\begin{aligned}
\Delta P_V &= \Delta P_V^+ + \Delta P_V^- = 2m\Delta t \left[\int_V^{+\infty} (v - V)^2 \phi(v) dv - \int_0^{+\infty} (v + V)^2 \phi(v) dv - \right. \\
&\quad \left. - \int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv \right] = -4m\Delta t \left[\int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv + \right. \\
&\quad \left. + 2 \underbrace{\int_0^{+\infty} vV \phi(v) dv}_{\frac{N_0 V}{\Delta t}} \right] = -\frac{8nm\Delta t}{\sqrt{2\pi}} V v_{th} - 4m\Delta t \underbrace{\int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv}_{[\mathbf{A.1}]} = \quad (3.25) \\
&= -\frac{8nm\Delta t v_{th}^2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{V}{v_{th}} + \frac{1}{3!} \left(\frac{V}{v_{th}} \right)^3 \right)
\end{aligned}$$

donde se ha usado la expresión de N_0 dada en la ecuación (3.6) y el valor de la integral $\int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv$ se ha calculado en el apéndice [A.1] haciendo un desarrollo en lo que denominamos como límite subsónico, esto es, para valores de V mucho menores que la velocidad térmica, v_{th} , del baño. La aplicabilidad de esta aproximación está íntimamente relacionada con el límite del coloide masivo. Efectivamente, si suponemos que la temperatura del sistema coloidal es similar a la temperatura del baño térmico, la velocidad térmica del sistema coloidal será $V_{th} = \sqrt{\frac{kT}{M}}$, por lo que el cociente $\frac{V_{th}}{v_{th}} = \sqrt{\frac{m}{M}} \ll 1$ en el límite del coloide masivo. Dado que la velocidad térmica es una medida de la velocidad de las partículas de un sistema, trabajar en el límite subsónico no es, en absoluto, una idea descabellada para un sistema de estas características. En cualquier caso, basta con restringir el tipo de sistemas que estudiamos a aquellos que cumplan esta condición lo que, en la práctica, abarca la gran mayoría de sistemas de interés.

De este modo, hemos obtenido que la partícula coloidal, a medida que avanza, va reduciendo su cantidad de movimiento como resultado de las colisiones con el baño. Este resultado es coherente con el análisis que hicimos en la sección 2.3, donde obtuvimos que un chorro de partículas puede modelarse como una fuerza de fricción. Veamos qué coeficiente de fricción obtenemos a partir de la variación de la cantidad de movimiento (3.25). Quedándonos sólo con el orden más bajo en $\frac{V}{v_{th}}$ tenemos que:

$$\left. \begin{aligned} F &= -bV \\ F &= \frac{\Delta P}{\Delta t} = -\frac{8nmv_{th}}{\sqrt{2\pi}} V \end{aligned} \right\} b = \frac{8nmv_{th}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (3.26)$$

Como vemos, el coeficiente de fricción sólo depende de parámetros del baño de partículas.

Terminamos así este primer análisis del problema a tratar con una imagen mental de lo que está sucediendo a escala individual. Es importante comprender bien el comportamiento del sistema a esta escala y, sobre todo, las consecuencias y límites de las aproximaciones introducidas. Una vez comprendido, nos encontramos en disposición de afrontar el problema a escala del sistema en conjunto de la manera más adecuada.

4. La ecuación integrodiferencial de Boltzmann-Lorentz

Hasta ahora hemos estudiado el comportamiento de partículas coloidales sumergidas en un baño térmico de manera individual. Sin embargo, para un sistema termodinámico

formado por un elevado número de partículas no es posible tratar de describirlo siguiendo individualmente la evolución de cada partícula que lo compone. Se hace, pues, necesario introducir una función que describa el sistema coloidal en conjunto de manera estadística, de manera análoga a la función de distribución del baño térmico. Dicha función estará definida en todo el espacio fásico y, en general, su valor en cada punto dependerá del tiempo. Esto significa que estamos describiendo un sistema fuera del equilibrio, por lo que habrá que deducir las ecuaciones que determinan la forma de la función de distribución basándonos en los factores que pueden hacerla evolucionar. En lo que sigue describiremos cuáles son estos factores y qué relación tienen con la evolución de la función de distribución.

En primer lugar definimos la función de distribución de nuestro sistema de partículas coloidales:

$$f(X, V, t)dXdV \equiv \text{n}^\circ \text{ medio de partículas coloidales en el volumen fásico } dXdV \\ \text{centrado en el punto } (X, V) \text{ del espacio fásico en el instante } t.$$

Nos interesa conocer cómo cambia esta magnitud con el tiempo. Existen dos razones por las que puede cambiar el número de partículas coloidales en un diferencial de volumen fásico: el flujo debido al propio movimiento de las partículas coloidales, que hace variar la posición de las mismas; y las colisiones entre los coloides y las partículas del baño, que modifican la velocidad de los coloides pero no su posición. De este modo, se puede escribir:

$$\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} dXdV = \left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} dXdV + \left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right)_{\text{colisiones}} dXdV. \quad (4.1)$$

A continuación analizamos detalladamente ambos términos y obtenemos una expresión para cada uno de ellos.

4.1. Término de flujo

La evolución del número de partículas en un diferencial de volumen fásico debido al flujo de estas partículas es un tema ampliamente discutido en la literatura introductoria a cualquier curso de Física. No nos detendremos, por tanto, en los detalles de las expresiones que suceden, pudiéndose encontrar más información al respecto en [1] y [2], entre otros.

En general, el término de flujo en el espacio fásico incluye cualquier variación de la posición y la velocidad que no se deba a las colisiones. Sin embargo, en nuestro sistema no existen razones, como podrían ser fuerzas externas, para observar una variación de la velocidad de una partícula sin deberse a una colisión. De este modo, las ecuaciones de movimiento de nuestro sistema debidas al flujo son:

$$\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{flujo}} = \dot{X}_{\text{flujo}} = V, \\ \left. \frac{dV}{dt} \right|_{\text{flujo}} = \dot{V}_{\text{flujo}} = 0. \quad (4.2)$$

Esto implica una ecuación de continuidad de la forma

$$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right)_{\text{flujo}} = -\frac{\partial}{\partial X} \left[f(X, V, t) \dot{X}_{\text{flujo}} \right] - \frac{\partial}{\partial V} \left[f(X, V, t) \dot{V}_{\text{flujo}} \right] = -V \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} \quad (4.3)$$

4.2. Término de colisiones

Las colisiones que vamos a considerar, tal y como se han descrito con anterioridad, ocurren de manera instantánea y local, es decir, la transferencia de energía entre las partículas que colisionan ocurre en un tiempo que podemos considerar nulo y la colisión modifica las velocidades de las partículas pero no sus posiciones. Supondremos que el sistema coloidal se encuentra lo suficientemente diluido en el baño térmico como para no considerar colisiones entre coloides. De este modo, para estudiar la variación del número de partículas coloidales en un diferencial de volumen fásico debemos distinguir entre dos grupos:

$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}\right)_{colisiones}^{[+]}$ $dXdV \equiv$ nº medio de partículas coloidales con posición en el rango $(X, X + dX)$ y velocidad en el rango $(V', V' + dV')$ tal que $V' \neq V$ y que, tras sufrir una colisión con una partícula del baño con velocidad v' en el instante t , terminan con velocidad en el rango $(V, V + dV)$

$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}\right)_{colisiones}^{[-]}$ $dXdV \equiv$ nº medio de partículas coloidales con posición en el rango $(X, X + dX)$ y velocidad en el rango $(V, V + dV)$ que tras sufrir una colisión con una partícula del baño con cualquier velocidad $v \neq 0$ en el instante t , terminan con velocidad en el rango $(V', V' + dV')$ tal que $V' \neq V$.

donde las relaciones entre las velocidades precolisionales y las postcolisionales vienen dadas en las ecuaciones (2.1a) y (2.1b). La forma que tiene cada uno de estos términos se puede deducir con razonamientos análogos a los de la sección 3. El primero de ellos puede expresarse como:

$$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}\right)_{colisiones}^{[+]} dXdV = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(X, V', t) |V' - v'| \phi(v') dv' \right] dXdV' \quad (4.4)$$

donde $f(X, V', t)dXdV'$ es el número de partículas en el volumen fásico $dXdV'$ centrado en (X, V') y $|V' - v'| \phi(v') dv'$ representa la probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula coloidal dada en el punto (X, V') del espacio fásico colisione con una partícula del baño de velocidad en el rango $(v', v' + dv)$ de tal forma que su velocidad postcolisional sea V . Por otro lado, el segundo término puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}\right)_{colisiones}^{[-]} dXdV = \left[f(X, V, t) \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v| \phi(v) dv \right] dXdV \quad (4.5)$$

donde, equivalentemente, $f(X, V, t)dXdV$ es el número de partículas en el volumen fásico $dXdV$ centrado en (X, V) y $|V - v| \phi(v) dv$ representa la probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula coloidal dada en el punto (X, V) del espacio fásico colisione con una partícula del baño de velocidad en el rango $(v, v + dv)$ de tal forma que su velocidad postcolisional sea V' .

Por la propia definición de (4.4) y (4.5), la variación de la cantidad f debido a las colisiones puede obtenerse como la resta de ambas expresiones. De este modo, recordando la invariancia del valor absoluto de la velocidad relativa obtenida en (2.2) y el valor del jacobiano calculado en (2.3), se pueden expresar ambas integrales sobre las mismas variables dv y dV , resultando

$$\left(\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}\right)_{\text{colisiones}} = \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v| [f(X, V', t)\phi(v') - f(X, V, t)\phi(v)] dv \quad (4.6)$$

Por lo tanto, la ecuación (4.1) que nos da la variación de $f(X, V, t)$ con el tiempo queda ahora:

$$\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} = -V \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} + \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v| [f(X, V', t)\phi(v') - f(X, V, t)\phi(v)] dv. \quad (4.7)$$

A esta ecuación se la conoce como la ecuación integrodiferencial de Boltzmann-Lorentz para un sistema de partículas monodimensional descrito por una función de distribución $f(X, V, t)$ inmerso en un baño descrito por la distribución de Maxwell-Boltzmann $\phi(v)$ en ausencia de fuerzas externas. Esta ecuación contiene toda la información sobre la función de distribución $f(X, V, t)$ y su evolución, pero su carácter integrodiferencial dificulta e incluso imposibilita la obtención de soluciones analíticas para la mayoría de los casos. Más adelante afrontaremos este problema, pero antes merece la pena tratar una de las grandes predicciones de este modelo, conocido como el teorema H, y profundizar en la hipótesis que nos lleva a dicho resultado.

5. Teorema H

El teorema H, enunciado por Boltzmann, afirma que para un sistema cuya evolución venga descrita por la ecuación (4.7), existe una función $H(t)$ dada tal que:

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (5.1)$$

La función propuesta para un sistema coloidal sumergido en un baño térmico es:

$$H(t) = \iint \left[f(X, V, t) \ln f(X, V, t) + \frac{\frac{1}{2}MV^2}{kT} f(X, V, t) \right] dXdV \quad (5.2)$$

donde podemos escribir $\frac{\frac{1}{2}MV^2}{kT}$ como:

$$\frac{\frac{1}{2}MV^2}{kT} = \ln \left(n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \right) - \ln \phi_M(V) \quad (5.3)$$

siendo $\phi_M(V)$ la distribución de Maxwell-Boltzmann para un sistema de partículas de masa M , densidad lineal de partículas n_M y temperatura T , es decir:

$$\phi_M(V) = n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} e^{-\frac{MV^2}{2kT}}. \quad (5.4)$$

Veamos, pues, si se verifica la expresión (5.1). La variación de $H(t)$ respecto del tiempo viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} = & \underbrace{\iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln f(X, V, t) + \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right]}_{\text{[A.2]}} dXdV + \\ & + \underbrace{\iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \left(n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \right) - \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \phi_M(V) \right]}_{\text{[A.3]}} dXdV. \end{aligned} \quad (5.5)$$

La expresión de ambas integrales se obtiene en el apéndice [A.2] y [A.3] sustituyendo la expresión de $\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}$ dada en (4.7) y operando. Se obtiene, pues, para la primera integral

$$\text{[A.2]} = \frac{1}{2} \iiint |V - v| [f(V)\phi(v) - f(V')\phi(v')] \ln \frac{f(V')}{f(V)} dXdVdv \quad (5.6)$$

donde, por simplificar la notación, se ha obviado denotar explícitamente la dependencia con X y t de la función de distribución f . Del mismo modo, para la segunda integral

$$\text{[A.3]} = \frac{1}{2} \iiint |V - v| [f(V)\phi(v) - f(V')\phi(v')] \ln \frac{\phi(v')}{\phi(v)} dXdVdv. \quad (5.7)$$

Por lo tanto, la ecuación (5.5) queda ahora:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{2} \iiint |V - v| [f(V)\phi(v) - f(V')\phi(v')] \ln \frac{f(V')\phi(v')}{f(V)\phi(v)} dXdVdv. \quad (5.8)$$

Si analizamos detenidamente el argumento de la integral veremos que:

$$[f(V)\phi(v) - f(V')\phi(v')] \ln \frac{f(V')\phi(v')}{f(V)\phi(v)} \leq 0. \quad (5.9)$$

Ya que al ser f y ϕ , por definición, funciones semidefinidas positivas en todo el espacio fásico, cuando uno de los factores es positivo, el otro es necesariamente negativo, y viceversa. De este modo, es evidente que se verifica:

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (5.10)$$

Es decir, para cualquier sistema cuya evolución esté descrita por (4.7) existe una cantidad $H(t)$, relacionada con la función f que describe nuestro sistema, que disminuye monótonamente. A partir de esto, Boltzmann sugirió que esta cantidad podría estar relacionada con la entropía del sistema ya que, según el *Segundo Principio de la Termodinámica*, ésta debe aumentar monótonamente hasta alcanzar su valor máximo en el equilibrio termodinámico. Por tanto, Boltzmann sugirió la relación:

$$S(t) = -kH(t) + S_0 \quad (5.11)$$

donde S_0 es una constante. De esta manera, se cumple que:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k \frac{dH}{dt} \geq 0 \quad (5.12)$$

de acuerdo con el *Segundo Principio de la Termodinámica*. Es importante entender que esto es cierto para sistemas aislados, por lo que el cambio en $H(t)$ incluye una parte correspondiente al sistema coloidal y otra al baño térmico. Cada una de estas partes se corresponden con el primer y el segundo sumando de la expresión (5.2), respectivamente. De hecho, el segundo término mencionado tiene la forma “energía media del coloide/ kT ”, de manera que $-kH(t)$ se identifica con la cantidad termodinámica “energía libre de Helmholtz del sistema coloidal”, que siempre crece para un sistema en contacto con un baño térmico. Esta relación entre $H(t)$ y la entropía debe entenderse como una *definición* de la entropía para sistemas con las características ya descritas basada en argumentos cinéticos. Esto nos permite establecer satisfactoriamente una relación entre nuestro modelo y la Termodinámica clásica.

Por último, cabe cuestionarse cómo es posible que, dada la reversibilidad de la teoría mecánica subyacente (recordemos que las ecuaciones de Newton son simétricas en la variable temporal), hayamos obtenido un resultado asociado a la irreversibilidad de los procesos termodinámicos. La razón se encuentra en lo que se conoce como *hipótesis del caos molecular*. La suposición más importante de dicha hipótesis, ya que comprende varias asunciones, es la que corresponde a la “pérdida” de información por parte del baño térmico. Según esto, las colisiones de los coloides ocurren siempre con partículas del baño que no han interactuado previamente con el sistema coloidal, ni directa ni indirectamente (por colisiones con partículas del baño que sí hayan interactuado previamente). De esta forma, dichas partículas no contendrían información acerca del sistema coloidal antes de la colisión, y tras la misma se alejarían sin volver a afectarlo. Aunque no se ha mencionado explícitamente, dicha suposición ha sido incluida al describir el baño térmico mediante una función de distribución $\phi(v)$ que no depende en absoluto de la existencia del sistema coloidal.

La justificación de esta hipótesis no es en absoluto sencilla, así como tampoco lo es establecer sus límites de aplicabilidad. Puede argumentarse que, para un sistema muy diluido, la probabilidad de que una partícula del baño interactúe repetidamente con el sistema coloidal es pequeña, siendo más probable que éste interactúe con partículas “limpias” de información acerca del mismo. No obstante, desde un punto de vista práctico podemos limitarnos a asumir dicha hipótesis y comprobar si las expresiones obtenidas describen satisfactoriamente los resultados experimentales. Una discusión más detallada sobre la hipótesis del caos molecular y el teorema H puede encontrarse en [3].

6. Ecuación de Fokker-Planck

Como ya vimos, el carácter integrodiferencial de la ecuación (4.7) impide en la mayoría de los casos encontrar una solución analítica para la función de distribución f . La experiencia en el estudio de la evolución de sistemas físicos nos dice que es más conveniente trabajar con una ecuación diferencial lineal. Nuestro objetivo en esta sección será, por tanto, transformar la ecuación integrodiferencial de Boltzmann-Lorentz en una ecuación de estas características y establecer una conexión con los argumentos más sencillos empleados en la sección 3 para deducir la fuerza de fricción.

Para ello haremos uso de la aproximación del coloide masivo que introdujimos en el apartado 2.2. Como ya vimos en la ecuación (2.5), en dicha aproximación la variación

de la velocidad tras una colisión es muy pequeña, es decir, $V' \sim V$. De este modo, para cualquier función g que dependa de la velocidad de nuestro sistema podemos efectuar un desarrollo en serie de Taylor para aproximar $g(V')$ en un entorno de $g(V)$.

Desde un punto de vista práctico, nuestro interés está en encontrar expresiones que describan fielmente lo que podemos observar en el laboratorio, esto es, los valores medios de las propiedades del sistema. Sea $g(X, V, t)$ una propiedad cualquiera del sistema coloidal cuyo valor depende del punto del espacio fásico en el que nos encontremos, por ejemplo la energía cinética o la cantidad de movimiento. Su valor medio viene descrito como

$$\langle g(X, V, t) \rangle = \iint g(X, V, t) f(X, V, t) dX dV. \quad (6.1)$$

De este modo, la variación respecto del tiempo de esta magnitud viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\langle g(X, V, t) \rangle}{dt} &= \iint f(X, V, t) \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial t} dX dV + \\ &+ \iint g(X, V, t) \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} dX dV = \left\langle \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial t} \right\rangle - \\ &- \iint g(X, V, t) V \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} dX dV + \iint g(X, V, t) J[f(X, V, t)] dX dV \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde hemos vuelto a usar la expresión (4.7) y hemos introducido el funcional $J[f(X, V, t)]$ para representar la expresión

$$J[f(X, V, t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v| [f(X, V', t) \phi(v') - f(X, V, t) \phi(v)] dv. \quad (6.3)$$

De este modo, podemos establecer una cierta correspondencia entre cada sumando de la ecuación (6.2) proveniente de $\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t}$ y cada término de la ecuación (4.7). En concreto, podemos escribir a su vez el último sumando de la ecuación (6.2) como un funcional de $g(X, V, t)$

$$\hat{J}[g(X, V, t)] = \iint g(X, V, t) J[f(X, V, t)] dX dV \quad (6.4)$$

quedando clara la correspondencia entre los funcionales $\hat{J}[g(X, V, t)]$ y $J[f(X, V, t)]$. La expresión completa de este funcional será

$$\begin{aligned} \hat{J}[g(X, V, t)] &= \iiint g(X, V, t) |V - v| f(X, V', t) \phi(v') dX dV dv - \\ &- \iiint g(X, V, t) |V - v| f(X, V, t) \phi(v) dX dV dv. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Usando ahora argumentos similares a los usados en el apéndice para obtener las ecuaciones (5.6) y (5.7), podemos intercambiar las velocidades precolisionales y postcolisionales de la primera integral. Así, obtenemos que

$$\hat{J}[g(X, V, t)] = \iiint |V - v| f(X, V, t) \phi(v) [g(X, V', t) - g(X, V, t)] dX dV dv. \quad (6.6)$$

Es este el momento adecuado para introducir la aproximación ya comentada. De este modo, usando el desarrollo:

$$g(X, V', t) = g(X, V, t) + \frac{(V' - V)}{1!} \frac{\partial g(X, V', t)}{\partial V'} \Big|_{V'=V} + \frac{(V' - V)^2}{2!} \frac{\partial^2 g(X, V', t)}{\partial V'^2} \Big|_{V'=V} + \dots$$

en la ecuación (6.6) y quedándonos hasta el segundo orden en $(V' - V)$ resulta:

$$\begin{aligned} \hat{J}[g(X, V, t)] &= \iiint |V - v| f(X, V, t) \phi(v) (V' - V) \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} dX dV dv + \\ &+ \iiint |V - v| f(X, V, t) \phi(v) \frac{(V' - V)^2}{2} \frac{\partial^2 g(X, V, t)}{\partial V^2} dX dV dv \end{aligned} \quad (6.7)$$

donde hemos usado que $\left. \frac{\partial g(X, V', t)}{\partial V'} \right|_{V'=V} = \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V}$ y $\left. \frac{\partial^2 g(X, V', t)}{\partial V'^2} \right|_{V'=V} = \frac{\partial^2 g(X, V, t)}{\partial V^2}$. Esta ecuación puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \hat{J}[g(X, V, t)] &= \iint f(X, V, t) \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} dX dV \underbrace{\int |V - v| (V' - V) \phi(v) dv}_{\alpha(V)} + \\ &+ \iint f(X, V, t) \frac{\partial^2 g(X, V, t)}{\partial V^2} dX dV \underbrace{\int |V - v| \frac{(V' - V)^2}{2} \phi(v) dv}_{\beta(V)} \end{aligned} \quad (6.8)$$

donde las integrales $\alpha(V)$ y $\beta(V)$ se resuelven en el apéndice [A.4] y [A.5] utilizando nuevamente la aproximación subsónica ($V \ll v_{th}$), obteniendo:

$$\alpha(V) = -\frac{8nv_{th}}{\sqrt{2\pi}} \frac{m}{M} V = -aV, \quad (6.9a)$$

$$\beta(V) = \frac{8nv_{th}^3}{\sqrt{2\pi}} \frac{m^2}{M^2} = D \quad (6.9b)$$

siendo $a = \frac{8nv_{th}}{\sqrt{2\pi}} \frac{m}{M}$. Por lo tanto, tenemos que

$$\begin{aligned} \hat{J}[g(X, V, t)] &= -a \int dX \underbrace{\int f(X, V, t) V \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} dV}_{(1)} + \\ &+ D \int dX \underbrace{\int f(X, V, t) \frac{\partial^2 g(X, V, t)}{\partial V^2} dV}_{(2)}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Aplicamos ahora el método de integración por partes en la variable V a ambas integrales. Para la primera integral:

$$\begin{aligned} (1) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(X, V, t) V \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} dV = [f(X, V, t) V g(X, V, t)]_{V=-\infty}^{V=+\infty} - \\ &- \int_{-\infty}^{+\infty} g(X, V, t) \frac{\partial (V f(X, V, t))}{\partial V} dV. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Y para la segunda, aplicando dos veces la integración por partes:

$$\begin{aligned} (2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(X, V, t) \frac{\partial^2 g(X, V, t)}{\partial V^2} dV = \left[f(X, V, t) \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} \right]_{V=-\infty}^{V=+\infty} - \\ &- \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} \frac{\partial (f(X, V, t))}{\partial V} dV = \left[f(X, V, t) \frac{\partial g(X, V, t)}{\partial V} \right]_{V=-\infty}^{V=+\infty} - \\ &- \left[g(X, V, t) \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial V} \right]_{V=-\infty}^{V=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} g(X, V, t) \frac{\partial^2 f(X, V, t)}{\partial V^2} dV. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Por último, si asumimos que tanto la función $f(X, V, t)$ como sus derivadas se anularán lo suficientemente rápido para velocidades altas, esto es, es muy improbable que un coluido adquiera velocidades demasiado grandes, por lo que los términos evaluados en $V = +\infty$ y $V = -\infty$ se anularán. De este modo, volviendo a la expresión de $\hat{J}[g(X, V, t)]$:

$$\hat{J}[g(X, V, t)] = \iint g(X, V, t) \underbrace{\left[a \frac{\partial}{\partial V} [V f(X, V, t)] + D \frac{\partial^2 f(X, V, t)}{\partial V^2} \right]}_{J_{ap}[f(X, V, t)]} dXdV \quad (6.13)$$

donde hemos introducido un nuevo funcional $J_{ap}[f(X, V, t)]$. Si comparamos esta expresión con la obtenida en (6.4) vemos que existe una fuerte relación entre $J_{ap}[f(X, V, t)]$ y $J[f(X, V, t)]$. Estas funciones no son necesariamente iguales punto a punto pero, dentro del límite de aplicabilidad de las aproximaciones tomadas, son equivalentes en distribución. Dado que nuestro interés se centra en los valores medios de las propiedades del sistema, esta equivalencia es suficiente para obtener resultados que se ajusten a lo obtenido experimentalmente. De este modo, podemos aproximar el funcional original $J[f(X, V, t)]$ por este nuevo funcional $J_{ap}[f(X, V, t)]$ no solo en la ecuación de la variación del valor medio de $g(X, V, t)$, sino también en la propia ecuación de evolución de $f(X, V, t)$ dada en (4.7). Por lo tanto, tenemos que:

$$\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} = -V \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} + a \frac{\partial}{\partial V} [V f(X, V, t)] + D \frac{\partial^2 f(X, V, t)}{\partial V^2}. \quad (6.14)$$

Esta ecuación, a la cual se la denomina ecuación de Fokker-Planck, describe la evolución de nuestro sistema coloidal de forma tal que nos proporciona una descripción satisfactoria de las propiedades del sistema en valor medio. Además, cada uno de los términos que la forman nos da información acerca de los factores que influyen en la evolución de nuestro sistema. A continuación analizamos qué fenómeno físico se encuentra detrás de cada término.

Para comprender el significado de los dos primeros términos de la parte derecha de la ecuación nos olvidaremos por el momento del término que acompaña a la constante D . De este modo, nos encontramos antes una ecuación diferencial con derivadas parciales de primer orden en X y V . Un primer análisis mediante el método de las características nos muestra que las trayectorias características de las variables X y V vienen dadas por:

$$\dot{X} = V, \quad (6.15a)$$

$$\dot{V} = -aV. \quad (6.15b)$$

El fenómeno tras la primera ecuación es evidente: el propio movimiento o *flujo* de las partículas coloidales. Esto no es en absoluto sorprendente ya que este término fue incluido precisamente como un término asociado al flujo del sistema coloidal. Con respecto a la segunda ecuación, claramente corresponde a un fenómeno de *fricción* donde la constante a está íntimamente relacionada con el coeficiente de fricción. En concreto, para una fuerza de fricción F puede escribirse:

$$\left. \begin{array}{l} F = -bV \\ F = M\dot{V} = -MaV \end{array} \right\} b = aM = \frac{8nmv_{th}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (6.16)$$

Este resultado coincide completamente con el obtenido en (3.26). Por lo tanto, nuestro modelo describe satisfactoriamente el fenómeno de frenado que experimentan las partículas coloidales en un baño térmico.

Volvemos ahora a tener en cuenta el último término de la ecuación (6.14). Este término se incluye como una primera corrección al fenómeno de fricción dentro de la aproximación que hemos aplicado y describe el fenómeno de difusión del sistema coloidal. El fenómeno de difusión describe la tendencia del sistema coloidal a desplazarse en favor del gradiente de concentración, uniformizándola. Este fenómeno se caracteriza también por un coeficiente, el *coeficiente de difusión*, que identificamos con la constante D y cuyo valor obtuvimos en (6.9b).

La ecuación (6.14) se puede resolver de manera analítica aplicando el método de las transformadas de Fourier. No obstante, el método resolutivo es largo y tedioso, y las dependencias de la solución respecto de los coeficientes de fricción y difusión son intrincadas y especialmente difíciles de analizar para el caso general. Por otro lado, es interesante comprobar que la solución estacionaria (esto es, independiente del tiempo) de la ecuación de Fokker-Planck es la distribución de Maxwell-Boltzmann $\phi_M(V)$ para el sistema coloidal. Esto, unido al teorema H, indica que el sistema coloidal tiende a un estado de equilibrio térmico con el baño de partículas.

7. Resumen y conclusiones

Concluido nuestro análisis sobre la evolución del sistema, es conveniente hacer un breve repaso del método seguido y de los resultados obtenidos con una nueva perspectiva.

En primer lugar planteamos un seguimiento de un sólo coloide en interacción con el baño. Observamos como, en el límite del coloide masivo, una sucesión de colisiones podía modelarse como una fuerza de fricción. Posteriormente generalizamos dicho resultado para una sucesión de colisiones con partículas descritas por la distribución de Maxwell-Boltzmann, obteniendo un coeficiente de fricción que sólo dependía de los parámetros del baño térmico.

Seguidamente planteamos la descripción de la evolución del sistema de coloides en conjunto en términos del flujo y las colisiones. Esto nos llevó a la ecuación integrodiferencial de Boltzmann-Lorentz. A partir de dicho resultado demostramos el teorema H, el cual introducía una nueva definición de la entropía. De este modo, obtuvimos un resultado asociado a procesos irreversibles a partir de argumentos reversibles. Identificamos la hipótesis del caos molecular como la responsable de este salto de reversibilidad a irreversibilidad.

Por último, enfocándonos en obtener una descripción adecuada de los valores medios de las propiedades del sistema obtuvimos, para el límite del coloide masivo, la ecuación diferencial de Fokker-Planck. En un análisis de dicha ecuación identificamos un término asociado al flujo, otro al fenómeno de fricción y un último término asociado al fenómeno de difusión, obteniendo además los coeficientes característicos de estos dos últimos términos. Finalmente, comprobamos que la distribución de Maxwell-Boltzmann para el sistema coloidal era solución de la ecuación de Fokker-Planck en el caso estacionario.

Todo este proceso nos ha aportado una visión general e intuitiva del comportamiento de un sistema coloidal en el seno de un baño térmico, permitiéndonos expresar su evolución en términos de fenómenos que nos son familiares como la fricción o la difusión. Además, hemos podido comprender en qué momento y debido a qué hipótesis surge la irreversibi-

lidad del sistema. Hemos cumplido, por tanto, con los objetivos propuestos inicialmente de manera satisfactoria.

A. Apéndice

[A.1]

$$\begin{aligned} \int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv &= \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \int_0^V \frac{(v - V)^2}{v_{th}} e^{-\frac{v^2}{2v_{th}^2}} dv = \\ &= \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \underbrace{\int_0^{\frac{V}{v_{th}}} \left(x - \frac{V}{v_{th}}\right)^2 v_{th}^2 e^{-\frac{x^2}{2}} dx}_{I\left(\frac{V}{v_{th}}\right)} = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} I\left(\frac{V}{v_{th}}\right) \end{aligned}$$

donde se ha hecho el cambio de variable $x = \frac{v}{v_{th}}$. Desarrollamos ahora la integral $I\left(\frac{V}{v_{th}}\right)$ en el límite subsónico $\left(\frac{V}{v_{th}} \ll 1\right)$:

$$I\left(\frac{V}{v_{th}}\right) = I(0) + \frac{V}{v_{th}} \frac{dI(y)}{dy} \Big|_{y=0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{V}{v_{th}}\right)^2 \frac{d^2 I(y)}{dy^2} \Big|_{y=0} + \frac{1}{3!} \left(\frac{V}{v_{th}}\right)^3 \frac{d^3 I(y)}{dy^3} \Big|_{y=0} + \dots$$

Calculamos las derivadas de la integral usando la fórmula de Leibniz y quedándonos hasta el tercer orden que, como veremos, es el primero no nulo:

$$\begin{aligned} \frac{dI(y)}{dy} &= (y - y)^2 v_{th}^2 e^{-\frac{y^2}{2}} - \int_0^y 2(x - y) v_{th}^2 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = -2v_{th}^2 \int_0^y (x - y) e^{-\frac{x^2}{2}} dx, \\ \frac{d^2 I(y)}{dy^2} &= -2v_{th}^2 \left[(y - y) e^{-\frac{y^2}{2}} - \int_0^y e^{-\frac{x^2}{2}} dx \right] = 2v_{th}^2 \int_0^y e^{-\frac{x^2}{2}} dx, \\ \frac{d^3 I(y)}{dy^3} &= 2v_{th}^2 e^{-\frac{y^2}{2}} \end{aligned}$$

y, evaluando en $y = 0$:

$$\begin{aligned} I(0) &= \int_0^0 x^2 v_{th}^2 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 0, \\ \frac{dI(y)}{dy} \Big|_{y=0} &= -2v_{th}^2 \int_0^0 x e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 0, \\ \frac{d^2 I(y)}{dy^2} \Big|_{y=0} &= 2v_{th}^2 \int_0^0 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 0, \\ \frac{d^3 I(y)}{dy^3} \Big|_{y=0} &= 2v_{th}^2 e^{-\frac{y^2}{2}} = 2v_{th}^2. \end{aligned}$$

Por lo que:

$$I\left(\frac{V}{v_{th}}\right) = \frac{2v_{th}^2}{3!} \left(\frac{V}{v_{th}}\right)^3 + o\left(\frac{V}{v_{th}}\right)^4.$$

Por lo tanto, volviendo a la integral inicial:

$$\int_0^V (v - V)^2 \phi(v) dv = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \frac{2v_{th}^2}{3!} \left(\frac{V}{v_{th}}\right)^3$$

[A.2]

$$\begin{aligned}
& \iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln f(X, V, t) + \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right] dX dV = \\
& = - \underbrace{\int \int V \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} [1 + \ln f(X, V, t)] dX dV}_A + \\
& + \underbrace{\int \int |V - v| [f(X, V', t)\phi(v') - f(X, V, t)\phi(v)] dV dv dX}_B + \\
& + \underbrace{\int \int \ln f(X, V, t) |V - v| [f(X, V', t)\phi(v') - f(X, V, t)\phi(v)] dV dv dX}_C
\end{aligned}$$

donde se ha usado la expresión (4.7). Empezamos calculando la integral A aplicando la integración por partes en la variable X al término del logaritmo:

$$\begin{aligned}
A &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} [1 + \ln f(X, V, t)] dX = [f(X, V, t) \ln f(X, V, t)]_{X=-\infty}^{X=+\infty} - \\
& - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{f(X, V, t)}{f(X, V, t)} \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} - \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} \right] dX = 0
\end{aligned}$$

donde asumimos que $f(X, V, t)$ se anula en los extremos $X = +\infty$ y $X = -\infty$ lo suficientemente rápido. Para la integral B :

$$\begin{aligned}
B &= \iint |V - v| [f(V')\phi(v') - f(V)\phi(v)] dV dv = \\
& = \iint |V - v| f(V')\phi(v') dV dv - \iint |V - v| f(V)\phi(v) dV dv
\end{aligned}$$

donde hemos simplificado la notación obviando denotar explícitamente la dependencia con X y t de la función de distribución f . Cambiamos ahora, para la primera integral, las variables de integración de las velocidades precolisionales, $\{V, v\}$, a las postcolisionales, $\{V', v'\}$. Puede comprobarse que el jacobiano de esta transformación es igual a la unidad, por lo que:

$$B = \iint |V' - v'| f(V')\phi(v') dV' dv' - \iint |V - v| f(V)\phi(v) dV dv$$

donde se ha usado también la invariancia del valor absoluto de la velocidad relativa. Es ya evidente que basta con renombrar las variables de integración para obtener que $B = 0$. Calculamos, por último, la integral C :

$$\begin{aligned}
C &= \iint \ln f(V) |V - v| [f(V')\phi(v') - f(V)\phi(v)] dV dv = \\
& = \iint \ln f(V) |V - v| f(V')\phi(v') dV dv - \iint \ln f(V) |V - v| f(V)\phi(v) dV dv
\end{aligned}$$

donde usamos nuevamente la notación simplificada de f . Aplicamos ahora a la primera integral el mismo cambio entre variables precolisionales y postcolisionales que hicimos en el cálculo de B , el cual incluye un cambio en las variables de integración y

el posterior renombramiento $V \leftrightarrow V'$ y $v \leftrightarrow v'$. Estas transformaciones son posibles gracias a la relación biunívoca entre dichas variables. De este modo queda:

$$\begin{aligned} C &= \iint \ln f(V') |V - v| f(V) \phi(v) dV dv - \iint \ln f(V) |V - v| f(V) \phi(v) dV dv = \\ &= \iint |V - v| f(V) \phi(v) \ln \frac{f(V')}{f(V)} dV dv \end{aligned}$$

siendo este el valor de C . No obstante, si aplicamos de nuevo el cambio de variables y el posterior renombramiento, obtenemos que:

$$\begin{aligned} C &= \iint |V - v| f(V') \phi(v') \ln \frac{f(V)}{f(V')} dV dv = \\ &= - \iint |V - v| f(V') \phi(v') \ln \frac{f(V')}{f(V)} dV dv \end{aligned}$$

siendo esta la misma cantidad C expresada de forma ligeramente diferente. Tenemos, pues, dos formas diferentes pero equivalentes de expresar C . Sumando ambas y dividiendo entre dos:

$$C = \frac{1}{2} \iint |V - v| [f(V) \phi(v) - f(V') \phi(v')] \ln \frac{f(V')}{f(V)} dV dv.$$

Por lo tanto, el valor de la integral que queríamos calcular es:

$$\begin{aligned} &\iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln f(X, V, t) + \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \right] dX dV = \\ &= \frac{1}{2} \iint \iint |V - v| [f(V) \phi(v) - f(V') \phi(v')] \ln \frac{f(V')}{f(V)} dX dV dv. \end{aligned}$$

[A.3]

$$\begin{aligned} &\iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \left(n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \right) - \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \phi_M(V) \right] dX dV = \\ &= \ln \left(n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \right) \underbrace{\frac{d}{dt} \iint f(X, V, t) dX dV}_D + \int V \ln \phi_M(V) \underbrace{\int \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} dX}_{E} dV - \\ &- \underbrace{\int \iint \ln(\phi_M(V)) |V - v| [f(X, V', t) \phi(v') - f(X, V, t) \phi(v)] dV dv}_{F} dX. \end{aligned}$$

Empezamos calculando la integral D :

$$D = \frac{d}{dt} \iint f(X, V, t) dX dV = \frac{dN_M}{dt} = 0$$

donde se ha usado la condición de normalización de f , esto es, que la integral de la misma en todo el espacio fásico es igual al número de coloides, N_M , que componen el

sistema coloidal. Este número es, evidentemente, constante, por lo que su derivada temporal es necesariamente cero. Para la integral E , integrando por partes:

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial X} dX = [f(X, V, t)]_{X=-\infty}^{X=+\infty} = 0$$

donde nuevamente asumimos que $f(X, V, t)$ se anula en los extremos $X = +\infty$ y $X = -\infty$ lo suficientemente rápido. Por último, para la integral F tenemos que, retomando la notación simplificada introducida anteriormente:

$$\begin{aligned} F &= \iint \ln \phi_M(V) |V - v| [f(V')\phi(v') - f(V)\phi(v)] dV dv \\ &= \iint \ln \phi_M(V) |V - v| f(V')\phi(v') dV dv - \iint \ln \phi_M(V) |V - v| f(V)\phi(v) dV dv = \\ &= \iint \ln \phi_M(V') |V - v| f(V)\phi(v) dV dv - \iint \ln \phi_M(V) |V - v| f(V)\phi(v) dV dv = \\ &= \iint |V - v| f(V)\phi(v) \ln \frac{\phi_M(V')}{\phi_M(V)} dV dv \end{aligned}$$

donde se ha usado un procedimiento similar al seguido al calcular la integral C de [A.2], aplicando un cambio de variables entre velocidades precolisionales y post-colisionales y renombrando posteriormente. Si centramos ahora la atención en el argumento del logaritmo, usando las expresiones (3.3) y (5.4) y la conservación de la energía podemos ver que:

$$\frac{\phi_M(V')}{\phi_M(V)} = e^{\frac{MV'^2 - MV^2}{2kT}} = e^{\frac{mv^2 - mv'^2}{2kT}} = \frac{\phi(v)}{\phi(v')}.$$

De este modo, tenemos que el valor de F es:

$$F = \iint |V - v| f(V)\phi(v) \ln \frac{\phi(v)}{\phi(v')} dV dv.$$

No obstante, ya hemos visto que podemos reescribir esto de la siguiente forma:

$$F = \iint |V - v| f(V')\phi(v') \ln \frac{\phi(v')}{\phi(v)} dV dv.$$

Por lo que podemos expresar F como la suma de ambas expresiones dividida entre dos:

$$F = \frac{1}{2} \iint |V - v| [f(V')\phi(v') - f(V)\phi(v)] \ln \frac{\phi(v')}{\phi(v)} dV dv.$$

Por lo tanto, el valor de la integral que queríamos calcular es:

$$\begin{aligned} &\iint \left[\frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \left(n_M \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \right) - \frac{\partial f(X, V, t)}{\partial t} \ln \phi_M(V) \right] dX dV = \\ &= \frac{1}{2} \iint \iint |V - v| [f(V)\phi(v) - f(V')\phi(v')] \ln \frac{\phi(v')}{\phi(v)} dX dV dv. \end{aligned}$$

[A.4]

$$\begin{aligned}
\alpha(V) &= \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v|(V' - V)\phi(v)dv = \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v|\frac{2m}{M}(v - V)\phi(v)dv = \\
&= \frac{2m}{M} \left[\int_{-\infty}^0 (V - v)(v - V)\phi(v)dv + \int_0^V (V - v)(v - V)\phi(v)dv + \right. \\
&\quad \left. + \int_V^{+\infty} (v - V)(v - V)\phi(v)dv \right] = \frac{2m}{M} \left[- \int_0^{+\infty} (v + V)^2\phi(v)dv - \right. \\
&\quad \left. - \int_0^V (v - V)^2\phi(v)dv + \int_V^{+\infty} (v - V)^2\phi(v)dv \right] = \\
&= -\frac{4m}{M} \left[\int_0^V (v - V)^2\phi(v)dv + 2 \int_0^{+\infty} vV\phi(v)dv \right].
\end{aligned}$$

Pero el valor de estas integrales ya se calculó en (3.25). De este modo, quedándonos en el orden más bajo de $\frac{V}{v_{th}}$ tenemos que:

$$\alpha(V) = -\frac{8nv_{th}}{\sqrt{2\pi}} \frac{m}{M} V.$$

[A.5]

$$\begin{aligned}
\beta(V) &= \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v|\frac{(V' - V)^2}{2}\phi(v)dv = \frac{2m^2}{M^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |V - v|(v - V)^2\phi(v)dv = \\
&= \frac{2m^2}{M^2} \left[\int_{-\infty}^0 (V - v)(v - V)^2\phi(v)dv + \int_0^V (V - v)(v - V)^2\phi(v)dv + \right. \\
&\quad \left. + \int_V^{+\infty} (v - V)(v - V)^2\phi(v)dv \right] = \frac{2m^2}{M^2} \left[\int_0^{+\infty} (v + V)^3\phi(v)dv + \right. \\
&\quad \left. - \int_0^V (v - V)^3\phi(v)dv + \int_V^{+\infty} (v - V)^3\phi(v)dv \right] = \frac{4m^2}{M^2} \underbrace{\left[\int_0^{+\infty} v^3\phi(v)dv \right]}_G \\
&\quad + 3 \underbrace{\int_0^{+\infty} vV^2\phi(v)dv}_H - \underbrace{\int_0^V (v - V)^3\phi(v)dv}_I.
\end{aligned}$$

Habría que calcular ahora estas tres integrales. Sin embargo, un rápido análisis nos muestra que la integral G es de orden cero en $\frac{V}{v_{th}}$, mientras que las integrales H e I son de orden superior. Esto puede verse para la integral H que aparece la velocidad V que, al ser independiente de la variable de integración v , no desaparecerá tras resolver la integral; y para la integral I observando que se trata de un caso similar al resuelto en el apéndice [A.1]. Por lo tanto, podemos prescindir de calcular estas últimas, despreciándolas frente al valor de G . De este modo, para la integral G :

$$\begin{aligned}
G &= \int_0^{+\infty} v^3\phi(v)dv = \int_0^{+\infty} v^3 \frac{n}{v_{th}\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{v^2}{2v_{th}^2}} dv = \\
&= \frac{nv_{th}^3}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \frac{2nv_{th}^3}{\sqrt{2\pi}}.
\end{aligned}$$

Por lo que:

$$\beta(V) = \frac{8nv_{th}^3}{\sqrt{2\pi}} \frac{m^2}{M^2}$$

que, como vemos, no depende de V en el orden más bajo (orden cero) en $\frac{V}{v_{th}}$.

Referencias

- [1] A. CRESPO MARTÍNEZ, *Mecánica de fluidos*, 1ª edición, Thomson, España, 2008.
- [2] D.J. ACHESON, *Elementary Fluid Dynamics*, 1ª edición, Clarendon Press, Gran Bretaña, 2000.
- [3] J. DE LA RUBIA PACHECO Y J.J. BREY ABALO, *Introducción a la Mecánica Estadística*, 1ª edición, Ediciones del Castillo, Madrid, 1978.
- [4] C.W. GARDINER, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, 2ª edición, Springer-Verlag, Berlín, 1985.
- [5] N.G. VAN KAMPEN, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, 2ª edición, Elsevier Science, Ámsterdam, 1992.