

TRABAJO FIN DE GRADO EN FÍSICA

“De la ecuación de Boltzmann a Navier-Stokes”

Alumna: María José Gómez Calero



Tutores:

Antonio Prados Montaña

Carlos A. Plata Ramos

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Curso académico 2017-2018

Índice general

1. Resumen, objetivos y metodología	2
1.1. Resumen	2
1.2. Objetivos y metodología	2
2. Introducción	4
2.1. Teoría cinética: La ecuación de Boltzmann	4
2.2. Mecánica de fluidos: Ecuaciones de Navier-Stokes	5
3. Teoría cinética	7
3.1. Función de distribución de una partícula. Evolución libre	7
3.2. Colisiones binarias elásticas	10
3.3. Sección eficaz	13
3.3.1. Propiedades de la sección eficaz	16
3.4. Deducción de la ecuación de Boltzmann	19
3.5. Tendencia al equilibrio: Teorema H	22
3.5.1. Demostración del teorema H	22
3.5.2. Consecuencias del teorema H	24
3.5.2.1. Caracterización del estado de equilibrio	24
3.5.2.2. Definición de entropía según Boltzmann	26
3.6. Comparación con Navier-Stokes: Obtención de las ecuaciones de balance	27
4. Conclusiones	31
A. Deducción de $\frac{dH}{dt}$ para el término de colisión	33
B. Integral de la ecuación de Boltzmann para los invariantes de colisión	35

Capítulo 1

Resumen, objetivos y metodología

1.1. Resumen

En este trabajo estudiamos ciertos resultados básicos de la teoría cinética de los gases. En particular, deducimos la ecuación de Boltzmann para la función de distribución de velocidades de un gas diluido. Consideramos que las colisiones son binarias y, además, que las interacciones son de corto alcance. La hipótesis fundamental para obtener la ecuación de Boltzmann es la de caos molecular (Stosszahlansatz), que afirma que las velocidades de las partículas antes de la colisión no están correlacionadas. Partiendo de la ecuación de Boltzmann, demostramos el teorema H mediante la construcción de una función de Lyapunov adecuada. Esta función de Lyapunov H nos asegura que el gas tiende monótonamente al estado de equilibrio, descrito por la distribución de Maxwell-Boltzmann, independientemente de su preparación inicial. Finalmente, obtenemos las ecuaciones de Navier-Stokes tomando momentos en la ecuación de Boltzmann para los denominados “invariantes de colisión”, la masa, la cantidad de movimiento y la energía cinética; esto es, para las magnitudes físicas que se conservan en una colisión binaria elástica.

1.2. Objetivos y metodología

Los objetivos fundamentales de este trabajo son varios. En primer lugar, comprender cómo puede deducirse la ecuación de Boltzmann con razonamientos de tipo heurístico, “contando” las partículas que entran y salen de un elemento de volumen fásico debido a las colisiones. En segundo lugar, comprender la importancia del teorema H, que permite extender el concepto termodinámico de entropía a estados de no equilibrio. Además, el teorema H fundamenta de modo riguroso la irreversibilidad en la tendencia hacia el equilibrio, a pesar de que la reversibilidad de la dinámica microscópica es un elemento esencial en la deducción de la

ecuación de Boltzmann. Finalmente, queremos entender cómo aparecen las ecuaciones de balance hidrodinámicas a partir de la descripción cinética, fundamentando de esta manera las ecuaciones de Navier-Stokes desde una perspectiva microscópica.

Tras una breve introducción de algunas ideas fundamentales, presentamos las ecuaciones de Navier-Stokes desde una perspectiva macroscópica. A continuación pasamos a deducir la ecuación de Boltzmann, que es el núcleo de nuestro trabajo. Primero, consideramos la variación de la función de distribución debida al flujo libre, sin interacciones entre las partículas. Después, pasamos a analizar la variación debida a las colisiones. Para ello, comenzamos revisando el concepto de sección eficaz, así como ciertas propiedades de la misma (invariancias ante inversión temporal y espacial, principalmente). Este estudio nos provee de todos los elementos necesarios para deducir la ecuación de Boltzmann a continuación. Nuestro siguiente paso es la introducción de una función (más rigurosamente, un funcional) de Lyapunov para la ecuación de Boltzmann, esto es, el teorema H. Este resultado crucial nos permite demostrar la tendencia monótona del gas diluido hacia el estado de equilibrio, descrito por la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. En esta demostración desempeñan un papel fundamental los “invariantes de colisión”: masa, cantidad de movimiento y energía cinética. Finalmente, deducimos las ecuaciones de Navier-Stokes a partir de la ecuación de Boltzmann. Tomando momentos en ella, específicamente los correspondientes a los invariantes de colisión, se obtienen las ecuaciones de balance para la densidad de masa, densidad de cantidad de movimiento y densidad de energía interna. Además, deducimos como un resultado adicional las expresiones microscópicas para el tensor de presiones y el flujo de calor, que vienen expresados como ciertos momentos de orden superior de la velocidad.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Teoría cinética: La ecuación de Boltzmann

La Mecánica Estadística es la rama de la física que se ocupa de estudiar las propiedades termodinámicas de un sistema, relacionándolas con el comportamiento microscópico del mismo. Con ella somos capaces de explicar las fluctuaciones, que no se tienen en cuenta en la descripción termodinámica del sistema. Estas fluctuaciones alrededor de los valores macroscópicos, termodinámicos, son muy relevantes. Por ejemplo, son fundamentales para entender las transiciones de fase, cuyo estudio detallado es uno de los temas de interés para la Mecánica Estadística.

Existen dos ramas claramente diferenciadas dentro de la Mecánica Estadística, la primera estudia los sistemas en equilibrio y la segunda los sistemas que se encuentran fuera del equilibrio. Las propiedades de los sistemas macroscópicos en equilibrio están descritas completamente por el formalismo denominado colectivos de Gibbs. En concreto, el estado térmico de un gas monoatómico puede ser descrito utilizando la distribución maxwelliana. Sin embargo, los estados de equilibrio constituyen un caso muy especial, ya que muchos sistemas de interés en física se encuentran fuera del equilibrio. Desafortunadamente, no existe una teoría completa para los sistemas alejados del equilibrio [1].

La ecuación de Boltzmann es la base de la teoría cinética de los gases, y es un hito en el desarrollo de la Mecánica Estadística de no equilibrio. Además, es una herramienta útil en otros contextos, por ejemplo el transporte de electrones en sólidos y plasmas en física de la materia condensada o la transferencia radiativa en atmósferas planetarias en astrofísica. En lo que concierne a este trabajo, la importancia de esta ecuación radica en su capacidad para explicar el comportamiento macroscópico de los gases partiendo de un modelo microscópico. Este es uno de los mayores logros de la Física Estadística, ya que conecta la descripción discreta de la materia y su descripción macroscópica como un medio continuo [1].

Otro de los grandes logros de Boltzmann es la explicación de la irreversibilidad que se observa en la naturaleza. Este concepto se encuentra presente en nuestras vidas desde que nacemos: de la misma forma que las flores crecen para después marchitarse, el tiempo fluye en un sentido de recorrido que parece bien definido en la naturaleza. Los poetas se han inspirado en esta idea desde tiempos inmemoriales; para los físicos este aspecto de la naturaleza tampoco ha pasado desapercibido. Sin embargo, si las leyes microscópicas son reversibles, ¿cómo es que existe dirección del tiempo en las leyes macroscópicas? ¿Por qué la diferencia entre pasado y futuro es tan evidente? Boltzmann dedicó casi toda su vida a estudiar la irreversibilidad desde el prisma de la Física Estadística del no-equilibrio. Para ello, definió la entropía en la descripción de la mecánica estadística para estados fuera del equilibrio, que como veremos aumenta con el tiempo hasta alcanzar su valor máximo en el equilibrio. De hecho, este valor de equilibrio coincide con el correspondiente a la entropía de Clausius, definida únicamente para sistemas en equilibrio [2].

2.2. Mecánica de fluidos: Ecuaciones de Navier-Stokes

La mecánica de fluidos es la rama de la física encargada de estudiar el movimiento de los mismos. En este trabajo, uno de nuestros propósitos será fundamentar las ecuaciones de Navier Stokes, que son el pilar básico de la mecánica de fluidos, a partir de la descripción cinética. Para ello emplearemos la ecuación de Boltzmann.

En 1822 el matemático e ingeniero francés Claude-Louis Navier deduce un sistema de ecuaciones que describe el comportamiento de algunos fluidos. Veinte años después y partiendo de un modelo diferente, Sir George Gabriel Stokes completa la descripción de esas ecuaciones; estas son bautizadas como ecuaciones de Navier-Stokes en honor a ambos. Las ecuaciones de Navier-Stokes se obtienen aplicando los principios de conservación de la mecánica y la termodinámica a un volumen del fluido.

En primer lugar, usando la conservación de la masa se puede escribir la ecuación de balance para la densidad, conocida también como ecuación de continuidad,

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

En esta ecuación, ρ es la densidad de masa y \mathbf{u} es la velocidad macroscópica del fluido, ambas dependen de la posición \mathbf{r} y el tiempo t .

En segundo lugar, escribimos la ecuación de evolución de la velocidad macroscópica, que se expresa en función del término de las tensiones, $\bar{\bar{p}}$, y las fuerzas externas volumétricas, \mathbf{F} , como

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + \nabla \cdot \bar{\bar{p}} = \rho \frac{\mathbf{F}}{m}. \quad (2.2)$$

El primer término de la ecuación nos proporciona la variación de la densidad de cantidad de movimiento por unidad de tiempo. El segundo término es el denominado flujo convectivo. En el tercer sumando aparece $\bar{\bar{p}}$, el tensor de tensiones, que incorpora tanto las fuerzas volumétricas de presión, presentes en todo fluido, como las fuerzas de tipo viscoso que aparecen cuando el campo de velocidades no es homogéneo. Finalmente, el último término involucra la variación de cantidad de movimiento debida a las fuerzas externas. Para el caso de fluidos newtonianos, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales no lineales [3, 4].

Por último, la ecuación hidrodinámica para la conservación de la energía se obtiene considerando la energía interna por unidad de masa e_{int} ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e_{int} + \frac{1}{2} \rho u^2 \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{u} e_{int} + \mathbf{u} \cdot \bar{\bar{p}} + \mathbf{J}_q \right) = \rho \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \mathbf{u}. \quad (2.3)$$

El primer término, entre paréntesis, nos da la variación de la densidad de energía por unidad de tiempo. Tiene dos contribuciones: la densidad de energía interna y la densidad de energía cinética asociada al flujo macroscópico. El segundo término, también entre paréntesis, representa el flujo de energía, que tiene varias contribuciones. Las dos primeras son los términos convectivos, la tercera es el flujo de energía asociado al tensor de presiones, y la cuarta introduce el denominado flujo de calor \mathbf{J}_q . La conducción térmica está determinada por la ley de Fourier, que establece que el flujo de calor por conducción en un medio isótropo es proporcional y de sentido contrario al gradiente de temperatura en esa dirección. El segundo miembro de la igualdad hace referencia al trabajo que realizan las fuerzas externas [3, 4, 5].

Las ecuaciones de Navier-Stokes son, por tanto, cinco ecuaciones en derivadas parciales no lineales que explican la evolución y el movimiento de los fluidos. Estas ecuaciones a día de hoy se utilizan tanto para explicar el comportamiento del flujo sanguíneo como para modelizar el flujo de las corrientes oceánicas, pues describen los flujos de los fluidos con tanta fiabilidad como las ecuaciones de Newton predicen el movimiento planetario. Sin embargo, los matemáticos todavía buscan un teorema de existencia y unicidad para estas ecuaciones y, debido a su complejidad, esto constituye uno de los llamados problemas del milenio. Por otra parte, pueden encontrarse soluciones analíticas de las ecuaciones de Navier-Stokes en algunas situaciones sencillas, en las que se han introducido hipótesis adicionales como incompresibilidad del fluido o independencia del tiempo de la solución (estados estacionarios). En situaciones más complejas, hay que recurrir a métodos numéricos para obtener la solución del problema físico que se esté analizando [6].

Capítulo 3

Teoría cinética

El objetivo principal de este capítulo es deducir la ecuación de Boltzmann, que describe la evolución de la función de distribución de una partícula de un gas en el límite diluido. Esta ecuación constituye el pilar maestro alrededor del cual se fundamenta nuestro trabajo. La ecuación de Boltzmann es una ecuación integrodiferencial no lineal y su solución analítica sigue suponiendo a día de hoy todo un reto. Sin embargo, sin recurrir a su solución explícita pueden estudiarse ciertas propiedades de gran relevancia y aplicación como el teorema H. Este último resultado permite fundamentar de manera rigurosa la irreversibilidad que emerge en los sistemas macroscópicos, incluso partiendo de una dinámica microscópica reversible [5].

3.1. Función de distribución de una partícula. Evolución libre

Sea $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ la densidad de probabilidad de que una partícula de masa m en un gas diluido esté en el punto del volumen físico de posición \mathbf{r} y velocidad \mathbf{v} en el instante de tiempo t . Haciendo hincapié en la notación para que quede clara hasta el final del trabajo, las negritas denotan vectores y además las expresiones de los vectores \mathbf{r} y \mathbf{v} viene dada como $\mathbf{r} = x\mathbf{u}_x + y\mathbf{u}_y + z\mathbf{u}_z$ y $\mathbf{v} = v_x\mathbf{u}_x + v_y\mathbf{u}_y + v_z\mathbf{u}_z$. Por tanto, la cantidad $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ donde $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$ y $d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$, será la probabilidad de que la partícula esté en una posición entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y posea una velocidad comprendida entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, donde $d\mathbf{r} = dx\mathbf{u}_x + dy\mathbf{u}_y + dz\mathbf{u}_z$ y $d\mathbf{v} = dv_x\mathbf{u}_x + dv_y\mathbf{u}_y + dv_z\mathbf{u}_z$.

Dado que $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es una densidad de probabilidad, sabemos que por definición está normalizada a 1. La densidad numérica de partículas $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es proporcional a la densidad de probabilidad, estando normalizada al número total de partículas. Es decir, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ es el número medio de partículas cuyo centro de masas se encuentra en el instante t entre

\mathbf{r} y $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ y su velocidad está comprendida entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Si consideramos un gas de N partículas y entendemos que el rango de integración es todo el volumen físico disponible, tendremos que

$$\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N. \quad (3.1)$$

Es necesario y conveniente matizar varios aspectos acerca de la definición de valor medio que se ha dado a partir de la ecuación (3.1). En primer lugar, este concepto de valor medio está referido a que el elemento de volumen físico considerado, $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$, es microscópicamente grande pero macroscópicamente pequeño. Esto quiere decir que en el volumen considerado hay muchas partículas pero muchas menos que en el volumen del fluido total. Además, admitimos que la descripción clásica es válida, esto es

$$\lambda_{Broglie} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

donde $\lambda_{Broglie} = \frac{h}{(mk_B T)^{1/2}}$, siendo h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, y $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ representa la distancia media entre partículas.

Como mencionábamos arriba, el objetivo es obtener una ecuación que gobierne la evolución de la función de distribución, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Para ello se empieza estudiando el caso más sencillo, en el que no existe interacción entre las partículas pero cada una de estas partículas puede estar sometida a una fuerza de un campo externo $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$. La contribución que nos disponemos a calcular se denomina flujo libre. Considerando la evolución de \mathbf{r} y \mathbf{v} en un intervalo de tiempo infinitesimal dt debido a la acción de la fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$, definimos la transformación de variables correspondiente a dicha evolución como

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{1}{m}\mathbf{F}dt. \quad (3.4)$$

En la figura 3.1 representamos la proyección sobre el plano (x, v_x) de dicha transformación infinitesimal.

En ausencia de colisiones, este flujo libre es el único responsable del cambio en la función de distribución. Todas las partículas comprendidas entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ con velocidades entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ en el tiempo t pasarán a tener posiciones comprendidas entre \mathbf{r}' y $\mathbf{r}' + d\mathbf{r}'$ y velocidades comprendidas entre \mathbf{v}' y $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$ en el instante de tiempo $t + dt$, donde las nuevas coordenadas primas denotan $\mathbf{r}' = x'\mathbf{u}_x + y'\mathbf{u}_y + z'\mathbf{u}_z$, $d\mathbf{r}' = dx'\mathbf{u}_x + dy'\mathbf{u}_y + dz'\mathbf{u}_z$, y de

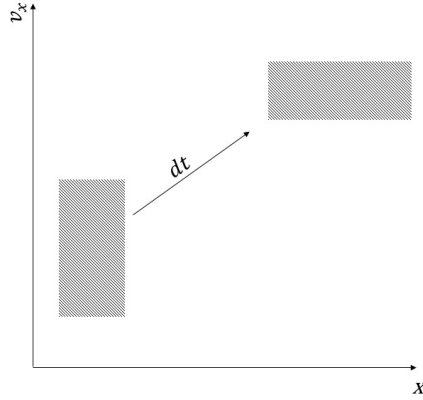


Figura 3.1: Proyección sobre el plano (x, v_x) de la evolución de un volumen fásico descrita mediante las ecuaciones (3.3) y (3.4).

forma análoga para las velocidades. Por tanto,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t + dt) d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{v}'. \quad (3.5)$$

La relación entre los diferenciales de volumen fásico $d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}$ y $d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{v}'$ vendrán dados por el jacobiano J asociado a la transformación (3.3) y (3.4) de las variables,

$$J = \frac{\partial(x', y', z', v'_x, v'_y, v'_z)}{\partial(x, y, z, v_x, v_y, v_z)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & dt & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & dt & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & dt \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial x} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial y} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_x}{\partial z} dt & 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial x} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial y} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_y}{\partial z} dt & 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial x} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial y} dt & \frac{1}{m} \frac{\partial F_z}{\partial z} dt & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1 + \mathcal{O}(dt^2), \quad (3.6)$$

de forma que $|J| = 1$. El volumen fásico es un invariante sobre la evolución del sistema, lo que se conoce como teorema de Liouville, esto es

$$d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{v}', \quad (3.7)$$

y la ecuación (3.5) se puede reducir de este modo a

$$f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (3.8)$$

Admitimos que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es una función suave de sus argumentos, y por tanto se puede desarrollar en serie de Taylor. Introduciendo el desarrollo en la ecuación (3.8) obtenemos

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} dt + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt, \quad (3.9)$$

donde $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ y $\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}$ simbolizan el gradiente de posición y velocidad, respectivamente.

Hemos obtenido finalmente la variación con respecto al tiempo de la distribución debido al movimiento libre,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{flujo} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m}. \quad (3.10)$$

Si tenemos en cuenta que la evolución de la función de distribución se debe a la suma del término del flujo cuya expresión acabamos de presentar más el término de interacciones que hasta ahora no habíamos considerado, nos queda:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{flujo} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}. \quad (3.11)$$

En esta última ecuación el segundo término, el término de interacciones, se ha introducido para dar cuenta de que las partículas del gas sufren colisiones entre sí. Nos centraremos en analizar el caso de colisiones binarias elásticas [5, 8], esto será el objeto de estudio de la próxima sección.

3.2. Colisiones binarias elásticas

Para estudiar el término de evolución de la distribución debido a colisiones nos restringiremos al caso de interacciones binarias elásticas. Por simplicidad, supondremos que no hay fuerzas externas. Consideremos dos partículas de masas, m_1 y m_2 , localizadas respectivamente en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , y con velocidades \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 . En esta sección estudiaremos la colisión en dos sistemas de referencia: el sistema de referencia centro de masas y el sistema de referencia laboratorio. En el primero, el origen de coordenadas es el centro de masas del sistema, mientras que en el segundo una de las partículas se considera en reposo (blanco) antes del choque con la partícula incidente (proyectil).

Comencemos considerando el problema desde el sistema de referencia centro de masas. Para esto, se llevan a cabo los siguientes cambios de variable para la posición y para la velocidad

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{v}_{cm} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.13)$$

A su vez, definimos la posición y velocidad relativa, \mathbf{R} y \mathbf{v} , como sigue

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (3.14)$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (3.15)$$

Finalmente se define la masa reducida como

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.16)$$

De esta forma, podemos escribir la transformación inversa para las posiciones y las velocidades de las partículas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1$ y \mathbf{v}_2 ,

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{cm} + \mathbf{R} \frac{\mu}{m_1}, \quad (3.17)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{cm} - \mathbf{R} \frac{\mu}{m_2}, \quad (3.18)$$

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{v} \frac{\mu}{m_1}, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v} \frac{\mu}{m_2}. \quad (3.20)$$

En el proceso de colisión, distinguiremos mediante una prima (') las magnitudes postcolisionales. Es decir, $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ son las velocidades de las partículas antes de la colisión y $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ son sus velocidades después de la colisión. Análogamente a las ecuaciones (3.19) y (3.20) se puede escribir que

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{v}' \frac{\mu}{m_1}, \quad (3.21)$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v}' \frac{\mu}{m_2}, \quad (3.22)$$

La velocidad del centro de masas no experimenta cambio alguno en la colisión, debido a la ausencia de fuerzas externas. En cambio, la velocidad relativa sí que varía antes y después

del choque, pasando de \mathbf{v} a \mathbf{v}'

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2 \quad (3.23)$$

Estudiemos ahora la energía cinética total E_c del sistema binario de partículas. A partir de las ecuaciones (3.19) y (3.20) podemos obtener

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 = \frac{1}{2}m_1 \left(\mathbf{v}_{cm} + \mathbf{v} \frac{\mu}{m_1} \right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v} \frac{\mu}{m_2} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\mathbf{v}_{cm}^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 = E_{cm} + E_c(\mu). \end{aligned} \quad (3.24)$$

En (3.24) aparecen dos términos: la energía cinética del centro de masas, E_{cm} , y $E_c(\mu)$ que puede interpretarse como la energía cinética de una partícula con masa μ y velocidad \mathbf{v} . Si se admite que los choques son elásticos la energía cinética E_c no varía en la colisión y se deduce por tanto que el módulo de la velocidad relativa antes y después de la colisión no varía, $|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'|$: en un choque elástico, se conserva el módulo de la velocidad relativa.

La relación entre los diferenciales de volumen fásico $d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2$ y $d^3\mathbf{v}_{cm} d^3\mathbf{v}$ vendrá dada por el jacobiano J asociado a la transformación (3.19) y (3.20), concretamente

$$J = \frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(v_{cmx}, v_{cm y}, v_{cm z}, v_x, v_y, v_z)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{\mu}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{\mu}{m_1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{\mu}{m_1} \\ 1 & 0 & 0 & -\frac{\mu}{m_2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{\mu}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{\mu}{m_2} \end{vmatrix} = -1.$$

Por tanto, $|J| = 1$. Utilizando la conservación de \mathbf{v}_{cm} y del módulo de \mathbf{v} , es directo obtener

$$d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2. \quad (3.25)$$

Esta ecuación expresa que tras una colisión binaria elástica de dos partículas con masas m_1 y m_2 y velocidades \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 el volumen fásico permanece constante.

Como hemos deducido, en colisiones elásticas lo único que cambia es la dirección de la velocidad relativa; su módulo y la velocidad del centro de masas permanecen constantes. La dirección del vector \mathbf{v}' vendrá definida entonces por dos ángulos: el ángulo polar θ (ángulo entre \mathbf{v} y \mathbf{v}') y el ángulo azimutal φ (ángulo en el plano perpendicular). En la figura 3.2 se muestra un esquema simplificado de una colisión elástica.

Analicemos ahora la colisión desde el sistema de referencia laboratorio, donde se ve a

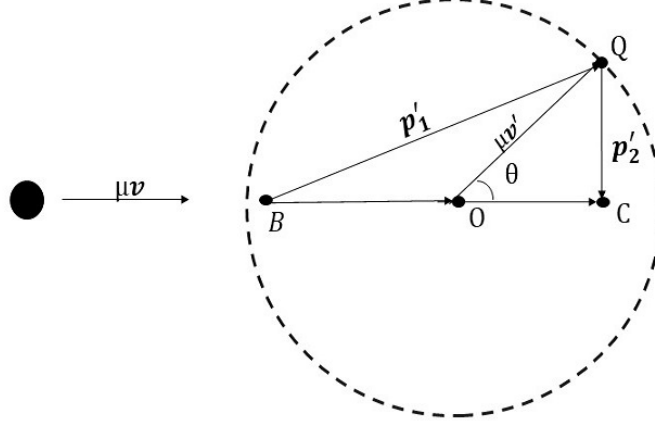


Figura 3.2: Análisis geométrico de un choque elástico, el radio de la circunferencia viene dado por $\mu |v| = \mu |v'|$. El vector $\mathbf{BO} = m_1 \mathbf{v}_{cm}$ y el vector $\mathbf{OC} = m_2 \mathbf{v}_{cm}$ nos permiten obtener la ecuación $\mathbf{BO} + \mathbf{OC} = (m_1 + m_2) \mathbf{v}_{cm}$, que representa la cantidad de movimiento total que permanece invariante en la colisión. Las cantidades de movimiento postcolisionales vienen dadas por $\mathbf{p}'_1 = m_1 \mathbf{v}_{cm} + \mu \mathbf{v}' = \mathbf{BO} + \mu \mathbf{v}'$ y $\mathbf{p}'_2 = m_2 \mathbf{v}_{cm} - \mu \mathbf{v}' = \mathbf{OC} - \mu \mathbf{v}'$. El vector velocidad relativa cambia de \mathbf{v} a \mathbf{v}' en la colisión, pero su módulo permanece constante. Por tanto, solamente rota un cierto ángulo que hemos denominado θ .

una de las dos partículas en reposo antes de la colisión (partícula blanco). Concretamente, consideraremos que la partícula 2 es el blanco. Antes de la colisión la partícula m_1 tiene una velocidad $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, mientras que la velocidad del centro de masas sería $\mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v}_2$; hacemos una representación esquemática de esta situación en la figura 3.3. Después de la colisión, la velocidad de las partículas es $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_2$ y $\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2$ respectivamente, mientras que el centro de masas no ve modificada su velocidad $\mathbf{v}_{cm} - \mathbf{v}_2$.

Ahora, estudiamos el mismo problema pero utilizando el sistema de referencia centro de masas: en este sistema la partícula m_1 tiene una velocidad $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{cm}$, mientras que la partícula m_2 tiene velocidad $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{cm}$. Se define θ_{cm} como el ángulo de dispersión que forman $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{cm}$ y $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_{cm}$ en el sistema de referencia centro de masa. Las ecuaciones (3.19) y (3.20) nos dicen que $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{cm}$ y $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_{cm}$ y, por otro lado, \mathbf{v} y \mathbf{v}' , son paralelas, respectivamente. Por tanto, se verifica que $\theta = \theta_{cm}$. Esta situación viene representada en la figura 3.4 [7].

3.3. Sección eficaz

Tras la colisión elástica descrita en la sección anterior, las partículas salen dispersadas en su movimiento relativo según los ángulos θ y φ . Estos ángulos dependen del parámetro de impacto inicial, b , que se define como la distancia a la asíntota de la trayectoria en su parte

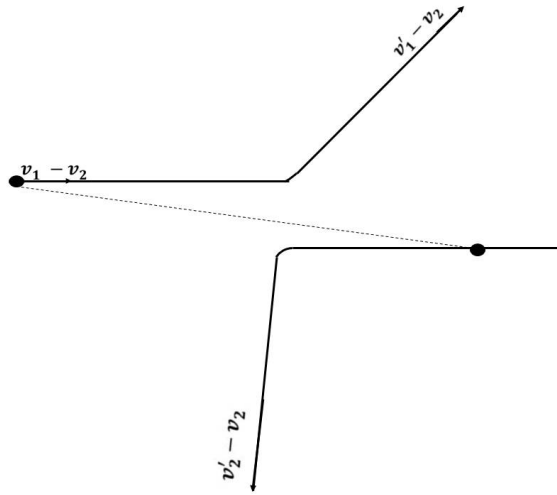


Figura 3.3: Proceso de colisión en sistema de referencia laboratorio. La partícula m_1 tendría una velocidad precolisional, $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ y la partícula m_2 representa el blanco. Después de la colisión las velocidades serían respectivamente $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_2$ y $\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2$.

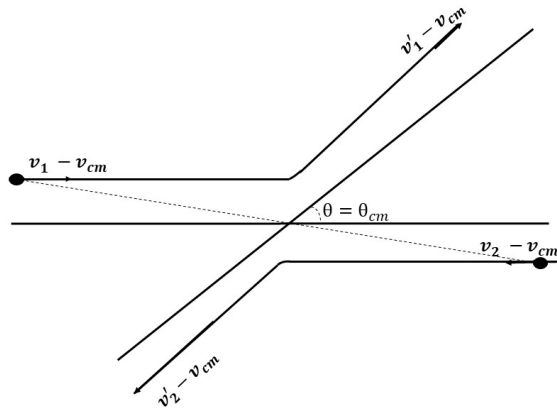


Figura 3.4: Proceso de colisión en sistema de referencia centro de masas. Las velocidades de las masas m_1 y m_2 precolisionales serían $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{cm}$ y $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{cm}$, mientras que la postcolisionales $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_{cm}$ y $\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_{cm}$ respectivamente.

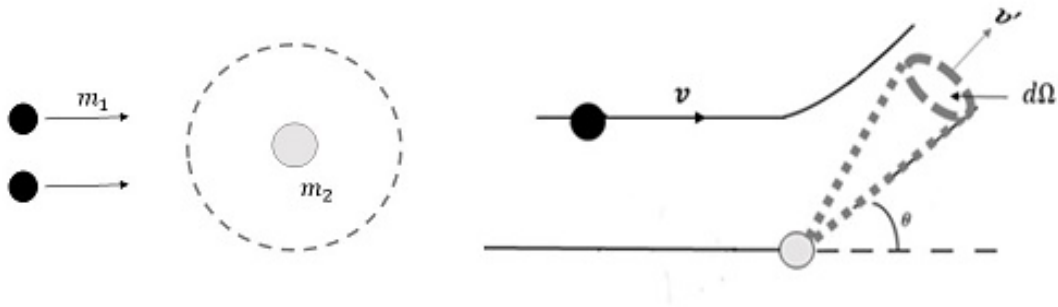


Figura 3.5: Esquema de la dispersión de dos partículas en una colisión binaria. Debido a la colisión de la partícula m_1 cuya velocidad es v (izquierda) con la partícula blanco m_2 , se produce la dispersión (derecha). Como resultado de la colisión, la partícula de masa reducida sale dispersada con velocidad v' en un diferencial de ángulo sólido que viene dado por $d\Omega$.

incidente. El estudio de la relación entre la trayectoria antes y después de la colisión es lo que se conoce como problema de la dispersión.

Para analizar en profundidad la dispersión se considera un flujo de partículas F que colisionan con una partícula blanco de masa m_2 . Nos interesa estudiar el número de partículas que saldrán desviadas en el elemento de ángulo sólido dado por $d\Omega$. Una representación esquemática del problema de la dispersión la podemos ver en la figura 3.5. De este modo, definimos la sección eficaz diferencial $\sigma(\Omega) d\Omega$ a partir del número de partículas $dN(\Omega)$ dispersadas en la dirección Ω en un intervalo infinitesimal de tiempo dt , mediante la relación

$$dN(\Omega) = F\sigma(\Omega) d\Omega dt. \quad (3.26)$$

Estudiemos este problema desde el punto de vista clásico. El problema de la dispersión es un problema de dos cuerpos, que podemos descomponer en dos partes: el movimiento rectilíneo y uniforme del centro de masa, y el movimiento de la partícula 1 respecto a la 2 en el sistema de referencia laboratorio, que equivale al problema de una partícula con masa reducida μ con velocidad relativa $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. Nos fijaremos en el segundo problema. Para ello, estudiamos el movimiento de una partícula con masas reducida igual a μ que incide con velocidad relativa $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ y sale dispersada con una velocidad $\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2$ como resultado de la colisión, véase el panel derecho de la figura 3.5. El problema de las dos partículas lo hemos simplificado de esta forma a un problema de una sola partícula.

Suponemos que la interacción entre las partículas es central, por consiguiente se conserva

el momento angular y el movimiento es plano. Por este motivo, el parámetro de impacto antes de la colisión coincide con el parámetro de impacto después de la colisión; $b = b'$. Si extrapolamos este resultado al flujo de partículas que inciden por unidad de tiempo sobre la superficie delimitada por el ángulo sólido, $d\Omega$, es directo determinar el número de partículas que salen dispersadas por unidad de tiempo tras colisionar con un parámetro de impacto b y con el ángulo azimutal, φ , $Fb\delta b d\varphi$. Todas las partículas que inciden salen dispersadas y el número de partículas que se dispersan dentro del ángulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ es

$$Fb\delta b d\varphi = F\sigma(\Omega) d\Omega = F\sigma(\Omega) \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (3.27)$$

Esto podemos verlo esquematizado en la figura 3.6. Luego, si despejamos en la ecuación (3.27), nos queda

$$\sigma(\Omega) = \frac{1}{\sin\theta} b(\theta) \frac{db}{d\theta}. \quad (3.28)$$

Hemos llegado así a la expresión de la sección eficaz diferencial. El cálculo analítico de $\sigma(\Omega)$ se puede determinar únicamente para el caso de algunos campos de fuerza, ya que conocido el campo de fuerzas es posible determinar el parámetro de impacto en función del ángulo de dispersión. Sin embargo, este cálculo solo puede hacerse analíticamente para ciertos casos sencillos [7].

3.3.1. Propiedades de la sección eficaz

En esta sección estudiaremos algunas propiedades de la sección eficaz que serán de utilidad para la deducción de la ecuación de Boltzmann. Las interacciones entre las partículas son invariantes frente a inversión temporal y espacial; por este motivo las ecuaciones de movimiento tienen las propiedades generales siguientes:

1. Las ecuaciones de movimiento son invariantes frente a inversión temporal ($t \rightarrow -t$). Esta propiedad implica que tras la inversión de todas las velocidades obtenemos la colisión en la que las partículas se mueven en sentido opuesto a sus trayectorias en el tiempo. Es preciso por tanto que se verifique la siguiente relación entre las secciones eficaces de uno y otro proceso

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \rightarrow -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2). \quad (3.29)$$

La sección eficaz de una colisión es igual que la de su reversa. En la figura 3.7 representamos un esquema de una colisión y su reversa.

2. Las ecuaciones de movimiento son invariantes ante inversión espacial. En consecuencia,

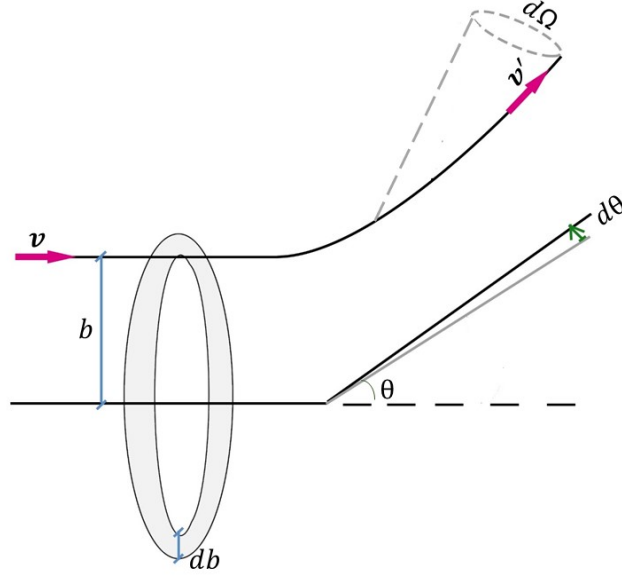


Figura 3.6: Esquema de la dispersión de una partícula por acción de una colisión. Las partículas inciden con una velocidad \mathbf{v} y un parámetro de impacto dado por $(b, b + db)$ sobre una superficie perpendicular al flujo incidente que viene dada por $\sigma(\Omega)d\Omega$. Las partículas salientes que atraviesan esta sección tienen una velocidad \mathbf{v}' con el ángulo sólido $d\Omega$.

también se verifica que la sección eficaz debe de ser invariante bajo inversión espacial. Como lo único que cambia son los signos de las velocidades,

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(-\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2 \rightarrow -\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2). \quad (3.30)$$

En la figura 3.8 presentamos un esquema de una colisión y su inversa espacial.

3. Por último, tiene interés considerar doble inversión (temporal y espacial). Esta situación se alcanza aplicando sucesivamente los pasos 1. y 2., en orden arbitrario. Se obtiene

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2). \quad (3.31)$$

En la figura 3.9 hemos recogido un esquema de la doble inversión. Esta colisión, a veces llamada inversa, corresponde a cambiar el papel de las velocidades precolisionales y postcolisionales [5].

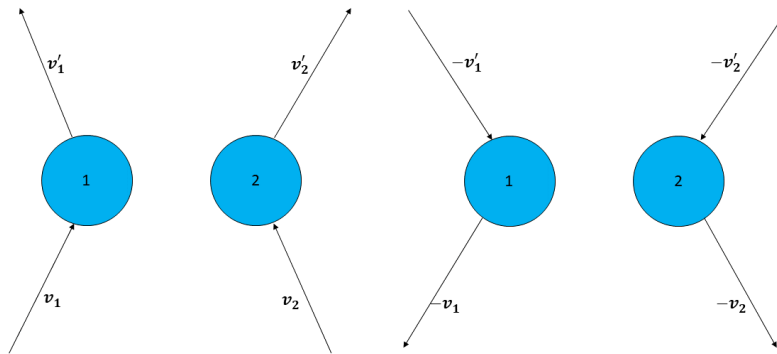


Figura 3.7: Proceso de inversión temporal. La figura de la izquierda hace referencia a la situación directa y la de la derecha a la inversión temporal. Las velocidades precolisionales vienen denotadas como v_1 y v_2 y las postcolisionales como v'_1 y v'_2 . Debido a la invariancia ante la inversión temporal, la sección eficaz coincide con la de su reversa.

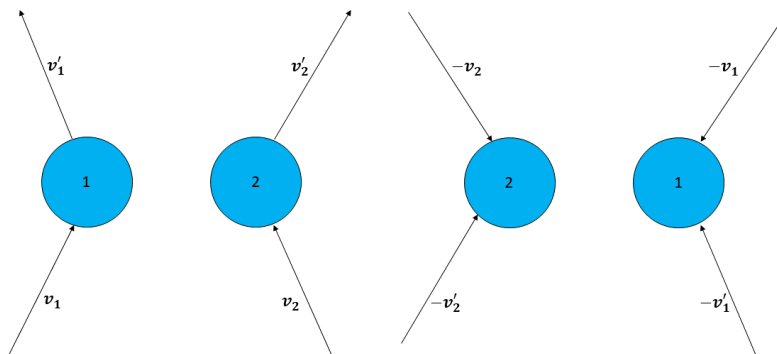


Figura 3.8: Proceso de inversión espacial. La figura de la izquierda hace referencia a la situación directa y la de la derecha a la inversión espacial. En esta figura derecha, se quiere poner de manifiesto que la sección eficaz de la colisión coincide con la de su inversa espacial.

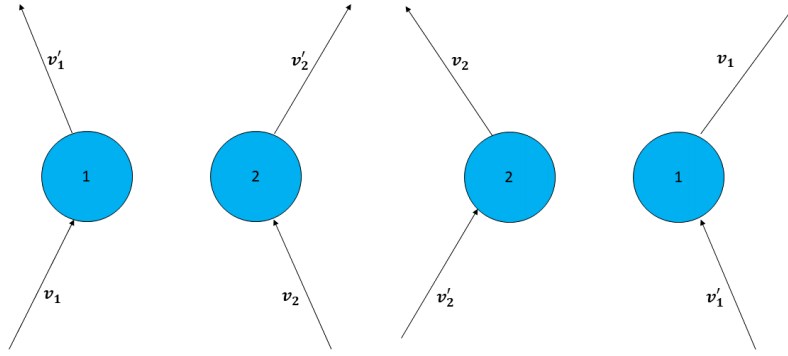


Figura 3.9: Proceso de doble inversión. La figura de la izquierda hace referencia a la situación directa y la de la derecha a la doble inversión. Tras la inversión temporal y espacial, la sección eficaz coincide con la original. Nótese que en este proceso se intercambia al papel de las velocidades precolisionales (sin prima) y postcolisionales (con prima).

3.4. Deducción de la ecuación de Boltzmann

Llegados a este punto podemos pasar a deducir la ecuación para la función de distribución, $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Antes de estudiar las colisiones es necesario tener en cuenta el volumen fásico que vamos a considerar, en él se encuentran las partículas con posiciones comprendidas entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y con velocidades entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Considerando el elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$, se estudian los choques que se producen en él en el tiempo entre t y $t + dt$, ya que será útil para el cálculo del término de cambio de f debido a las colisiones. Como ya hicimos en la sección 3.2, vamos a considerar por simplicidad sistemas que no estén sometidos a fuerzas externas, por lo que el término de flujo libre se reduce a

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{flujo}} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.32)$$

Por otro lado, para estudiar el término de las interacciones es necesario hacer la distinción entre (i) las partículas que inicialmente no estaban en el volumen fásico considerado y que al colisionar entran a formar parte del volumen considerado (término de ganancia) y (ii) aquellas partículas que se encuentran inicialmente dentro del volumen considerado pero debido a la colisión son lanzadas fuera de este intervalo de velocidades en virtud de los choques con otras partículas (término de pérdida). Supondremos que el gas es lo suficientemente diluido como para que sólo se den choques entre dos partículas, esto es, consideramos colisiones binarias. Dicho de otro modo, la probabilidad de colisiones que involucren más de dos partículas es

muy baja, nula en el límite de densidad cero.

También admitiremos que se verifica la hipótesis de caos molecular (Stosszahlansatz). Esta considera que al estudiar una colisión se puede prescindir del hecho de que existan posibles correlaciones entre las velocidades iniciales de las partículas antes del choque. Es decir, no existe una memoria de colisiones previas cuando dos partículas colisionan. Para ello la densidad del gas debe de ser lo suficientemente baja, ya que en este caso entre dos colisiones de una cierta pareja de partículas (i, j) habrá muchas colisiones de esas partículas con otras diferentes, lo que lleva a que la correlación entre sus velocidades existente tras la primera colisión se ha “borrado” cuando sucede la segunda. Una vez explicadas las hipótesis que se van a considerar, la variación del número medio de partículas en dt con posiciones \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y con velocidades entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ debida a las colisiones se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt = (C^+ - C^-)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt. \quad (3.33)$$

El término C^+ hace referencia al término de ganancia, por otra parte el término C^- hace referencia al término de pérdida.

Empecemos considerando el término de pérdida, centrándonos en una partícula que se encuentra en $d^3\mathbf{r}$ y tiene una velocidad \mathbf{v} . Nos situamos en el sistema de referencia que ve a esta partícula en reposo, de modo que se comporta como la partícula blanco que estudiábamos en el problema de la dispersión en la sección 2.3. De esta manera, las partículas con velocidades en el intervalo $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$ constituyen un flujo que incide homogéneamente, esto es

$$d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}|. \quad (3.34)$$

Las partículas incidentes con velocidad \mathbf{v}_1 pasan a tener una velocidad \mathbf{v}'_1 tras interactuar con las partículas blanco de velocidad \mathbf{v} . Por definición de sección eficaz, podemos escribir el número de partículas incidentes dispersadas en el ángulo sólido $d\Omega$ en el intervalo de tiempo dt como

$$d\mathbf{v}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) d\Omega dt. \quad (3.35)$$

El término de pérdida, $C^- d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt$ se obtiene considerando la hipótesis de caos molecular: las velocidades de dos partículas que colisionan entre sí no están correlacionadas. Usando esta hipótesis, si multiplicamos (3.35) por $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ tendremos el número total de colisiones en el intervalo de tiempo dt entre las partículas blanco, en el elemento de volumen fásico $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$, con partículas que inciden sobre ellas con velocidades en el rango $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$ y salen dispersadas en el elemento de ángulo sólido $d\Omega$. En consecuencia, para calcular el número total de partículas que “abandonan” el elemento de volumen fásico $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ en el

intervalo de tiempo dt habrá que integrar sobre todas las posibles velocidades de incidencia \mathbf{v}_1 y sobre todas las posibles direcciones de salida Ω , es decir,

$$C^- d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt = \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt. \quad (3.36)$$

Queda de esta forma por caracterizar el término de ganancia, para ello se considera el mismo elemento de volumen fásico que antes, $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$. El razonamiento es análogo al que acabamos de hacer pero utilizando el concepto de colisión inversa. Por tanto, pasamos a considerar como velocidades iniciales \mathbf{v}' y \mathbf{v}'_1 y las velocidades después de la colisión serán ahora \mathbf{v} y \mathbf{v}_1 . Durante el intervalo de tiempo dt , el número de colisiones con partículas blanco de velocidad \mathbf{v}' , que como consecuencia de la colisión pasan a estar en el intervalo $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$, en el elemento de volumen fásico $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}'$ viene dado por

$$d\mathbf{v}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'| \sigma(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) d\Omega' dt f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}'. \quad (3.37)$$

De forma análoga a como hicimos con las partículas que salían del volumen considerado, nos queda sumar para todas las posibles velocidades \mathbf{v}'_1 y todas las posibles direcciones Ω

$$C^+ d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}dt = \int d^3\mathbf{v}'_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}'dt, \quad (3.38)$$

donde hemos usado que el módulo del vector velocidad relativa no varía en una colisión elástica, como vimos en la sección 3.2. Además, podemos usar la igualdad (3.25), que particularizada para nuestra situación es

$$d^3\mathbf{v}'_1 d^3\mathbf{v}' = d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}.$$

Recordando ahora la ecuación (3.32), la evolución de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} &= \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = \\ &= \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \sigma(\Omega) [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Esta expresión es la que se conoce como la ecuación de Boltzmann, y constituye uno de los pilares de este trabajo. Esta ecuación no puede resolverse fácilmente puesto que es no lineal e integro-diferencial. Describe la evolución de la función de distribución en ausencia de fuerzas

externas. Por otra parte, contiene toda la información necesaria para obtener la evolución de temporal de todas las magnitudes físicas “de una partícula”.

Esta ecuación se utilizará para determinar uno de los resultados más relevantes de la mecánica estadística, el teorema H, que supuso la primera fundamentación microscópica del segundo principio de la termodinámica (crecimiento de la entropía) [8].

3.5. Tendencia al equilibrio: Teorema H

3.5.1. Demostración del teorema H

En esta sección, vamos a investigar la tendencia al equilibrio a partir de la ecuación de Boltzmann. Para ello, vamos a utilizar una función de Lyapunov, esto es, construimos una función $H(t)$ tal que

1. $H(t)$ está acotada inferiormente.
2. $\frac{dH}{dt} \leq 0 \forall t$, y la igualdad sólo se cumple si la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ es la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Las propiedades 1 y 2 implican que la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ tiende en el límite de tiempos grandes a la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, independientemente de las condiciones iniciales.

La función de Lyapunov escogida como candidata es

$$H(t) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (3.40)$$

La evolución de la función $H(t)$ viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} (\ln f + 1) = \\ &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} (\ln f + 1) + \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{flujo} (\ln f + 1) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Consideremos el término de flujo en la ecuación (3.41). Utilizando el teorema de la divergencia, es directo pasar del volumen donde se integra a la superficie que delimita este volumen,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{flujo} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{flujo} (\ln f + 1) = - \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla f) (\ln f + 1) =$$

$$= - \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \nabla \cdot (\mathbf{v} f \ln f) = - \int d^3\mathbf{v} \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{v} f \ln f = 0. \quad (3.42)$$

Debido a la conservación del número de partículas la integral es nula, ya que la superficie se encuentra en el infinito y allí $f \ln f$ se hace cero.

Al sustituir la ecuación de Boltzmann(3.39) en la ecuación (3.41), obtenemos

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f + 1), \quad (3.43)$$

donde hemos usado la notación abreviada $f'_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t)$, $f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$, $f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)$, y $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Esta expresión puede someterse a una serie de manipulaciones, que se detallan en el Apéndice A y llevan al resultado

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f f_1) \ln \frac{f f_1}{f'_1 f'}. \quad (3.44)$$

Si se recuerda el objetivo con el que se comenzaba este apartado, construir una función de Lyapunov tal que verifique la inecuación $\frac{dH}{dt} \leq 0$, vemos que falta por estudiar caso a caso los posibles signos que puede tomar la ecuación (3.44). Teniendo en cuenta que la sección eficaz es positiva, y el módulo de la velocidad relativa también es positivo,

- si $f'_1 f' > f f_1$; $\ln \frac{f f_1}{f'_1 f'} < 0$: sustituyendo este resultado en la ecuación (3.44) se ve que se cumple la desigualdad buscada.
- si $f'_1 f' < f f_1$; $\ln \frac{f f_1}{f'_1 f'} > 0$: también en este caso la ecuación (3.44) se hace negativa.
- si $f'_1 f' = f f_1$: se obtiene que la ecuación (3.44) se anula.

Se verifica así que la función $H(t)$ cumple que $\frac{dH}{dt} \leq 0$ y es una candidata a ser función de Lyapunov.

Sólo nos queda demostrar que $H(t)$ está acotada inferiormente, y por tanto $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dH}{dt} = 0$. Para ello vamos a demostrar la siguiente inecuación

$$x \ln x \geq x - 1. \quad (3.45)$$

Construimos la función

$$y(x) = x \ln x - x, \quad (3.46)$$

cuya primera derivada es

$$y'(x) = \ln x + 1 - 1 = \ln x. \quad (3.47)$$

Esto quiere decir que en $x = 1$ existe un extremo relativo. Para estudiar si es un máximo o un mínimo analizamos la convexidad de la función, esto es, la derivada segunda,

$$y''(x) = \frac{1}{x}. \quad (3.48)$$

Se puede ver que el punto $x = 1$ es un mínimo. Por tanto, se verifica que la función $y(x)$ cumple la inecuación dada mediante (3.45) ya que $y(1) = -1$.

Hemos demostrado que, para un sistema cuya evolución venga descrita por la ecuación (3.39), existe una función de Lyapunov $H(t)$ que decrece monótonamente hasta alcanzar un nivel estacionario. Nos queda estudiar para qué tipo de distribución la función $H(t)$ presenta un mínimo, esto será nuestro objeto de estudio en la subsección siguiente. También veremos que la función de Lyapunov $H(t)$ está íntimamente relacionada con la definición de entropía enunciada por Boltzmann [8, 9].

3.5.2. Consecuencias del teorema H

3.5.2.1. Caracterización del estado de equilibrio

El objetivo de este apartado es determinar algunas consecuencias directas que hemos obtenido tras la introducción del teorema H. En primer lugar, queremos llegar a la condición (o condiciones) que ha de verificarse para que el sistema se encuentre en equilibrio. En el límite de tiempos grandes, hemos obtenido que $ff_1 = f'_1f'$ para que dH/dt se anule. Por tanto, esto es una condición necesaria para el equilibrio, que además asegura que el término de colisión se anula en la ecuación de Boltzmann (3.39). Sin embargo, no es condición suficiente. En el estado de equilibrio no hay evolución temporal, luego $\partial f/\partial t = 0$ y en consecuencia se tiene que verificar que

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f = 0. \quad (3.49)$$

Por consiguiente, es necesario que, $\nabla f = 0$. Estas dos condiciones, $ff_1 = f'_1f'$ y $\nabla f = 0$ (homogeneidad espacial) sí son necesarias y suficientes para asegurar que nuestro sistema esté en equilibrio.

En segundo lugar, nos interesa determinar la expresión de la función de distribución cuando el sistema tiende al equilibrio. Para analizar la forma que tiene que tener la función de distribución cuando tiende al equilibrio es necesario recordar los invariantes característicos de una colisión elástica: la energía cinética, la cantidad de movimiento y la masa. Como acabamos de demostrar para que se encuentre un sistema en equilibrio se tiene que verificar por un lado que $\nabla f = 0$; esto implica que $f \neq f(\mathbf{r})$; el sistema es homogéneo. Recordamos

aquí que nuestro análisis se está haciendo para un gas diluido en ausencia de campos externos. Por otro lado, si se hace uso de la otra condición necesaria, $ff_1 = f'f'_1$, aplicando logaritmos obtenemos que $\ln f + \ln f_1 = \ln f' + \ln f'_1$. Recordamos que el término de la izquierda denota a los sumandos precolisionales y el término de la derecha los postcolisionales. Si se considera una colisión del tipo estudiado en equilibrio, es directo escribir que $\ln f$ tiene que ser una combinación lineal de los invariantes de colisión, es decir,

$$\ln f = amv_x + bmv_y + cmv_z - \frac{1}{2}\beta mv^2 + D, \quad (3.50)$$

donde a, b, c, β, D son en principio constantes arbitrarias.

La ecuación (3.50) podemos reescribirla como

$$\ln f = -\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v} - \boldsymbol{\alpha})^2 + \ln A, \quad (3.51)$$

o de forma análoga,

$$f(\mathbf{v}) = A \exp \left[\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v} - \boldsymbol{\alpha})^2 \right]. \quad (3.52)$$

Los parámetros introducidos, $\beta, \boldsymbol{\alpha}, A$ no pueden depender de \mathbf{r} puesto que según hemos dicho, para que el sistema se encuentre en equilibrio ha de verificarse que $\nabla f = 0$. A continuación estudiamos las expresiones de estos parámetros en función de los invariantes de colisión.

El número medio total de partículas del sistema por unidad de volumen viene dado por

$$A \int d\mathbf{v} \exp \left[-\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v} - \boldsymbol{\alpha})^2 \right] = n. \quad (3.53)$$

Por tanto, se puede expresar la constante como sigue,

$$A = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}. \quad (3.54)$$

Determinando el valor medio de la velocidad, se puede obtener el valor de otra constante,

$$A \int d\mathbf{v} \mathbf{v} \exp \left[-\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v} - \boldsymbol{\alpha})^2 \right] = n\mathbf{u}. \quad (3.55)$$

De esta forma, $\mathbf{u} = \boldsymbol{\alpha}$.

Nos encontramos de este modo en disposición de obtener el valor de la última constante β , imponiendo que

$$\int d\mathbf{v} \frac{1}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \exp \left[-\frac{1}{2}\beta m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right] = ne_{cin}, \quad (3.56)$$

donde el término e_{cin} denota la energía interna por partícula, cuya expresión viene dada por $e_{cin} = \frac{3}{2}k_B T$, donde k_B denota la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La ecuación (3.56) nos dice entonces que $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Mediante el análisis que acabamos de realizar hemos llegado a la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para un gas diluido en equilibrio con un foco térmico a temperatura absoluta T , esto es, en el equilibrio

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2k_B T} \right]. \quad (3.57)$$

La importancia del resultado obtenido radica en que se ha podido deducir que, para un gas diluido, la función de distribución sigue la evolución marcada por la ecuación de Boltzmann (3.39) y en ella tiende hacia la función de distribución en el equilibrio, que viene dada por la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Esta tendencia al equilibrio se produce con independencia de las condiciones iniciales. Además, esta tendencia es monótona ya que $H(t)$ decrece monótonamente en el tiempo, como hemos demostrado anteriormente [8].

3.5.2.2. Definición de entropía según Boltzmann

A partir de la función $H(t)$ resulta apropiado hacer una relación con la termodinámica. Según el Segundo Principio de la Termodinámica, existe una cantidad denominada entropía que crece en un sistema aislado. De esta manera, definimos la entropía según Boltzmann utilizando el producto de $H(t)$ por la constante de Boltzmann k_B para que sea dimensionalmente correcto,

$$S(t) = -k_B H(t). \quad (3.58)$$

En la ecuación anterior introducimos el signo menos porque $H(t)$ decrece en el tiempo. Consecuencia directa de enunciar la entropía de esta manera es que una vez alcanzado el equilibrio es imposible conocer las condiciones iniciales del gas diluido aislado, por eso mismo se dice que la entropía implica “indeterminación” en la información. La importancia de la definición que acabamos de dar radica en que el crecimiento de la entropía está asociado a la irreversibilidad temporal, pero la ecuación de Boltzmann se ha deducido a partir de los fundamentos de la mecánica newtoniana, basados a su vez en la reversibilidad. De esta manera Boltzmann pudo dar una explicación al comportamiento irreversible de los sistemas macroscópicos, haciéndolo consistente con su dinámica reversible microscópica.

La definición de entropía dada por Boltzmann engloba al Segundo Principio de la Termodinámica y va más allá. Este Principio sólo nos informa acerca de la evolución del sistema

cuando conecta estados de equilibrio; mientras que la definición de entropía de Boltzmann es válida en estados de no equilibrio: así, hemos extendido el concepto de entropía fuera del equilibrio. Además, la entropía de Boltzmann puede calcularse tanto en procesos reversibles como irreversibles. Por este motivo, las ideas de Boltzmann generaron bastante controversia y disputas entre sus contemporáneos [2, 8].

3.6. Comparación con Navier-Stokes: Obtención de las ecuaciones de balance

En esta sección, nuestro objetivo es obtener información acerca de las magnitudes macroscópicas densidad de masa, velocidad del flujo y temperatura. Aunque en la introducción teórica aparecen recogidas las ecuaciones de Navier-Stokes, aquí las deducimos a partir de la ecuación de Boltzmann. De esta manera, además, obtenemos información adicional sobre el origen físico de los distintos términos que aparecen en las ecuaciones de Navier-Stokes. Como, por simplicidad, hemos discutido la ecuación de Boltzmann en ausencia de campo externo, aquí obtendremos las ecuaciones de Navier Stokes en la misma situación.

Las ecuaciones de la mecánica de fluidos se basan precisamente en las leyes de conservación de la masa, cantidad de movimiento y energía. El estudio de una magnitud conservada lo llevamos a cabo analizando su valor en un volumen de control definido por el elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$, comprendido entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, que está delimitado por una superficie caracterizada por el vector normal $d\mathbf{S}$. Para ello denotamos mediante la función $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ el valor de una propiedad monoparticular, para una partícula con velocidad \mathbf{v} situada en el punto \mathbf{r} en el instante t . Su valor medio viene definido por

$$\langle \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rangle \equiv \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.59)$$

donde $n(\mathbf{r}, t)$ denota el número medio de partículas por unidad de volumen. Para determinar la ecuación satisfecha por $\langle \gamma \rangle$ es preciso multiplicar la ecuación de Boltzmann (3.39) por γ e integrar para todas las velocidades posibles \mathbf{v} . Así resulta

$$\begin{aligned} & \int d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \int d^3\mathbf{v} \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \\ & = \int d^3\mathbf{v}_1 \int d^3\mathbf{v} \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \sigma(\Omega) (f'_1 f' - f f_1) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \end{aligned} \quad (3.60)$$

Para nuestras leyes de conservación usaremos los invariantes de colisión

1. $\gamma = m$ para la masa.
2. $\gamma = m\mathbf{v}$ para el momento.
3. $\gamma = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ para la energía.

En el Apéndice B se manipula la ecuación (3.60) para llegar a la expresión

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle \gamma \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n \langle v_\alpha \gamma \rangle) = n \left\langle \frac{D\gamma}{dt} \right\rangle, \quad (3.61)$$

donde x_α y v_α designan las componentes cartesianas de los vectores \mathbf{r} y \mathbf{v} . Por otro lado, $\frac{D\gamma}{dt} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \mathbf{r}}$. Como los invariantes de colisión 1-3 dependen solamente de la velocidad, esto es, no dependen explícitamente ni de las coordenadas espaciales ni del tiempo, el segundo miembro de (3.61) es cero.

En primer lugar, la ecuación (3.61) particularizada para la conservación de la masa nos queda

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (nm \langle v_\alpha \rangle) = 0. \quad (3.62)$$

El valor medio de la velocidad de la partícula se denota con \mathbf{u} . Además, la densidad de masa es $\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t)$. Considerando todo esto, la ecuación (3.62) se puede escribir como

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho u_\alpha) = 0. \quad (3.63)$$

Utilizando la notación vectorial de la divergencia

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (3.64)$$

La ecuación a la que acabamos de llegar es la ecuación de continuidad de la hidrodinámica, introducida en (2.1), y expresa la condición macroscópica necesaria para que se garantice la conservación de la masa. Por ello, también se la conoce como ecuación hidrodinámica para la conservación de la masa.

Por otro lado, para la conservación del momento la ecuación (3.61) nos queda

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \langle \mathbf{v} \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (nm \langle \mathbf{v} \mathbf{v} \rangle) = 0. \quad (3.65)$$

Considerando el valor medio de la densidad de masa del mismo modo que se hizo para obtener la ecuación (3.63), se llega a que

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \langle \mathbf{v} \mathbf{v} \rangle) = 0. \quad (3.66)$$

El segundo término de esta ecuación puede expresarse en función de la velocidad media \mathbf{u} , introduciendo

$$\mathbf{v} = \mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta}. \quad (3.67)$$

Esto es, $\boldsymbol{\zeta}$ se define como la velocidad menos su valor medio. Por tanto, $\langle \boldsymbol{\zeta} \rangle = 0$. De esta manera es directo obtener la siguiente expresión

$$\langle \mathbf{v}\mathbf{v} \rangle = \langle (\mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta})(\mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta}) \rangle = \mathbf{u}\mathbf{u} + \langle \boldsymbol{\zeta}\boldsymbol{\zeta} \rangle + 2\langle \boldsymbol{\zeta}\mathbf{u} \rangle = \mathbf{u}\mathbf{u} + \langle \boldsymbol{\zeta}\boldsymbol{\zeta} \rangle. \quad (3.68)$$

Definiendo el tensor de presiones

$$\bar{\bar{p}} = \rho \langle \boldsymbol{\zeta}\boldsymbol{\zeta} \rangle = m \int d\mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.69)$$

la ecuación (3.66) puede escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) + \nabla \cdot \bar{\bar{p}} = 0. \quad (3.70)$$

Hemos llegado así a la ecuación de balance para la cantidad de movimiento, en concreto, es la ecuación de Cauchy en la hidrodinámica macroscópica. Físicamente la importancia de esta ecuación radica en que la velocidad media de cualquier elemento fluido varía debido a las presiones que se ejercen sobre él por el resto de fluido (recuérdese que estamos en el caso de ausencia de fuerzas externas, por eso hemos obtenido la ecuación (2.2) particularizada para $\mathbf{F} = 0$). Si quisiéramos obtener propiamente ecuaciones de balance prácticas, tendríamos que determinar la expresión de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ que es solución de la ecuación de Boltzmann, para obtener expresiones explícitas para las componentes del tensor de presiones. Por supuesto esto involucra conocer las condiciones iniciales y condiciones de contorno del problema en cuestión.

Por último vamos a obtener la ecuación de balance para la energía. En este caso la ecuación (3.61) nos queda

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} nm \langle \mathbf{v}^2 \rangle \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} nm \langle \mathbf{v}\mathbf{v}^2 \rangle \right) = 0. \quad (3.71)$$

Recurriendo a la definición de $\boldsymbol{\zeta}$ es directo reescribir los términos que aparecen en paréntesis como

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \langle (\mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta})^2 \rangle = \mathbf{u}^2 + \langle \boldsymbol{\zeta}^2 \rangle + 2\langle \boldsymbol{\zeta}\mathbf{u} \rangle = \mathbf{u}^2 + \langle \boldsymbol{\zeta}^2 \rangle. \quad (3.72)$$

Análogamente para el segundo término,

$$\langle \mathbf{v}\mathbf{v}^2 \rangle = \langle (\mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta})(\mathbf{u} + \boldsymbol{\zeta})^2 \rangle = \mathbf{u} (\mathbf{u}^2 + \langle \boldsymbol{\zeta}^2 \rangle) + 2\mathbf{u} \langle \boldsymbol{\zeta}\boldsymbol{\zeta} \rangle + \langle \boldsymbol{\zeta}\boldsymbol{\zeta}^2 \rangle. \quad (3.73)$$

Sustituyendo estas ecuaciones obtenidas en la ecuación (3.71) y la definición de densidad media por partícula llegamos a que

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho \langle \zeta^2 \rangle + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u}^2 \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{u} + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \langle \zeta^2 \rangle + \rho \mathbf{u} \langle \zeta \zeta \rangle + \frac{1}{2} \rho \langle \zeta \zeta^2 \rangle \right) = 0. \quad (3.74)$$

Si recordamos la definición de energía interna media

$$\langle e_{int} \rangle = \frac{1}{2} \langle \zeta^2 \rangle = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3 \mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.75)$$

y definimos el flujo de calor como

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = \int d^3 \mathbf{v} \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.76)$$

nos queda

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e_{int} + \frac{1}{2} \rho u^2 \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{u} e_{int} + \mathbf{u} \cdot \bar{\bar{p}} + \langle \mathbf{J}_q \rangle \right) = 0, \quad (3.77)$$

que es la ecuación (2.3) en ausencia de fuerzas externas. Como dijimos en la introducción, hemos llegado a las ecuaciones de la conservación de la masa, momento lineal y energía interna de un elemento de fluidos conocidas como las ecuaciones de Navier-Stokes. En tres dimensiones, estas ecuaciones representan un sistema de cinco ecuaciones no lineales de segundo orden que se encuentran acopladas entre sí y que además no son cerradas. Esto es así porque en general el tensor de presiones y el flujo de calor no son función de la densidad, energía interna y de la velocidad \mathbf{u} . Por ello, para su resolución se suele recurrir o bien a simplificaciones o bien a técnicas de resolución numérica [3, 4, 5, 6].

Capítulo 4

Conclusiones

A continuación, enumeramos las conclusiones fundamentales de nuestro trabajo:

1. La ecuación de Boltzmann muestra la compatibilidad entre la reversibilidad microscópica, utilizada en su deducción al identificar las secciones eficaces de la colisión directa e inversa, y la irreversibilidad a nivel macroscópico, que emana del teorema H al mostrar que el gas diluido alcanza el estado de equilibrio a partir de cualquier preparación inicial.
2. El teorema H permite definir una entropía para estados fuera del equilibrio. Además, la entropía de Boltzmann $S = -k_B H$ coincide con la entropía termodinámica cuando se particulariza para el estado de equilibrio, esto es, cuando la función de distribución de velocidades tiene la forma de Maxwell-Boltzmann.
3. El crecimiento de S en el tiempo (equivalente al decrecimiento de H) va más allá del segundo principio de la termodinámica, y en consecuencia lo generaliza. Por una parte, la entropía del estado final es siempre mayor que la del estado inicial, aun cuando uno de ellos (o ambos) correspondan a situaciones fuera del equilibrio. Por otra, proporciona un sentido estadístico al segundo principio, ya que la entropía es un funcional de la función de distribución de una partícula.
4. Los resultados de Boltzmann son fundamentales en el desarrollo histórico de la Mecánica Estadística de no equilibrio. Es destacable que, prácticamente 150 años después del trabajo de Boltzmann, haya pocos resultados en Mecánica Estadística de no equilibrio que estén fundamentados de manera tan sólida y a la vez permitan obtener predicciones cuantitativas en situaciones físicas de interés. Asimismo, debemos destacar que el trabajo de Boltzmann (1872) es anterior a otros hitos en el desarrollo de la Mecánica Estadística, tanto de equilibrio (libro de Gibbs con la introducción del concepto

de colectivos, 1902) como de no equilibrio (artículo de Einstein sobre el movimiento Browniano, 1905).

5. La ecuación de Boltzmann proporciona la justificación microscópica de las ecuaciones de Navier-Stokes, que son la base de la hidrodinámica macroscópica. Además de permitir deducir estas ecuaciones al considerar los momentos correspondientes a los invariantes colisionales (masa, cantidad de movimiento y energía cinética), nos proporciona expresiones formales de magnitudes físicas como el tensor de presiones o el flujo de calor en términos de ciertos momentos de la función de distribución.
6. Existen métodos que permiten conectar las expresiones formales para el tensor de presiones y el flujo de calor obtenidas en teoría cinética, esto es, a partir de la ecuación de Boltzmann, con las expresiones fenomenológicas en que la contribución viscosa a la presión y el flujo de calor se consideran proporcionales a los gradientes de velocidad y temperatura, respectivamente. La complejidad matemática de estos métodos, como el de Chapman-Enskog, y la extensión requerida para este trabajo fin de grado son los motivos que nos han hecho omitir su tratamiento aquí.

Apéndice A

Deducción de $\frac{dH}{dt}$ para el término de colisión

En este apéndice determinamos la integral que aparece en la expresión de la evolución temporal de $H(t)$ del término de la colisión, ecuación (3.41).

Se renombran las variables $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}$ de la misma forma $\mathbf{v}'_1 \leftrightarrow \mathbf{v}'$ nos queda,

$$\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f_1 + 1). \quad (\text{A.1})$$

Sustituyendo,

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f + 1) = \\ &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f_1 + 1). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Es directo obtener de este modo que

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f f_1 + 2). \quad (\text{A.3})$$

De nuevo, renombrando las variables, $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$

$$\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f_1 f - f'_1 f') (\ln f'_1 f' + 2). \quad (\text{A.4})$$

Haciendo uso de la conservación del volumen fásico, de la propiedad de invariancia de la

sección eficaz, y teniendo en cuenta que $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| = |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'|$ queda

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f f_1) \ln \frac{f f_1}{f'_1 f'}, \quad (\text{A.5})$$

que es justamente (3.44).

Apéndice B

Integral de la ecuación de Boltzmann para los invariantes de colisión

En este apéndice vamos a calcular las integrales que aparecen en la ecuación (3.60). En primer lugar el primer sumando del término resulta

$$\int d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} \gamma = \frac{\partial}{\partial t} \int d^3\mathbf{v} f \gamma - \int d^3\mathbf{v} f \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \gamma \rangle) - n \left\langle \frac{\partial \gamma}{\partial t} \right\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Con respecto al segundo sumando, al integrar de nuevo por partes, se obtiene que

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \gamma &= \int d^3\mathbf{v} v_\alpha \cdot \frac{\partial f}{\partial x_\alpha} \gamma = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int d^3\mathbf{v} f v_\alpha \gamma - \int d^3\mathbf{v} f v_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n \langle v_\alpha \gamma \rangle) - n \left\langle v_\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x_\alpha} \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde v_α denota los componentes cartesianos de la velocidad.

Con respecto al término de la colisión en el segundo miembro de la ecuación de Boltzmann si $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$

$$\begin{aligned} &\int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \sigma(\Omega) (f'_1 f' - f f_1) \gamma(\mathbf{v}_1) = \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) (f'_1 f' - f f_1) (\gamma(\mathbf{v}) + \gamma(\mathbf{v}_1)). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

De nuevo se intercambian las variables $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}'$ y $\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| \sigma(\Omega) (f f_1 - f'_1 f') (\gamma(\mathbf{v}') + \gamma(\mathbf{v}'_1)) = \\ &= \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| (f'_1 f' - f f_1) (\gamma(\mathbf{v}) + \gamma(\mathbf{v}_1) - \gamma(\mathbf{v}') - \gamma(\mathbf{v}'_1)) = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Recuérdese que $\gamma(\mathbf{v}) + \gamma(\mathbf{v}_1) = \gamma(\mathbf{v}') + \gamma(\mathbf{v}'_1)$, ya que γ representa a un invariante de colisión. Teniendo en cuenta que la contribución del término de colisión, dada por (B.4), se anula, la combinación de (B.1) y (B.2) conduce a (3.61).

Bibliografía

- [1] J. de la Rubia Pacheco y J. J. Brey Abalo, *Introducción a la Mecánica Estadística* (Del Castillo, Madrid, 1978).
- [2] J.L. Lebowitz, *Boltzmann's entropy and time's arrow*, Physics Today **46**, 32-38 (1993).
- [3] A. Martín Domingo, Apuntes de Mecánica de Fluidos (Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2011); descargable desde el repositorio institucional de la UPM en el enlace <http://oa.upm.es/6934/>.
- [4] A. Crespo Martínez, *Mecánica de fluidos* (Paraninfo, Madrid, 2006).
- [5] F. Reif, *Fundamentos de Física Estadística y Térmica* (Del Castillo, Madrid, 1968).
- [6] X. Mora, *Las ecuaciones de Navier-Stokes ¿impredictibilidad incluso sin mariposas?* Méthode Science Studies Journal **93**, 67-73 (2017).
- [7] H. Goldstein, *Mecánica Clásica* (Reverté, Barcelona, 2013).
- [8] P. Résibois y M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids* (Wiley, New York, 1976).
- [9] W. Boyce y R. Di Prima, *Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera* (Limusa, México D.F. 2013).