

**“EL BALANCE DE ENTROPÍA EN LA DESCRIPCIÓN
DE GASES DENSOS”**

TESIS QUE PRESENTA

M. en Fís. Miguel Mayorga Rojas

para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Marzo, 1997

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

A LORENA

esposa y colega excepcional

AGRADECIMIENTOS

Agradezco ante todo, a la Dra. Rosa María Velasco Belmont por su paciente y atinada guía, no sólo en el trabajo que comprende esta tesis, sino por los cursos que de ella recibí.

A los sinodales, Dres. Eliezer Braun, Luis Felipe del Castillo, Eduardo Piña y Victor Romero, por su interés para revisar y opinar para mejorar la presentación de la tesis.

Al Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa por los apoyos brindados durante mi estancia para hacer el posgrado.

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

INDICE

CAPÍTULO UNO: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO DOS: FUNCIONALES DE ENTROPÍA PARA FLUIDOS DENSOS	
2.1 INTRODUCCIÓN	5
2.2 FUNCIONAL DE ENTROPÍA: PRIMER NIVEL DE DESCRIPCIÓN	6
2.3 FUNCIONAL DE ENTROPÍA: SEGUNDO NIVEL DE DESCRIPCIÓN	16
DISCUSIÓN	21
APÉNDICE 2.A	22
APÉNDICE 2.B	25
REFERENCIAS	28
CAPÍTULO TRES: ECUACIÓN DE BALANCE DE ENTROPÍA PRIMER NIVEL DE DESCRIPCIÓN	
3.1 INTRODUCCIÓN	30
3.2 ECUACIONES CINÉTICAS: JERARQUÍA BBGKY	31
3.3 BALANCE DE ENTROPÍA	36
DISCUSIÓN	40
REFERENCIAS	42
CAPÍTULO CUATRO: COTA SUPERIOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA	
4.1 INTRODUCCIÓN	44
4.2 COTA SUPERIOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA	45

4.3 SIGNIFICADO FÍSICO DE LA COTA SUPERIOR.....	49
4.4 CASO HOMOGÉNEO SIN CORRELACIÓN DE VELOCIDADES	53
DISCUSIÓN	56
REFERENCIAS	56

CAPÍTULO CINCO: INTERCAMBIO DE ENERGÍA EN GASES DENSOS

5.1 INTRODUCCIÓN.....	58
5.2 FLUJO DE ENTROPIA	59
5.3 PRODUCCIÓN DE ENTROPIA	62
DISCUSIÓN.....	69
REFERENCIAS	71

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	72
REFERENCIAS	78

CAPITULO UNO

INTRODUCCIÓN

El objetivo de la teoría cinética es comprender el comportamiento de los procesos irreversibles macroscópicos, en términos de propiedades microscópicas, en particular de las interacciones de las partículas.

En general, una teoría cinética debe cumplir con (1) las leyes de conservación, y (2) un teorema H, que describa la manera en que el fluido eventualmente alcanza el estado de equilibrio total. Con respecto al primer punto, es necesario contar con una expresión para la función de correlación de dos partículas a fin de poder describir el intercambio de energía entre las partículas. Con respecto al segundo punto, es necesario tener una funcional de entropía que tome en cuenta las correlaciones de las partículas, y encontrar la producción de entropía correspondiente, para tener con ello una manera de cuantificar los procesos irreversibles en términos de parámetros moleculares.

El sistema físico que se estudiará en esta tesis, es un fluido denso formado por N partículas, que interactúan unas con otras. Sería muy complejo trabajar con la dinámica de N cuerpos, sobre todo porque hay que tomar en cuenta el potencial intermolecular de las N partículas. Sin embargo es sabido que una descripción tan detallada no es necesaria si queremos extraer las propiedades meso ó macroscópicas del sistema. Esto invita a buscar una descripción más simple, a saber, que las partículas interactúan mediante potenciales intermoleculares suaves y por pares. También supondremos que el potencial intermolecular es central, y las partículas son esféricamente simétricas, de manera que no se toman en cuenta los grados de libertad internos, adicionalmente, por simplicidad se omitirán fuerzas externas. Esta simplificación es aparente, puesto que, los mayores avances en teoría cinética de gases densos, se han logrado aproximando el potencial intermolecular mediante una

parte de esfera dura mas una cola atractiva de largo alcance. Sin embargo, los coeficientes de transporte calculados con estas teorías, son sensibles a la selección del diámetro efectivo de esfera dura [1]. Por lo tanto es necesario desarrollar una teoría cinética más fundamental que incorpore el hecho de que las partículas interactúan con potenciales suaves.

La manera convencional de formular la teoría consiste en escribir las ecuaciones de la jerarquía BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) [2] y postular una cerradura a nivel de la función de distribución de dos partículas con lo cual se obtendría una ecuación generalizada de Boltzmann. El formalismo de máxima entropía (FME) provee de una herramienta para obtener cerraduras en la jerarquía de ecuaciones [3]. Por tratarse de un formalismo variacional, a cada restricción le corresponde un multiplicador de Lagrange; aún así, se puede elaborar un teoría de funciones de distribución (ffd), y posteriormente inducir el significado físico de los multiplicadores. Este formalismo se ha usado para elaborar teorías cinéticas para potenciales truncados, i.e., una parte fuertemente repulsiva mas una parte atractiva [1,4]. Se ha mostrado que cumplen las leyes de conservación así como el teorema H, pero su margen de aplicación es para tiempos muy cortos, y es necesaria una modificación *ad hoc* en el término de colisión a fin de obtener una descripción a tiempos largos [5]. Uno de los resultados obtenidos por estas teorías, consiste en que la parte atractiva del potencial intermolecular no contribuye a la producción de entropía [6]. Esto es una consecuencia del truncamiento del potencial, pues la parte atractiva es tratada como un término de campo medio. En esta tesis se presenta una teoría cinética, donde se mantiene el potencial intermolecular completo, de manera que tanto la parte repulsiva como la atractiva de las interacciones contribuyen a la disipación.

Uno de los principales problemas que se presentan en la formulación de una teoría cinética, es la obtención en una forma sistemática de una funcional de entropía, que dependa de las variables independientes (variables relevantes) que caracterizan el estado del sistema. Cuando estas variables se manejan como información disponible, la entropía adquiere un carácter informacional. Este punto es abordado en el segundo capítulo. Se

encuentra una entropía informacional en dos diferentes niveles de descripción, de manera que en el límite del equilibrio, coincide con muy buena aproximación con la entropía termodinámica medida experimentalmente, para una variedad de líquidos.

En el primer nivel de descripción, se manejan a las funciones de distribución (ffd) de una y dos partículas como variables relevantes. La entropía apropiada, está en términos de las ffd, y por lo tanto toma en cuenta las correlaciones de las partículas. Para tener una descripción completa, es necesario tener las ecuaciones de evolución de las ffd. En principio, corresponden a las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY. En el primer capítulo, se obtiene una expresión para la función de distribución de tres partículas. Esta ffd constituye una cerradura para las ecuaciones de la jerarquía [7], las cuales se usan en el segundo capítulo para obtener la evolución temporal de la funcional de entropía; y se muestra que obedece una ecuación de balance [8]. Como las ffd dependen de las coordenadas del espacio fase de las partículas, tanto el flujo como la producción de entropía corresponden al espacio fase μ^2 .

En el capítulo cuatro, se aborda el problema de obtener una cota superior para la producción de entropía. Dicha cota está en términos de la energía promedio disipada, debido a las interacciones de las partículas que componen el sistema, y por integrales informacionales tipo Fisher. Estas integrales son inversamente proporcionales a la varianza de la correspondiente función de distribución. Cuando ha alcanzado su cota superior, se concluye que la producción de entropía es positiva. Cuando las inhomogeneidades espaciales no son apreciables, se encuentra una ley de incremento de la entropía [9].

En el quinto capítulo, basándose en el significado físico de los multiplicadores de Lagrange asociados a las ffd, en el límite del equilibrio, i.e., los multiplicadores con los que se recupera la teoría de líquidos del equilibrio, se propone una forma funcional del tiempo y la posición para los multiplicadores. En esta propuesta se reconoce la existencia de dos campos de temperatura en el régimen cinético fuera de equilibrio. Estas temperaturas están asociadas a la energía cinética y potencial de las partículas, respectivamente. Cuando

se analiza la disipación de energía en la producción de entropía, se encuentra que cuando el balance de energía interna se ha completado, ambas temperaturas son iguales a la temperatura local, marcando con ello una transición del régimen cinético al hidrodinámico [10]. Finalmente se cierra el trabajo enumerando una serie de perspectivas.

REFERENCIAS

- [1] H. van Beijeren, *Kinetic theory of dense gases and liquids* en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, ed. H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357.
- [2] J.H. Ferziger and H.G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*(North Holland, Amsterdam 1972).
- [3] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco, *The closure hypothesis in the maximum entropy formalism*; *Physica A* **234** 830 (1997).
- [4] J. Karkheck, G. Stell, *Maximization of entropy, kinetic equations and irreversible thermodynamics*; *Phys. Rev. A* **25**, 3302 (1982).
- [5] E.G.D. Cohen, *Understanding nature through collisions*; *Am. J. Phys.* **61** 524 (1993).
- [6] J. Blawdziewicz, G. Stell, *Local H-theorem for a kinetic variational theory*; *J. Stat. Phys.* **56** 821 (1989).
- [7] L. Romero-Salazar, M. Mayorga, R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas*, *Physica A* **237** 150 (1997).
- [8] (a) M. Mayorga, L. Romero-Salazar, R.M. Velasco; *Entropy balance equation for a dense gas*; *Physica A* **237** 169 (1997).
(b) M. Mayorga, L. Romero-Salazar, R.M. Velasco; *Generalized entropy balance in a dense gas* Proceedings de First International Summer School on Topics in Nonequilibrium Statistical Mechanics, Porto Portugal, Springer Verlag (1995), (en prensa).
- [9] M. Mayorga, L. Romero-Salazar, R.M. Velasco; *Entropy production bound in a dense gas*, (sometido).
- [10] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas. Hydrodynamic description*, (en redacción).

CAPÍTULO DOS

FUNCIONALES DE ENTROPÍA PARA FLUIDOS DENSOS

RESUMEN

Usando el Formalismo de Máxima Entropía (FME), obtenemos la funcional de entropía apropiada para un gas denso en dos niveles de descripción. Cada nivel está descrito por variables independientes que caracterizan el estado del fluido, donde la entropía es una funcional aditiva de dichas variables. Se analiza la compatibilidad de las funcionales con la teoría de líquidos del equilibrio.

2.1 INTRODUCCIÓN

El Formalismo de Máxima Entropía es un principio variacional que nos permite obtener un ensamble estadístico fuera de equilibrio, el cual define a una funcional de máxima entropía bajo las restricciones impuestas al sistema físico de interés [1]. Cuando además obtengamos las ecuaciones de evolución para las restricciones, la descripción del sistema estará, en principio, completa [1].

En este capítulo estamos interesados en obtener las funcionales de entropía, para un gas denso monatómico neutro, en el cual todas sus partículas interactúan vía potenciales intermoleculares aditivos por pares. Ello en dos niveles de descripción diferentes.

En un primer nivel, se maximiza la funcional de entropía de Gibbs imponiendo como restricciones la normalización de la función de distribución (f.d.) de N partículas, así como las funciones de distribución (ff.d.) de una y dos partículas.

El formalismo variacional nos permite obtener una f.d. de N partículas, la cual es consistente con las restricciones mencionadas anteriormente. Dicha f.d. representa el ensamble

del sistema, el cual nos permite construir las ff.d. de una y dos partículas en términos de los multiplicadores de Lagrange asociados durante el proceso de maximización, así como la función de partición de N partículas, que en este caso corresponde al multiplicador de Lagrange asociado a la normalización del ensamble estadístico [2].

En un segundo proceso variacional, maximizamos la funcional de entropía obtenida en el primer nivel de descripción, tomando como restricciones ahora a las variables hidrodinámicas que caracterizan el estado macroscópico del fluido, a saber, las densidades locales de masa, ímpetu, energía por partícula y las fluctuaciones de la densidad.

Formalmente, lo anterior implica que, dada la información disponible, a saber, las funciones de distribución en un caso, y las variables hidrodinámicas en el otro, obtendremos una funcional de entropía informacional, que es una medida de la información, que caracteriza el estado del sistema como un todo.

En la sección 2, se obtiene la funcional de entropía, tomando como variables relevantes las funciones de distribución de una y dos partículas. En la sección 3 se analiza la funcional de entropía en el segundo nivel de descripción, donde las variables hidrodinámicas determinan el estado del fluido. Para ambas descripciones se analiza la conexión con la teoría de líquidos del equilibrio.

2.2 FUNCIONAL DE ENTROPÍA: PRIMER NIVEL DE DESCRIPCIÓN

El Formalismo de Máxima Entropía (FME), ofrece una guía para que, dada una funcional de entropía apropiada para un sistema complejo, se escojan las variables relevantes que caracterizan el estado del sistema, y se obtenga una nueva funcional de entropía, la cual tiene su valor máximo en dicho estado [1]. La descripción del estado es “completa”, cuando además, se obtienen las ecuaciones de evolución temporal de las variables relevantes. Al esquema anterior, también se le conoce como principio de máxima entropía (PME). No

existe una justificación a priori del principio, aunque se han encaminado algunos esfuerzos basados en el estudio de la naturaleza dinámica del sistema, para analizar la manera en que la entropía evoluciona a su valor máximo [3]. En este trabajo, no nos ocuparemos de la justificación del PME, simplemente lo usaremos como un método para hacer una descripción de los procesos irreversibles en fluidos densos.

El sistema que vamos a estudiar está formado por un conjunto aislado de N partículas idénticas, cada una de las cuales tiene tres grados de libertad traslacionales, y están confinadas en un volumen V . Las partículas interactúan por pares a través de potenciales intermoleculares, que dependen de la distancia de separación entre sus puntos centrales. Esta distancia es mucho mayor que la correspondiente longitud de onda térmica de de Broglie, de manera que el tratamiento de las interacciones es puramente clásico. Cada partícula tiene asignadas coordenadas espaciales y en ímpetu, $\mathbf{x}_i \rightarrow (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$), las cuales forman un espacio fase $6N$ -dimensional. En este espacio, llamado el espacio Γ , el estado del sistema está representado por un sólo punto, llamado *punto representativo ó estado microscópico*, y su cambio en el tiempo por una trayectoria única. Esta trayectoria a su vez, está determinada por las ecuaciones de Hamilton y depende de las condiciones iniciales. Para evitar esta dependencia, Gibbs introdujo el concepto de ensamble (conjunto representativo), que consiste de un conjunto muy grande de sistemas similares pero independientes, todos con las mismas condiciones externas y el mismo Hamiltoniano, pero condiciones iniciales diferentes. El ensamble está definido por la función de distribución de N partículas $\rho(\mathbf{x}^N; t)$, de manera que $\rho(\mathbf{x}^N; t)d\mathbf{x}^N$ es la probabilidad de que el estado microscópico del sistema se encuentre en el elemento de volumen del espacio fase $d\mathbf{x}^N$, alrededor del vector \mathbf{x}^N . Por otra parte, el número total de sistemas en el ensamble se conserva, entonces $\rho(\mathbf{x}^N; t)$ obedece una ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}^N; t)}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}^N} \cdot [\dot{\mathcal{X}} \rho(\mathbf{x}^N; t)] = 0, \quad (2.1)$$

donde, $\nabla_{\mathbf{x}^N}$ es el operador gradiente en el espacio fase Γ , $\dot{\mathcal{X}}$ denota al vector cuyas componentes son las derivadas temporales de las componentes de \mathbf{x}^N .

Por otra parte, el Hamiltoniano asociado a cada sistema es el siguiente,

$$H_N = \sum_{k=1}^s \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}) \right], \quad (2.2)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ es la distancia de separación entre las partículas ij , que interactúan a través del potencial intermolecular $\phi(r_{ij})$, este Hamiltoniano implica que la contribución potencial a la energía interna total es la suma de los potenciales intermoleculares tomados por pares.

Usando las ecuaciones de movimiento de Hamilton,

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

reescribimos la ec. de continuidad (2.1),

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}^N, t)}{\partial t} = -\mathcal{H}_N \rho(\mathbf{x}^N, t), \quad (2.4)$$

donde \mathcal{H}_N es el *operador Hamiltoniano* para un sistema de N partículas,

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i<j}^N \Theta_{ij}, \quad (2.5)$$

donde no se ha tomado en cuenta el efecto de una fuerza externa y el *operador de interacción molecular* Θ_{ij} está definido por

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}. \quad (2.6)$$

Dado que buscar la función de distribución $\rho(\mathbf{x}^N, t)$ solución de la ec. (2.4) es imposible puesto que N es muy grande, entonces es necesario buscar una representación más simple del estado del sistema que contenga la información de interés.

Consideraremos entonces las *funciones de distribución reducidas* $f^{(s)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s; t)$, donde $s < N$, definidas de la siguiente manera,

$$f^{(s)}(\mathbf{x}^s, t) = N(N-1)\dots(N-s+1) \int \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.7)$$

las cuales están definidas en términos de la función de distribución de N partículas $\rho(\mathbf{x}^N, t)$, que representa el ensamble estadístico del sistema, y describen la densidad de probabilidad de encontrar s diferentes partículas con coordenadas x_1, \dots, x_s respectivamente, al tiempo t .

Por otra parte, Gibbs definió una funcional de entropía asociada al ensamble estadístico antes mencionado, a saber,

$$S_G = -k_B \int \rho(\mathbf{x}^N; t) \ln \left(N! h^{3N} \rho(\mathbf{x}^N; t) \right) d\mathbf{x}^N \quad (2.8)$$

$N!$ es necesario para tomar en cuenta correctamente la densidad de estados en la entropía y h^{3N} se introduce para que dicha densidad sea adimensional, con h la constante de Planck.

Usando (2.1), y la ecuación de Liouville para $\rho(\mathbf{x}^N; t)$ se obtiene que S_G no cambia en el tiempo, para ensambles que representan a sistemas fuera de equilibrio, por lo tanto, no nos ayuda para tener una justificación estadística del comportamiento irreversible observado macroscópicamente.

Por otra parte, el sistema que estamos interesados en describir, corresponde a un gas denso de N partículas, que interactúan con potenciales intermoleculares aditivos por pares, por lo tanto, a nivel mesoscópico el estado del sistema puede describirse en términos de las f.d. de una y dos partículas. Para caracterizar el estado del sistema, necesitamos la f.d. de una partícula para obtener la densidad de número y la velocidad hidrodinámica, así como la f.d. de dos partículas para calcular la densidad de energía interna, la cual contiene una contribución de interacción potencial, de manera que la f.d. de dos partículas es un ingrediente esencial de la teoría. Por lo tanto, se requieren obtener las dos primeras

funciones de distribución reducidas.

En palabras del FME, deseamos encontrar la función de distribución de N partículas que maximiza la funcional de entropía de Gibbs S_G , que es consistente con las siguientes restricciones,

$$\int \rho(\mathbf{x}^N; t) d\mathbf{x}^N = 1, \quad (2.9)$$

$$f^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \quad (2.10)$$

y

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \int \sum_{i < j=1}^N \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_j) \rho(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N, \quad (2.11)$$

i.e., la normalización de la f.d. de N partículas y las ff.d. de una y dos partículas respectivamente.

El problema variacional se resuelve usando el método de multiplicadores de Lagrange y el correspondiente ensamble estadístico que resulta es el siguiente [5],

$$\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) = \frac{1}{N! h^{3N} Z_N} \left[\prod_{i=1}^N \exp(-\lambda(\mathbf{x}_i, t)) \right] \exp \left[- \sum_{i < j} \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right], \quad (2.12)$$

donde, Z_N es un factor de normalización que está definido de la siguiente manera,

$$Z_N(t) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \left[\prod_{i=1}^N \exp(-\lambda(\mathbf{x}_i, t)) \right] \times \exp \left[- \sum_{i < j} \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right] d\mathbf{x}^N. \quad (2.13)$$

$\lambda(\mathbf{x}, t)$ y $\gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)$ denotan a los multiplicadores de Lagrange asociados a las restricciones (2.10) y (2.11), respectivamente.

Ahora bien, por sustitución directa de $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N; t)$ en las ff.d., obtenemos las ff.d. de una y dos partículas, en términos de los multiplicadores de Lagrange,

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = \frac{Z_{N-1}(t)}{h^3 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right], \quad (2.14)$$

y

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{Z_{N-2}(t)}{h^6 Z_N(t)} \exp \left[-\lambda(\mathbf{x}_1, t) - \lambda(\mathbf{x}_2, t) - \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \times \\ \times \exp \left[-\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right], \quad (2.15)$$

donde, los factores $Z_{N-i}(t)$ tienen la misma estructura integral de la ec. (2.13), y los paréntesis angulares $\langle \dots \rangle_{N-i}$ simbolizan un promedio sobre un ensamble de $N - i$ partículas. Es necesario observar que se están tomando en cuenta las correlaciones en velocidad de las partículas, esto es debido a que los multiplicadores de Lagrange $\gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ son funciones tanto de los ímpetus de las partículas i, j como de sus coordenadas.

Con las ff.d. anteriores definimos la probabilidad condicional $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, en términos de las restricciones,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)}, \quad (2.16)$$

Sustituyendo (2.14) y (2.15), en (2.16), obtenemos $g^{(2)}$ en términos de los multiplicadores de Lagrange,

$$g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \exp[-\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)] Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t), \quad (2.17)$$

donde

$$Y^{(2)} = \left[\frac{Z_{N-2}(t) Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \exp \left[\sum_{k=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} \right) \right] \right], \quad (2.18)$$

es una generalización al estado fuera de equilibrio de la función de cavidad definida en teoría de líquidos [4], de hecho se trata de una función de dos cavidades que toma en cuenta el efecto residual de las correlaciones binarias causado por terceras partículas. Esto nos lleva a definir el análogo a un potencial químico fuera de equilibrio $\mu^{(N-l)}(\mathbf{x}_i, t)$ de la siguiente forma,

$$\beta_\phi(\mathbf{r}_i, t)\mu^{(N-l)}(\mathbf{x}_i, t) = \left\langle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-l}, \quad (2.19)$$

donde la función $\beta_\phi(\mathbf{r}_i, t)$, se ha introducido para que el potencial químico tenga las dimensiones de energía, y aunque en unidades es inversamente proporcional a la temperatura local, por el momento aplazaremos la discusión acerca de su significado físico.

Con la definición hecha anteriormente, se puede escribir la función de dos cavidades en la siguiente forma alternativa,

$$Y^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \left[\frac{Z_{N-2}(t)Z_N(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \exp \left[\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_1, t) + \beta_\phi(\mathbf{r}_2, t)\mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \times \\ \times \exp \left[-\beta_\phi(\mathbf{r}_1, t)\mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_1, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_2, t)\mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \quad (2.20)$$

así $\mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t)$ y $\mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t)$ representan potenciales químicos para conjuntos de $N-1$ y $N-2$ partículas respectivamente.

En equilibrio, la diferencia $\sum_{k=1}^2 \left(\left\langle \sum_{j=1}^N \gamma_{kj} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma_{kj} \right\rangle_{N-2} \right)$ que aparece en la función de cavidad (2.18), representa el trabajo necesario para introducir al azar a dos partículas en un sistema de $N-2$ partículas [2].

Lo anterior implica que $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, es una generalización a estados fuera de equilibrio, de la función de distribución radial del equilibrio [4], en términos de una función de cavidad. Es necesario observar que esta función contiene un peso estadístico que toma en cuenta el efecto de terceras partículas en las interacciones binarias, las cuales no son aisladas, tomando en cuenta con ello la inhomogeneidad del fluido tanto por correlaciones

espaciales como en velocidades de las partículas.

Para tomar en cuenta los efectos de terceras partículas con mayor detalle, construimos la f.d. de tres partículas, usando la definición (2.7) de ff.d. reducidas. Integrando $\rho^{ME}(\mathbf{x}_N, t)$ obtenemos la siguiente expresión,

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t)g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (2.21)$$

donde,

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \exp[\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t) + \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)]Y^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (2.22)$$

es una función de correlación de tres partículas fuera de equilibrio, la cual mide la probabilidad condicional de encontrar una tríada de partículas en los puntos fase $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ y \mathbf{x}_3 .

La función $Y^{(3)}$, juega el papel de una función de tres cavidades, que mide la persistencia de las correlaciones tanto espaciales como en velocidad. Este hecho es más claro al observar su forma explícita en términos de los potenciales químicos generalizados definidos anteriormente en (2.19).

$$Y^{(3)} = \left[\frac{Z_{N-3}(Z_N)^2}{(Z_{N-1})^3} \right] \exp \left[\sum_{k=1}^3 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq k \\ j=1}}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=4}^N \gamma(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-3} \right) \right]. \quad (2.23)$$

Esta expresión es una generalización directa de la función de dos cavidades escrita en la ec. (2.18), donde el argumento de la función exponencial representa el trabajo para introducir al azar tres partículas tomadas de una en una, en un conjunto de $N-3$ partículas.

Una forma alternativa de escribir la f.d. de tres partículas (2.21) es la siguiente,

$$f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t)f^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)f^{(1)}(\mathbf{x}_3, t)}\mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (2.24)$$

la cual define a una función $\mathcal{G}^{(3)}$ en términos de la función de correlación de tres partículas, y del producto de las funciones de correlación de dos partículas [6], a saber,

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t)g^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)\mathcal{G}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t). \quad (2.25)$$

Esta definición tiene la ventaja de que la función $\mathcal{G}^{(3)}$ interviene indirectamente, y ésta es una generalización directa, de la función que mide la importancia de las interacciones de tres partículas en la estructura de un líquido, tal y como se estudia en la teoría de líquidos del equilibrio [6]. De hecho, es justo esta función la que cuantifica el hecho de que las interacciones binarias no son aisladas. En la literatura se ha visto que simulaciones realizadas con el método de Montecarlo [7] permiten estudiar la estructura triple de un líquido en función de la densidad, sólo variando la intensidad de un potencial intermolecular suave. Para un gas diluído ó moderadamente denso, su valor se aproxima a la unidad, lo cual significa que la Aproximación de Superposición de Kirkwood ($\mathcal{G}^{(3)} = 1$) es válida para estos casos. Conforme la densidad aumenta, la función de correlación triple difiere de la unidad en una forma no trivial, mostrando con ello la importancia que tienen los estudios de la estructura triple en líquidos.

Por otra parte, avanzando en el Formalismo de Máxima Entropía, queremos obtener la expresión de la nueva funcional de entropía. Lo cual quiere decir, la funcional de entropía escrita en términos de $f^{(1)}$ y $f^{(2)}$; que se obtiene por sustitución directa del ensamble (2.12) en la entropía de Gibbs (2.8) [5a] (Apéndice A), a saber,

$$S_I(t) = -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 - \frac{k_B}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + S_{exc}(t), \quad (2.26)$$

donde el primer sumando es un término tipo Boltzmann, aunque es necesario observar que $f^{(1)}$ (ec. 2.14) depende de las correlaciones promedio entre las partículas a través del multiplicador de Lagrange $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, t)$, lo cual puede verse claramente de la función de correlación por pares fuera de equilibrio (2.17). El subíndice I etiqueta a la entropía informacional del primer nivel de descripción. El primer sumando, es un término ideal, e implica que las partículas tienen accesible todo el volumen del sistema. El segundo sumando es una contribución que es producto de la correlación entre pares de partículas, que toma en cuenta que las partículas no se mueven libremente; por el contrario, su movimiento se lleva a cabo dentro de una jaula formada por las partículas que las rodean.

Esta funcional es equivalente a nivel de correlaciones por pares, a la entropía estadística de granulamiento grueso que H.S. Green obtuvo al desarrollar la entropía de Gibbs [8]. En nuestro tratamiento ésta se obtuvo usando el Formalismo de Máxima Entropía, produciendo con ello una entropía, que es una función aditiva de las funciones independientes que caracterizan el estado del sistema, a saber, $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$, donde, a diferencia de la expresión de Green [9], $g^{(2)}$ depende de las velocidades de las partículas. Por último, el tercer término representa una parte de exceso fuera de equilibrio (relativa al gas denso modelado con correlaciones binarias), que no depende de las variables relevantes (funciones de distribución), y que tiene la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{exc}(t) = k \ln Z_N - Nk \left\{ \left\langle \beta(\mathbf{r}_1, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_1, t) \right\rangle_N - \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t) h^3} \right] \right\} - \\ - \frac{N(N-1)}{2} k \left\{ \sum_{i=1}^2 \left\langle \beta(\mathbf{r}_i, t) (\mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t) - \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t)) \right\rangle_N - \ln \left[\frac{Z_N(t) Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Cada término en esta expresión toma en cuenta las interacciones residuales de dos partículas cualesquiera, cuando se introducen en un ensamble de $N-1$ ó $N-2$ partículas. Están relacionados de manera explícita con los factores de normalización asociados a ρ^N , $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$; a través de combinaciones de los coeficientes Z_N , Z_{N-1} y Z_{N-2} .

En otras palabras, se puede ver como una manera complicada de expresar el multiplicador de Lagrange que proviene de la normalización y no puede ser una función de las otras restricciones, que en nuestro caso están dadas a través de las ff.d de una y dos partículas. Esta es una característica que nos permitirá trabajar con la diferencia $S_I - S_{exc}$, según veremos en el siguiente capítulo.

Otro aspecto importante que se observa en la expresión para la entropía (2.26), es que las ff.d no están factorizadas en una parte cinética y otra configuracional (lo cual sería válido únicamente en equilibrio), debido a que las funciones de Lagrange dependen tanto de la velocidad como de las coordenadas espaciales; este punto es importante, pues sería una de las principales dificultades para implementar un cálculo numérico de la entropía haciendo uso de la dinámica molecular [9].

2.3 FUNCIONAL DE ENTROPÍA: SEGUNDO NIVEL DE DESCRIPCIÓN

En esta sección desarrollaremos un segundo nivel de descripción para el fluido. De acuerdo con Lewis [1], podemos introducir nuevas funciones que caractericen el estado del sistema, de manera que estén relacionadas vía una transformación lineal con las funciones de estado del nivel de descripción anterior. Esta transformación, se manifiesta con la definición de densidades locales. Nos restringiremos a usar las variables macroscópicas locales que se conservan, a saber, la densidad, el ímpetu, la energía interna, así como la normalización de la función de correlación $g^{(2)}$.

Lo anterior quiere decir, que dentro del formalismo de máxima entropía, se maximizará la funcional (2.26) obtenida en FME-I, bajo las siguientes restricciones:

la densidad de masa local,

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \int m f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \quad (2.28)$$

la densidad de ímpetu local,

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{\mathbf{p}_1}{m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \quad (2.29)$$

la densidad de energía interna,

$$e(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.30)$$

y las fluctuaciones de la densidad $\alpha(\mathbf{r}_1, t)$, las cuales están relacionadas con la normalización de $g^{(2)}$, a través de la siguiente definición,

$$\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} [\alpha(\mathbf{r}_1, t) - 1] = \int \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - Y^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \quad (2.31)$$

Donde $Y^{(2)}$ es el valor asintótico de la función de correlación $g^{(2)}$, i.e. el valor que adquiere en una distancia mayor al alcance efectivo del potencial intermolecular. Representa por lo tanto la contribución de largo alcance para $g^{(2)}$.

El proceso de maximización ahora nos lleva a la obtención de las funciones de distribución, $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$, que maximizan la funcional de entropía (2.26) [5a,10], a saber,

$$f^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{\beta(\mathbf{r}_1, t)}{2\pi m k_B} \right)^{3/2} \exp - \left[\frac{\beta(\mathbf{r}_1, t) [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m k_B} \right], \quad (2.32)$$

donde $\beta(\mathbf{r}_1, t)$ es el multiplicador de Lagrange asociado a la energía interna (2.30). Esta función de distribución, tiene la estructura de una Maxwelliana local, representando con ello la distribución de velocidades de un sistema en equilibrio local. Por otra parte, la

función de correlación $g^{(2)} = \frac{f^{(2)}}{f^{(1)}(1)f^{(1)}(2)}$, que maximiza a la funcional de entropía (2.26), es la siguiente (Apéndice B),

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) = Y^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) \exp\left(-\phi(|\mathbf{s}|)\beta(\mathbf{r}_1, t)\right), \quad (2.33)$$

con $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ la distancia relativa entre dos partículas, y

$$Y^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \exp(-\delta(\mathbf{r}_1, t)), \quad (2.34)$$

la función de cavidad, que toma en cuenta las interacciones residuales en el fluido, de hecho, en el límite de bajas densidades su valor sería la unidad, de manera que la función de correlación (2.33) sería igual al factor de Boltzmann $\exp\left(-\phi(|\mathbf{s}|)\beta(\mathbf{r}_1, t)\right)$. Por otra parte hay que observar, que a diferencia de la función de correlación del primer esquema de maximización (ec. 2.17), la $g^{(2)}$ apropiada para este nivel de descripción toma en cuenta únicamente las correlaciones espaciales de las partículas, lo cual significa, que ya han relajado las correlaciones en velocidades.

Sustituyendo las funciones de distribución (2.32-34) en la energía interna (2.30) se obtiene la siguiente identidad

$$e(\mathbf{r}_1, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{\beta(\mathbf{r}_1, t)m} + \int \frac{\phi_{12}}{2} f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (2.35)$$

donde $f^{(2)}$ depende de β . Con esta ecuación identificamos al multiplicador de Lagrange β con la temperatura local definida con la energía interna,

$$\beta(\mathbf{r}_1, t) = \frac{1}{k_B T(\mathbf{r}_1, t)}. \quad (2.36)$$

Sustituyendo (2.36) en (2.35) obtenemos la ecuación para la energía interna local

$$e(\mathbf{r}_1, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} k_B T(\mathbf{r}_1, t) + \int \frac{\phi_{12}}{2} f^{(2)} ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (2.37)$$

donde hay que observar que $f^{(2)}$ es una funcional de la densidad y la temperatura local. Para encontrar el multiplicador asociado a la normalización $\delta(\mathbf{r}_1, t)$, es necesario sustituir las funciones de distribución (2.32-33) en las fluctuaciones de la densidad (2.31). Para esto hay que tomar en cuenta la identificación de la función de Lagrange de la energía interna (2.36). Tomando esto en consideración, la identidad (2.31) se modifica de la siguiente manera,

$$\alpha(\mathbf{r}_1, t) - 1 = Y^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) \int \frac{\rho(\mathbf{s}, t)}{m} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) ds, \quad (2.38)$$

donde se ha definido

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) = \exp\left(-\frac{\phi(|\mathbf{s}|)}{k_B T(\mathbf{r}_1, t)}\right) - 1, \quad (2.39)$$

que representa una generalización al régimen local de la función de Mayer para fluidos inhomogéneos en equilibrio. De hecho la ecuación (2.38) define a la función $Y^{(2)}(\mathbf{r}_1, t)$, y por lo tanto a la función de Lagrange asociada a las fluctuaciones de la densidad.

Por otra parte, por sustitución directa de las funciones de distribución (2.32-33) en (2.26), se encuentra la funcional de entropía apropiada para este siguiente nivel de descripción, en términos de las restricciones, a saber,

$$S_{II}[\rho, \rho\mathbf{u}, e] = \int \frac{\epsilon(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}_1, t)} d\mathbf{r}_1 - k_B \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T(\mathbf{r}_1, t)} \right)^{3/2} \right] d\mathbf{r}_1 + \\ + k_B \int f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) \delta(\mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1 ds, \quad (2.40)$$

donde hemos tomado en cuenta la expresión para la energía interna local dada por la ec. (2.37), y el subíndice *II*, indica que la funcional de entropía corresponde al segundo nivel de descripción.

Una forma alternativa de escribir la funcional de entropía es a partir de la definición del potencial químico ideal local μ^{id} que se identifica en la función de distribución Maxwelliana local (2.32),

$$\mu^{id}(\mathbf{r}_1, t) = k_B T(\mathbf{r}_1, t) \ln \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} - \frac{3k_B T(\mathbf{r}_1, t)}{2} \ln[2\pi m k_B T(\mathbf{r}_1, t)]. \quad (2.41)$$

con esta definición, la función de distribución $f^{(1)}$ se reescribe de la siguiente manera,

$$f^{(1)} = \exp - \left[\frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2mk_B T(\mathbf{r}_1, t)} + \frac{\mu^{id}(\mathbf{r}_1, t)}{T(\mathbf{r}_1, t)} \right]. \quad (2.42)$$

Por otra parte, identificamos al potencial químico de exceso $\mu^{exc}(\mathbf{r}_1, t)$, en el último sumando de la funcional de entropía, a saber,

$$-\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{mT(\mathbf{r}_1, t)} \mu^{exc}(\mathbf{r}_1, t) = k_B \int f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) [1 + \delta(\mathbf{r}_1, t)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{s}, \quad (2.43)$$

de acuerdo con la definición (2.34), obtenemos una expresión que relaciona al potencial químico de exceso con la función de cavidad,

$$\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{mT(\mathbf{r}_1, t)} \mu^{exc}(\mathbf{r}_1, t) = k_B \int f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) \ln Y^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{s}. \quad (2.44)$$

con estas definiciones, la funcional de entropía queda de la siguiente manera,

$$S_{II}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{e(\mathbf{r}_1, t)}{T(\mathbf{r}_1, t)} - \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{mT(\mathbf{r}_1, t)} (\mu(\mathbf{r}_1, t) + \mu(\mathbf{r}_1, t)^{exc}). \quad (2.45)$$

Esta expresión puede reescribirse en términos de la energía libre de Helmholtz $A(\mathbf{r}_1, t)$, que está relacionada con el potencial químico total de la siguiente forma,

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{mT(\mathbf{r}, t)} (\mu(\mathbf{r}, t) + \mu(\mathbf{r}, t)^{exc}). \quad (2.46)$$

Esta definición permite escribir la entropía local en una forma análoga a la termostática, en términos de la energía interna local y la energía libre de Helmholtz local,

$$S_{II}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{\epsilon(\mathbf{r}_1, t)}{T(\mathbf{r}_1, t)} - \frac{A(\mathbf{r}_1, t)}{T(\mathbf{r}_1, t)}. \quad (2.47)$$

Esta expresión coloca a la funcional de entropía estadística en un nivel de descripción correspondiente al equilibrio local, donde tanto la energía interna como la energía libre contienen una parte ideal y otra de exceso debido a las interacciones intermoleculares. Con respecto a la energía interna, la parte ideal corresponde a la energía cinética de las partículas y la componente de exceso es la energía potencial intermolecular. Para analizar la energía libre, hay que tomar en cuenta que se está haciendo una descripción para un elemento pequeño del fluido, el cual intercambia partículas con el resto del sistema, de manera que la parte ideal de la energía libre representa el cambio de energía cinética debido al cambio en el número de partículas en un elemento del fluido; por otra parte, la energía libre de exceso mide el cambio de energía potencial por intercambio de partículas.

2.4 DISCUSIÓN

Uno de los resultados importantes que se desprenden de este capítulo es la utilidad del formalismo de máxima entropía para que, con un mínimo de información disponible, se obtenga en forma sistemática una funcional de entropía informacional para el sistema. Así, para el caso de un fluido monatómico neutro y denso, se han obtenido expresiones generales para la entropía informacional en dos niveles de descripción. En el primer nivel se obtuvo una funcional (ec. 2.26), en términos de dos funciones de distribución que toman en cuenta las correlaciones de las partículas tanto en posición como en velocidad. Un efecto importante que surge al pasar a un segundo nivel de descripción, es el hecho de que el efecto de las correlaciones de la velocidad, se tiene que tomar en cuenta en forma promedio a través de las fluctuaciones de la densidad. Esto constituye una restricción a nivel de la funcional de entropía del primer nivel de descripción. Por otra parte, para efectos de

comparación, hay que señalar que cuando se sustituyen las funciones de distribución en el límite del equilibrio, en la funcional de entropía, entonces se obtiene una expresión estadística para la entropía en términos de parámetros moleculares. De hecho, cuando se sustituye a $f^{(1)}$ como la Maxwelliana total y $g^{(2)}$ como la función de correlación de pares, para una densidad y temperatura dadas, la funcional de entropía coincide con la entropía termodinámica medida experimentalmente para el argón líquido [11], para el líquido de esferas duras, y para 22 líquidos metálicos (sin excitación electrónica) [12]. Se ha encontrado que la contribución a la entropía de la correlación de pares, presenta un comportamiento universal con respecto a la temperatura para una gran variedad de líquidos metálicos [12]. Así, cuando la temperatura aumenta, las interacciones disminuyen paulatinamente, y la energía cinética de las partículas aumenta, y entonces, disminuye la magnitud de la contribución por correlaciones. En la literatura se ha usado para cuantificar la entropía a volumen constante, necesaria para disolver la estructura de largo alcance de un cristal, i.e. la entropía necesaria para que un cristal en equilibrio, cambie a fase líquida. También se han incluido correlaciones angulares entre las moléculas para estudiar una mezcla de moléculas simples en agua [13], y la entropía del agua [14].

APÉNDICE 2.A

Funcional de entropía $S_I(t)$

Sustituyendo la función de distribución de N partículas $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ (ec. 2.12) en la entropía de Gibbs (2.8), se obtiene una expresión en términos de los multiplicadores de Lagrange,

$$S_I(t) = k \left\langle \sum_{i=1}^N \lambda(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N + k \left\langle \sum_{i,j}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N + k \ln Z_N. \quad (2a.1)$$

De la función de distribución de una partícula (2.14), puede despejarse la función de Lagrange λ ,

$$\lambda(\mathbf{x}_i, t) = -\ln f_1^{(1)} + \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] + \left\langle \sum_{j \neq i}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1}. \quad (2a.2)$$

Ahora es necesario promediar con el ensamble $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ y sumar en las N partículas. Haciendo esta operación en el primer término de la expresión (2a.2),

$$\begin{aligned} -\sum_{i=1}^N \left\langle \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N &= -\sum_{i=1}^N \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}^N \\ &= -\sum_{i=1}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-1} \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\ &= -\sum_{i=1}^N \int \frac{(N-1)!}{N!} f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \quad (2a.3) \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i \\ &= -\int f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) \ln f_i^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) d\mathbf{x}_i. \end{aligned}$$

Promediando ahora el segundo término de (2a.2),

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right] \right\rangle_N = N \ln \left[\frac{Z_{N-1}(t)}{Z_N(t)h^3} \right]. \quad (2a.4)$$

Para el promedio del tercer término de (2a.2), usamos la definición (2.19),

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \left\langle \sum_{j \neq i}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle \right\rangle_N = N \langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \rangle_N \quad (2a.5)$$

Sustituyendo las funciones de distribución (2.14-15) en la probabilidad condicional (2.16), se puede despejar el multiplicador de Lagrange γ ,

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) &= -\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \\ &- \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right). \end{aligned} \quad (2a.6)$$

Lo que se requiere ahora es promediar en el ensamble $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ y sumar sobre todos los pares de partículas, iniciando con el primer término del miembro derecho de (2a.6) tenemos,

$$\begin{aligned} - \sum_{i<j}^N \left\langle \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N &= - \sum_{i<j}^N \int \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= - \sum_{i<j}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \sum_{i<j}^N \frac{1}{N(N-1)} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \end{aligned} \quad (2a.7)$$

dado que el segundo sumando del miembro derecho de (2a.6) depende únicamente del tiempo, se obtiene la siguiente identidad,

$$- \sum_{i<j}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\rangle_N = - \frac{N(N-1)}{2} \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right]. \quad (2a.8)$$

Promediando ahora el último término de (2a.6),

$$\begin{aligned} &- \sum_{i=1}^2 \left\langle \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right) \right\rangle_N \\ &= - \sum_{i<j}^N \left\langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N. \end{aligned} \quad (2a.9)$$

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) &= -\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) + \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \\ &\quad - \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right). \end{aligned} \quad (2a.6)$$

Lo que se requiere ahora es promediar en el ensamble $\rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t)$ y sumar sobre todos los pares de partículas, iniciando con el primer término del miembro derecho de (2a.6) tenemos,

$$\begin{aligned} - \sum_{i<j}^N \left\langle \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_N &= - \sum_{i<j}^N \int \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^N \\ &= - \sum_{i<j}^N \int \int \rho^{ME}(\mathbf{x}^N, t) d\mathbf{x}^{N-2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \sum_{i<j}^N \frac{1}{N(N-1)} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ &= - \frac{1}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \end{aligned} \quad (2a.7)$$

dado que el segundo sumando del miembro derecho de (2a.6) depende únicamente del tiempo, se obtiene la siguiente identidad,

$$- \sum_{i<j}^N \left\langle \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right] \right\rangle_N = - \frac{N(N-1)}{2} \ln \left[\frac{Z_N(t)Z_{N-2}(t)}{(Z_{N-1}(t))^2} \right]. \quad (2a.8)$$

Promediando ahora el último término de (2a.6),

$$\begin{aligned} &- \sum_{i=1}^2 \left\langle \left(\left\langle \sum_{j=3}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-2} - \left\langle \sum_{j=2}^N \gamma(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t) \right\rangle_{N-1} \right) \right\rangle_N \\ &= - \sum_{i<j}^N \left\langle \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-2)}(\mathbf{x}_i, t) - \beta_\phi(\mathbf{r}_i, t) \mu^{(N-1)}(\mathbf{x}_i, t) \right\rangle_N. \end{aligned} \quad (2a.9)$$

Sustituyendo (2a.3-5) en (2a.2) y (2a.7-9) en (2a.6), y posteriormente (2a.2) y (2a.6) en (2a.1), se obtiene la entropía informacional (2.26) en el primer nivel de descripción.

APÉNDICE 2.B

Función de correlación $g^{(2)}$ en el segundo nivel de descripción

En este apéndice se detalla el proceso variacional para obtener la probabilidad condicional (función de correlación) $g^{(2)}$ en el segundo nivel de descripción. Con la entropía informacional del primer nivel de descripción (eq. 2.26), se construye la siguiente función,

$$\begin{aligned}
\mathcal{I} = & S_I(t) + \left[\int \alpha_1(\mathbf{r}_1, t) \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) - \int m f^{(1)} d\mathbf{p}_1 \right) d\mathbf{r}_1 \right] + \\
& + \left[\int \alpha_2(\mathbf{r}_1, t) \cdot \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) - \int d\mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1}{m} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right) d\mathbf{r}_1 \right] + \\
& + \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \left[\epsilon(\mathbf{r}_1, t) - \left(\int \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left(\frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right] + \\
& + \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} \Delta(\mathbf{r}_1, t) - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left(\int [f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - Y^{(2)} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right) \right] d\mathbf{r}_1 \right]. \tag{2B.1}
\end{aligned}$$

Ahora se hace la variación funcional del primer término de esta ecuación,

$$\begin{aligned}
\delta S_I = & -k_B \int \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln h^3 f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \right] \delta g_{lk}^{(2)} d\mathbf{x}_1 - \\
& - k_B \frac{1}{2} \int \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} \left[f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \delta g_{lk}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \tag{2B.2}
\end{aligned}$$

Simplificando esta expresión,

$$\begin{aligned} \delta S_I(t) = & -k_B \frac{1}{2} \int \left\{ \left[\frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \right. \\ & \left. - k_B \frac{1}{2} \int \left[\frac{1}{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \frac{\delta}{\delta g_{kl}^{(2)}} g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right] f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (2B.3)$$

analizando por separado las siguientes variaciones,

$$\frac{\delta f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} = \frac{\delta f_i^{(1)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = 0, \quad (2B.4)$$

$$\frac{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} = \frac{\delta g_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j), \quad (2B.5)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\delta f^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, t)}{\delta g^{(2)}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l, t)} &= \frac{\delta f_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} = f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t) \frac{\delta g_{ij}^{(2)}}{\delta g_{kl}^{(2)}} \\ &= f^{(1)}(\mathbf{x}_i, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_j, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_j). \end{aligned} \quad (2B.6)$$

Sustituyendo (2B.4)-(2B.6) en la expresión (2B.3) se obtiene lo siguiente,

$$\begin{aligned} \delta S_I(t) = & -\frac{k_B}{2} \int \left\{ f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \right. \\ & \left. - k_B \frac{1}{2} \int [\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2)] \frac{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ = & -k_B \frac{1}{2} \int \left\{ \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) \left[f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \right. \right. \\ & \left. \left. + f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \right\} \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ = & -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (2B.7)$$

Análogamente se hacen las variaciones de los otros términos que componen a la funcional \mathcal{I}

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{I} = & -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \times \\
& \times \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \\
& - \left[\int \alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \frac{1}{2} \int \phi(r_{12}) \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \right] + \\
& - \left[\int \alpha_4(\mathbf{r}_1, t) \left[\delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \right].
\end{aligned} \tag{2B.8}$$

Si ahora se agrupan estos tres términos en una sola integral, separando los factores comunes

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{I} = & -k_B \frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_2) f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \times \\
& \times \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + 1 + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}_1, t) \phi(r_{12})}{k_B} + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}_1, t)}{k_B} \right] \delta g_{kl}^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1.
\end{aligned} \tag{2B.9}$$

Haciendo un cambio de variable del vector posición al vector posición del centro de masas $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ y posición relativa $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ incluyendo dos integraciones con las respectivas funciones $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ y $\delta(\mathbf{s} - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))$ en (2B.9).

Por otra parte, como la variación en \mathcal{I} debe ser un extremo entonces la suma de los términos dentro de los paréntesis cuadrados, de (2B.9), deben anularse,

$$\left[\ln g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s} + \mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) + 1 + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} + \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] = 0. \tag{2B.10}$$

Reescribiendo esta ecuación obtenemos el resultado final,

$$\begin{aligned}
g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, t) &= \exp \left[-1 - \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B} - \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)}{k_B} \right] \\
&= \exp[-\delta(\mathbf{r}, t)] \exp[-\beta(\mathbf{r}, t) \phi(|\mathbf{s}|)],
\end{aligned} \tag{2B.11}$$

donde $\delta(\mathbf{r}, t) = 1 + \frac{2\alpha_4(\mathbf{r}, t)}{k_B}$ y $\beta(\mathbf{r}, t) = \frac{\alpha_3(\mathbf{r}, t)}{k_B}$.

La expresión (2B.11) muestra que la función de correlación $g^{(2)}$, en el segundo nivel de descripción, depende únicamente de las posiciones.

REFERENCIAS

- [1] R.M. Lewis; *A unifying principle in statistical mechanics*, J. Math. Phys. **8**, 1448 (1967).
- [2] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas* Physica A **237** 150 (1997).
- [3] M.C. Mackey; *The dynamic origin of increasing entropy*, Rev. Mod. Phys. **61**, 981 (1989).
- [4] J.P. Hansen and I.R. McDonald *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, N.Y. 1976).
- [5] (a) L. Romero-Salazar; *El formalismo de máxima entropía para gases densos*, Tesis doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1997).
(b) L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas*, Physica A **237** 150 (1997).
- [6] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco; *The closure hypothesis in the maximum entropy formalism*, Physica A **234** 830 (1997).
- [7] (a) E.A. Muller, K.E. Gubbins; *Triplet correlation function for hard sphere systems*, Mol. Phys. **80**, 91 (1993).
(b) B. Bildstein, G. Kahl; *Triplet correlation functions for hard spheres: Computer simulation results*, J. Chem. Phys. **100** 5882 (1994).
- [8] H.S. Green *The Molecular Theory of fluids* (North Holland, Amsterdam (1952))
- [9] D.J. Evans; *On the entropy of nonequilibrium states*, J. Stat. Phys. **57**, 745 (1989)
- [10] L. Romero-Salazar, M. Mayorga y R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas. Hydrodynamic description*, (en redacción).
- [11] D.C. Wallace; *Statistical entropy and a qualitative gas-liquid phase diagram* Phys. Rev. A **38** 469 (1988).
- [12] D.C. Wallace; *Statistical mechanical theory of liquid entropy*, Int. J. Quant. Chem. **433** 615 (1994).

- [13] T. Lazaridis, M. E. Paulaitis; *Entropy of hydrofobic hydration: A new statistical mechanical formulation*; J. Phys. Chem. **96** 3847 (1992).
- [14] T. Lazaridis, M. Karplus; *Orientalional correlations and entropy in liquid water*; J. Chem. Phys. **105** 4294 (1996).

CAPÍTULO TRES

ECUACIÓN DE BALANCE DE ENTROPÍA PRIMER NIVEL DE DESCRIPCIÓN

RESUMEN

Se usa la funcional de entropía correspondiente al primer nivel de descripción, que se obtuvo en el capítulo anterior. Se reescriben las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY en términos de potenciales intermoleculares efectivos, y se usan para obtener la ecuación de balance para la funcional de entropía.

3.1 INTRODUCCIÓN

El balance de entropía juega un papel central en la descripción de la dinámica de los procesos irreversibles de un sistema termodinámico. El estudio detallado de la producción de entropía nos permite analizar las fuentes de disipación, así como su relación con las causas que producen dichos efectos en un sistema macroscópico [1]. A fin de encontrar las bases microscópicas de los procesos irreversibles en un fluido denso, podemos escoger una descripción cinética en la cual se tomarían en cuenta las interacciones entre las partículas y con ello estudiar la manera en que el sistema evoluciona al estado de equilibrio [2]. El modelo cinético más simple para un fluido es el que considera a las partículas como esferas duras. El primer intento para describir a un gas moderadamente denso se dió con la ecuación de Enskog [3]. Se han estudiado algunas generalizaciones de dicha ecuación a fin de obtener una teoría cinética compatible con la Termodinámica Irreversible [4]. En algunos casos se ha construido la funcional de entropía apropiada para el modelo, y se ha

demostrado el correspondiente teorema H local y global [5a-c]. También se ha usado el FME para obtener funcionales de entropía apropiadas para fluidos cuyas partículas tienen interacciones instantáneas, a saber, de esfera dura, esferas duras más un término de cola atractiva (el cuál actúa como un término de campo promedio), así como potenciales de pozo cuadrado. Para cada modelo se ha demostrado el teorema H correspondiente [6a-b].

En la sección 3.2 se presentan las ecuaciones cinéticas que componen la teoría, a saber, las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) [2] reescritas en términos de potenciales efectivos para dos partículas que interactúan con el resto del fluido. La sección 3.3 está dedicada al cálculo de la ecuación de balance de la funcional de entropía obtenida en FME I; análisis que se lleva a cabo sin hacer alguna aproximación en densidad ó en escalas de tiempo. En la última sección se hacen algunas observaciones sobre la teoría presentada.

3.2 ECUACIONES CINÉTICAS: JERARQUÍA BBGKY

En la sección 2.1 se ha caracterizado al sistema que queremos describir con el ensemble estadístico que maximiza la funcional de entropía de Gibbs. Se hizo la observación de que el número total de sistemas que componían el ensamble permanecía constante, por lo tanto, la razón de decremento del número de puntos representativos en un elemento de volumen del espacio fase Γ es igual al número de puntos que abandonan el mismo volumen por unidad de tiempo. Esto se representó en la ecuación de continuidad (2.1). Este hecho da lugar a la ecuación (2.4), la cual es una forma alternativa de escribir la ecuación de Liouville.

Exigimos ahora que ρ sea simétrica ante el intercambio de partículas, lo cual es físicamente razonable, y además integramos la ecuación (2.4) con respecto a las variables $\mathbf{x}_{s+1}, \dots, \mathbf{x}_N$. Todos los términos de la forma $\mathbf{p}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i}$ y $\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \phi(r_{ij}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \rho$, con $i > s$, son

cero al hacer las integraciones. Obtenemos entonces las ecuaciones de la jerarquía BBGKY [2],

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^s \left(\frac{\mathbf{p}_k}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} - \sum_{j=1}^s \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{kj}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} \right) \right] f^{(s)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t) = \sum_{k=1}^s \int \nabla_{\mathbf{r}_k} \phi(r_{k,s+1}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k} f^{(s+1)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{s+1}, t) d\mathbf{x}_{s+1}. \quad (3.1)$$

Este conjunto de ecuaciones expresa la evolución temporal de las funciones de distribución de s partículas en términos de las funciones de distribución de $s+1$ partículas, y por lo tanto constituyen un conjunto cerrado a nivel de las N partículas, donde se recupera la ecuación de Liouville (2.4). A fin de obtener una ecuación cinética manejable, se tiene que encontrar una relación de cerradura, que exprese a la función de distribución $f^{(s+1)}$ involucrada en el término de interacción en el miembro derecho de (3.1) en términos de las funciones de distribución reducidas $f^{(1)}, \dots, f^{(s)}$.

Este hecho ha motivado el surgimiento de diferentes aproximaciones para las cerraduras de las ecuaciones de la jerarquía [7]. Las hipótesis de cerradura en teoría cinética constituyen un punto de comparación entre diferentes descripciones del comportamiento macroscópico de un sistema. El Formalismo de Máxima Entropía (FME) nos proporciona una manera sistemática para escoger una hipótesis de cerradura para las ecs. de la jerarquía BBGKY. Lo importante es ser consistente con la información relevante que se tiene del sistema [8].

Ahora bien, dado que hemos seleccionado a las ff.d. de una y dos partículas como las variables relevantes para la descripción de un gas denso, la dinámica del gas estaría dada por las dos primeras ecuaciones BBGKY. La primera de ellas puede escribirse en términos de una fuerza promedio sobre una partícula, a saber,

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) = -\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)), \quad (3.2)$$

donde $\mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)$ es la fuerza sobre una partícula promediada con la f.d. de dos partículas,

$$f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)\mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12})) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2, \quad (3.3)$$

donde $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ es la distancia de separación entre dos partículas que interactúan. Esta definición nos permite tener una expresión para la fuerza promedio sobre una partícula $\mathcal{K}_1(\mathbf{x}_1, t)$, que es la cantidad física responsable del acoplamiento con la segunda ecuación de la jerarquía.

De manera similar, para reescribir la ecuación de evolución para $f^{(2)}$ definimos un potencial promedio de dos partículas $\omega^{(2)}$ dado por la siguiente expresión,

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \omega^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) + \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) \left(f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) - f_{d_2}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \right) d\mathbf{x}_3. \quad (3.4)$$

donde $\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega^{(2)}$ toma en cuenta la fuerza sobre una partícula por interacción binaria directa entre las partículas 1 y 2 a través del potencial intermolecular $\phi(r_{12})$. Adicionalmente, tiene como segunda contribución, la interacción promedio de las terceras partículas que la rodean en un radio igual a la longitud característica de las correlaciones de tres partículas, esto es, la región donde tiene sentido la estructura triple en el fluido; lo cual se mide con la función $\mathcal{G}^{(3)}$ (ec. 2.25).

Ahora explicaremos con mayor detalle las propiedades de esta definición, el primer término contiene la interacción directa entre las partículas 1 y 2, y tiende a cero cuando están separadas una distancia mayor al alcance del potencial intermolecular $\phi(r_{12})$. Por otra parte, el término con las f.f.d. de tres partículas tiende a cero cuando la partícula 2 está suficientemente separada de la partícula uno; - esto lo hemos denotado con $f_{d_2}^{(3)}$ -, de manera que esto sucede cuando $g_{12}^{(2)}$ tiende a su valor asintótico, donde $f^{(3)}$ tiende a $f_{d_2}^{(3)}$. Es importante observar que las longitudes características que intervienen en esta

descripción (el alcance del potencial y la longitud de correlación), no siempre son iguales, pues la primera de ellas la determina el alcance del potencial intermolecular, mientras que la segunda está determinada por las correlaciones triples entre las partículas vecinas. Todas estas propiedades hacen del potencial efectivo promedio $\omega^{(2)}$ una cantidad relevante en la teoría presentada en esta tesis.

Por otra parte, definimos la fuerza promedio sobre la partícula uno, cuando la partícula dos se encuentra distante $\mathcal{K}_1^{(d_2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, ésto es, cuando ambas partículas ya no están correlacionadas,

$$f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)\mathcal{K}_1^{(d_2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) f_{d_2}^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3, \quad (3.5)$$

donde, $f_{d_2}^{(3)}$ indica que debemos sustituir el valor asintótico de la función de correlación $g_{d_2}^{(2)}$ mencionada en el capítulo anterior de esta manera, la ec. (3.4) es la fuerza promedio por partícula debido al enjambre de partículas que la rodean en la región de acción de la función de correlación de tres partículas. Con las definiciones anteriores, la expresión que se obtuvo para $f^{(3)}$ y usando la segunda ecuación de la jerarquía, obtenemos la ecuación de evolución para la f.d. de dos partículas,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ = -\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{F}_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{F}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t). \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde,

$$\mathcal{F}_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = -\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \mathcal{K}_1^{d_2}, \quad (3.7a)$$

y

$$\mathcal{F}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = -\nabla_{\mathbf{r}_2} \omega^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \mathcal{K}_2^{d_1}, \quad (3.7b)$$

representan las fuerzas promedio sobre las partículas 1 y 2 respectivamente; debido a sus interacciones binarias mutuas y con terceras partículas, ésto se ve más claro sustituyendo (3.4) y (3.5) en (3.7a-b),

$$\mathcal{F}_1 = -f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{12}) - \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi(r_{13})) (f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)) d\mathbf{x}_3, \quad (3.8a)$$

y

$$\mathcal{F}_2 = -f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{12}) - \int (\nabla_{\mathbf{r}_2} \phi(r_{23})) (f^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)) d\mathbf{x}_3, \quad (3.8b)$$

Debemos señalar que al escribir las ecuaciones de evolución (3.2) y (3.6) hemos seguido el esquema dado por Wallace [9], con la diferencia de que al obtener la ecuación (3.6) usamos la expresión para $f^{(3)}$ dada por FME I, mientras que en la ecuación (11) de la referencia [9] se usó de la hipótesis de superposición de Kirkwood, la cual no toma en cuenta la correlación triple en fluidos, ésto significa que en la definición (2.25) $\mathcal{G}^{(3)} = 1$.

Hasta este momento, la descripción que hemos hecho del fluido consiste de dos ff.d., $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, una funcional de entropía $S[f^{(1)}, f^{(2)}]$ y dos ecuaciones de movimiento para las ff.d., de manera que de acuerdo con Lewis [10] tenemos una descripción completa para el sistema.

Sin embargo, no se ha hecho mención del comportamiento irreversible del fluido. De hecho, debido a que la entropía de Gibbs sufre una contracción en la información debido a las restricciones impuestas, sabemos que auxiliándose del teorema de Liouville, el FME nos proporciona un teorema H débil [6b].

Por otra parte, a fin de analizar este punto con mayor detalle, calcularemos la evolución temporal de la funcional de entropía en la siguiente sección.

3.3 BALANCE DE ENTROPÍA

En esta sección estudiamos el comportamiento temporal de la funcional de entropía (2.26) obtenida en FME I. Por simplicidad estudiamos por separado las contribuciones de una y de dos partículas. Iniciamos con la contribución que depende de la f.d. de una partícula, a saber,

$$S^{(1)}(t) = -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1. \quad (3.9)$$

Como estamos interesados en el balance de la entropía local, entonces trabajamos con el integrando en ímpetus de la ecuación (3.9), de manera que tendremos una funcional de entropía en función de las coordenadas espaciales y el tiempo,

$$S^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = -k_B \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1. \quad (3.10)$$

Hay que observar que esta funcional de entropía se reduce a la funcional de entropía de Boltzmann cuando la f.d. de una partícula es solución de la ecuación de Boltzmann. En nuestro caso es más complicado, pues $f^{(1)}$ debe ser solución de un conjunto de dos ecuaciones cinéticas que contienen correlaciones entre las partículas, tanto en posición como en ímpetu.

Derivando ahora la ecuación (3.10) con respecto al tiempo, usando las siguientes condiciones de frontera,

$$\lim_{p_1 \rightarrow \infty} f_1^{(1)} \mathcal{K}_1 = 0, \quad (3.11a)$$

y

$$\lim_{p_1 \rightarrow \infty} f_1^{(1)} \mathcal{K}_1 \ln f_1^{(1)} = 0, \quad (3.11b)$$

obtenemos la siguiente ecuación de balance para dicha funcional,

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\mathbf{J}_s^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{u} S^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) \right) = -k_B \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} (\ln f^{(1)}) d\mathbf{p}_1. \quad (3.12)$$

donde

$$\mathbf{J}_s^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{k_B}{m} \int (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) f^{(1)} \ln f^{(1)} d\mathbf{p}_1, \quad (3.13)$$

representa al flujo de entropía de una partícula, y el miembro derecho de la ecuación (3.12) corresponde a la producción de entropía, que analizaremos posteriormente. Hay que observar que el término $\ln f^{(1)}$, de acuerdo con la expresión para la función de distribución de una partícula (2.14), contiene las contribuciones de los multiplicadores de Lagrange. Así, a fin de que a primera aproximación $f^{(1)}$, sea una distribución maxwelliana en las velocidades, de acuerdo con el experimento y la mecánica estadística del equilibrio, entonces el multiplicador λ debe contener a la energía cinética por partícula. De esta manera, puede verse que (3.13) contiene el transporte de energía cinética, i.e., al flujo de calor cinético.

Antes de seguir adelante es necesario señalar que la condición de frontera (3.11a) es una consecuencia de que $f^{(1)}$ obedece una ecuación de continuidad en el espacio μ a saber, la primera ecuación de la jerarquía (3.2). Además, el fluido que estamos analizando, es un sistema cerrado de N partículas que ocupan un volumen V , de manera que las partículas no cruzan las fronteras. La segunda condición es más fuerte, y se cumple sí y sólo sí $f_1^{(1)} \mathcal{K}_1 \rightarrow 0$ más rápidamente que $\ln f_1^{(1)} \rightarrow -\infty$, en las fronteras. Sin embargo, como veremos al final de este capítulo, esta última condición no es necesaria para obtener la ecuación de balance, aunque el no usarla conduce a una expresión alternativa para la producción de entropía.

Similarmente, consideraremos como la entropía de dos partículas al término que depende de la función de distribución de dos partículas, i.e.,

$$S^{(2)}(t) = \int S^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1, \quad (3.14)$$

donde

$$S^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{k_B}{2} \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (3.15)$$

es una contribución a la entropía local que toma en cuenta la correlación entre las partículas.

Ahora bien, dado que queremos obtener la ecuación de evolución de esta funcional, la cual depende de la f.d. de dos partículas, necesitamos obtener primero la ecuación de evolución para el logaritmo de la función de correlación $g^{(2)}$. Así, reescribimos la segunda ecuación de la jerarquía, con ayuda de la ec. (3.8) y obtenemos la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \frac{\mathbf{p}_2}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2} \ln g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \\ &+ \frac{1}{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \mathcal{K}_1 \right) + \frac{1}{f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)} \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(f^{(1)}(\mathbf{x}_2, t) \mathcal{K}_2 \right) - \\ &- \frac{1}{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{F}_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right) - \\ &- \frac{1}{f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)} \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \mathcal{F}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \right). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Hay que observar que por definición, estas fuerzas contienen tanto las interacciones directas, dadas por el potencial intermolecular por pares, como las interacciones con terceras partículas que rodean al par de partículas de prueba, promediadas con la f.d. de tres partículas $f^{(3)}$ obtenida en FME I.

Derivando en el tiempo la ec. (3.15), usando la segunda ecuación de la jerarquía (3.2), así como las condiciones de frontera siguientes,

$$\lim_{p_1 \rightarrow \infty} f^{(2)} \mathcal{F}_1 = 0, \quad \lim_{p_2 \rightarrow \infty} f^{(2)} \mathcal{F}_2 = 0, \quad (3.17a)$$

$$\lim_{p_1 \rightarrow \infty} f^{(2)} \mathcal{F}_1 \ln g^{(2)} = 0, \quad \lim_{p_2 \rightarrow \infty} f^{(2)} \mathcal{F}_2 \ln g^{(2)} = 0 \quad (3.17b)$$

obtenemos la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} S^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\mathbf{J}_s^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) S^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) \right) = \\ -\frac{k_B}{2} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \ln g^{(12)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 - \frac{k_B}{2} \int f^{(2)} \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \ln g^{(12)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \end{aligned} \quad (3.18)$$

la cual representa la ecuación de balance para la funcional de entropía $S^{(2)}(\mathbf{r}_1, t)$, con

$$\mathbf{J}_s^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = -k_B \int [\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)] f^{(2)} \ln g^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (3.19)$$

el flujo de entropía de dos partículas, y el miembro derecho de (3.18) la contribución a la producción de entropía. Por otra parte, en el límite del equilibrio, la función $\ln g^{(2)}$ es proporcional a la energía potencial por partícula, esto implica que $\mathbf{J}_s^{(2)}$ contiene el transporte de energía potencial, i.e., contribuciones al flujo de calor potencial.

Hasta el momento hemos obtenido ecuaciones de balance para las funcionales de entropía $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$, que están en función de las correlaciones relevantes para el fluido.

Ellas dependen funcionalmente de las dos funciones de distribución que consideramos importantes para describir la evolución temporal del fluido.

Por otra parte, observamos que en el esquema de FME I, la funcional de entropía completa contiene el término de exceso S_{exc} , la cual contiene correlaciones residuales que no dependen explícitamente de las ff.d., de manera que con (3.12) y (3.18) podemos escribir la siguiente ecuación de balance,

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_I - S_{exc}) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\mathbf{J}_s^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{J}_s^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t) (S - S_{exc}) \right) = \sigma(\mathbf{r}_1, t) \quad (3.20)$$

donde

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{r}_1, t) = & -k_B \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} (\ln f^{(1)}) d\mathbf{p}_1 - \frac{k_B}{2} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_1} \ln g^{(2)}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 - \\ & - \frac{k_B}{2} \int f^{(2)} \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} (\ln g^{(2)}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \end{aligned} \quad (3.21)$$

es la producción de entropía. Por otra parte, si no usamos las condiciones de frontera (3.11b) y (3.17b), reescribimos la expresión (3.27) en la forma alternativa siguiente,

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{r}_1, t) = & k_B \int \ln f^{(1)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)} \mathcal{K}_1) d\mathbf{p}_1 + \frac{k_B}{2} \int \ln g^{(2)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(2)} \mathcal{F}_1) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 + \\ & + \frac{k_B}{2} \int \ln g^{(2)} \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot (f^{(2)} \mathcal{F}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (3.22)$$

La ecuación de balance de entropía (3.20), es bien conocida en la Termodinámica de Procesos Irreversibles (TPI) [1]. Sin embargo, en dicha teoría se postula, mientras que aquí la hemos obtenido con una teoría cinética de gases densos con aproximaciones bien definidas, lo cual nos permite analizar los procesos irreversibles en un fluido en términos de sus propiedades moleculares.

DISCUSIÓN

Analizando el miembro izquierdo de (3.20), vemos que representa el término de arrastre usual en toda ecuación de balance, donde el flujo de entropía tiene tanto su parte convectiva $(S_I - S_{exc})\mathbf{u}$ como las contribuciones provenientes de las ff.d. de una y dos partículas, describiendo con ello la forma en que la entropía se redistribuye en el espacio a través de las correlaciones entre las partículas. Por otra parte, el miembro derecho $\sigma(\mathbf{r}, t)$, representa el hecho de que la entropía no se conserva, es decir, la fuente de entropía en nuestra descripción se identifica con $\sigma(\mathbf{r}, t)$.

Con respecto al término fuente, observamos que los tres términos de (3.21) tienen la misma estructura, i.e., los integrandos son productos de las fuerzas intermoleculares promedio por los gradientes en ímpetu de las funciones de distribución relevantes, $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$; en estos gradientes la contribución a la producción de entropía está dada a través de la dependencia de las funciones de distribución con respecto a las velocidades. Este hecho es muy importante en los dos últimos términos debido a que están en función de la dependencia en velocidades de $g^{(2)}$. Hay que recordar que esta función de correlación toma en cuenta el hecho de que las partículas que interactúan no son estadísticamente independientes, i.e., aunque nuestro modelo está basado en interacciones binarias, estas no se llevan a cabo en forma aislada, de manera que las correlaciones entre las velocidades de las partículas, son el resultado de colisiones previas en el sistema. Esto significa que las correlaciones en velocidad entre pares de partículas contribuyen a esta parte de la producción de entropía, además, todos estos términos están promediados con su correspondiente f.d.. A fin de analizar con mayor detalle su significado físico, regresamos a la primera ecuación de la jerarquía (3.2). Esta ecuación es de hecho, una ecuación de continuidad en el espacio μ asociado a la partícula 1, donde $f^{(1)}\mathcal{K}_1$ es el flujo de $f^{(1)}$ en dicho espacio. Así mismo, la ecuación de la jerarquía para $f^{(2)}$, dada en la ec. (3.6), junto con las definiciones (3.7a-b) corresponde a una ecuación de continuidad para $f^{(2)}$ en el espacio μ^2 para el par de partículas 1 y 2. Con esta interpretación en mente, vemos que $f^{(2)}\mathcal{F}_1$ and $f^{(2)}\mathcal{F}_2$ son los flujos correspondientes a dicho espacio. En otras palabras, el término (3.21) que identificamos como producción de entropía, está dado como el producto de flujos en el espacio de fases μ y μ^2 multiplicados por el cambio en ímpetus de la información dada por las ff.d. Los flujos en dicho espacio transportan la información de las partículas que interactúan a través del potencial intermolecular y de las interacciones indirectas con las partículas que las rodean, de manera que la producción de entropía representa la razón de cambio con la que dicha información se transmite.

Por otra parte, analizando la expresión alternativa para la producción de entropía dada

por la ec. (3.22), vemos que en la primera contribución, el término $\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)} \mathcal{K}_1)$ representa la razón de cambio de $f^{(1)}$ debido a las interacciones binarias entre las partículas. Como un ejemplo en particular, podemos pensar en la separación del potencial intermolecular en una parte repulsiva y una atractiva. Esto nos permitiría obtener dos contribuciones en la producción de entropía, a saber, un término de ganancia y pérdida más otro de campo promedio. Con respecto a este punto, cabe señalar que Stell [11] y sus colaboradores han usado el método de maximización de entropía a fin de obtener una ecuación de balance de entropía para un fluido que interactúa con un potencial truncado, i.e., una parte fuertemente repulsiva de esfera dura, una parte de pozo cuadrado, más un término de cola atractiva, al cual analizan como un término de campo promedio y por lo tanto no contribuye a la disipación. En nuestro estudio por el contrario, hemos incluido interacciones suaves, en donde, tanto su componente repulsiva como atractiva contribuyen a la irreversibilidad.

Por otra parte, los términos de interacción $\nabla_{\mathbf{p}_i} \cdot (f^{(2)} \mathcal{F}_i)$, toman en cuenta interacciones binarias con terceras partículas y podrían trabajarse en forma perturbativa. Por lo tanto, concluimos que la contribución a la producción de entropía debido a interacciones binarias está dada por el primer sumando de la ecuación (3.22), mientras que los otros sumandos tienen su origen en las interacciones binarias perturbadas por terceras partículas.

REFERENCIAS

- [1] S.R.de Groot and P.Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, N.Y. 1984).
- [2] J.H. Ferziger and H.G. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (North Holland, Amsterdam 1972).

- [3] S.Chapmann and T.G.Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3rd Ed., (Cambridge University Press, 1970).
- [4] H. van Beijeren, M.H. Ernst; *Physica* **68**, 437 (1973).
- [5] (a) P. Résibois; *H-Theorem for the (modified) Enskog equation*, *J. Stat. Phys.* **19**, 593 (1978).
- (b)M. Mareschal, J.Blawdziewicz, J.Piasecki; *Local entropy production from the revised Enskog equation: General formulation for inhomogeneous fluids*, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1169 (1984).
- (c)M. Mareschal; *Local entropy production and Gibbs relation from the nonlinear revised Enskog equation*, *Phys. Rev. A* **29**, 926 (1984).
- [6] (a) J. Karkheck, G. Stell; *Maximization of entropy, kinetic equations and irreversible thermodynamics*, *Phys. Rev. A* **25**, 3302 (1982).
- (b) H. van Beijeren; *Kinetic theory of dense gases and liquids* in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, ed. H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357. Y referencias ahí contenidas.
- [7] L. Romero-Salazar, M. Mayorga, R.M. Velasco; *The closure hypothesis in the maximum entropy formalism*; *Physica A* **234** 830 (1997).
- [8] L. Romero-Salazar, M. Mayorga, R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas*, *Physica A* **237** 150 (1997).
- [9] D.C. Wallace; *Nonequilibrium statistical mechanics of a dense fluid*, *Phys. Rev.A* **35**, 4334 (1987).
- [10] R.M. Lewis; *A unifying principle in statistical mechanics*, *J. Math. Phys.* **8**, 1448 (1967).
- [11] J. Bławdziewicz, G. Stell; *Local H-theorem for a kinetic variational theory*, *J. Stat. Phys.*, **56** 821 (1989).

CAPÍTULO CUATRO

COTA SUPERIOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA

RESUMEN

En este capítulo analizamos el comportamiento de la producción de entropía obtenida a partir de FME I. Se obtiene una cota superior para dicha cantidad en términos de integrales informacionales tipo Fisher, y de la razón de conversión de energía entre las partículas.

4.1 INTRODUCCIÓN

La producción de entropía juega un papel muy importante en la descripción de los procesos irreversibles que se llevan a cabo en un sistema macroscópico. Esta aseveración es válida sin importar el tipo de enfoque que se use al hacer la descripción. Así por ejemplo, puede usarse un esquema fenomenológico [1a], o bien cinético [1b,2], y estudiar la forma en que la entropía así como su producción son cantidades esenciales para hacer la descripción de los procesos irreversibles en el sistema.

Por otra parte, los procesos de transporte en gases densos se han estudiado durante mucho tiempo y es bien conocido que un estudio general, para la evolución temporal de la entropía en estos sistemas constituye un problema abierto. El problema principal radica en cómo tomar en cuenta en la entropía el hecho de que las partículas que constituyen al

fluido están fuertemente correlacionadas entre sí [2]. En este capítulo, a fin de estudiar las características de la producción de entropía en un gas denso, hemos usado un método variacional que denominamos FME I [3], con el cual obtuvimos la ecuación de balance de entropía para un fluido compuesto de N partículas, las cuales interactúan via un potencial intermolecular aditivo y por pares, sin hacer aproximaciones en escalas temporales ó alguna hipótesis concerniente a las correlaciones espaciales ó en velocidades. Dado que tenemos, el balance de una entropía informacional, entonces la producción de entropía representa la rapidez con la que el fluido intercambia información. Físicamente, esto se traduce en la rapidez de intercambio de energía (cinética y potencial) entre las partículas, controlada por las fuerzas intermoleculares y las correlaciones entre las partículas. La máxima rapidez con la que este intercambio pueda efectuarse, representará la cota superior de la producción de entropía [4], y el encontrar dicha cota es el principal objetivo de este capítulo.

4.2 COTA SUPERIOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA

Analizando entonces la expresión para la producción de entropía dada por la ec. (3.21), observamos que tiene una estructura tal que podemos aplicar la desigualdad de Schwarz,

$$\left| \int \mathbf{A}(\mathbf{y}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{y}) \, d\mathbf{y} \right| \leq \left| \int \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \, d\mathbf{y} \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} \, d\mathbf{y} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ y $\mathbf{B}(\mathbf{y})$ son funciones continuas de \mathbf{y} . Identificando dichas funciones en cada sumando que compone a (3.21), podemos escribir la siguiente desigualdad para la producción de entropía,

$$|\sigma(\mathbf{r}_1, t)| \leq k \left| \int \left(\sqrt{f_1^{(1)}} \mathcal{K}_1 \right)^2 \, d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \int \left(\frac{\nabla_{p_1} f_1^{(1)}}{\sqrt{f_1^{(1)}}} \right)^2 \, d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{k}{2} \left| \int \left(\frac{f_{12}^{(2)} \mathcal{F}_1}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 dx_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \int \left(\frac{\nabla_{p_1} g_{12}^{(2)}}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 dx_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} + \\
& + \frac{k}{2} \left| \int \left(\frac{f_{12}^{(2)} \mathcal{F}_2}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 dx_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \int \left(\frac{\nabla_{p_2} g_{12}^{(2)}}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 dx_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}}. \quad (4.2)
\end{aligned}$$

En el miembro derecho de esta desigualdad, identificamos a las integrales informacionales tipo Fisher para este problema [4-7],

$$\mathcal{I}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\nabla_{p_1} f_1^{(1)})^2}{f_1^{(1)}} d\mathbf{p}_1,$$

$$\mathcal{I}_1^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\nabla_{p_1} g_{12}^{(2)})^2}{g_{12}^{(2)}} dx_2 d\mathbf{p}_1, \quad \mathcal{I}_2^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\nabla_{p_2} g_{12}^{(2)})^2}{g_{12}^{(2)}} dx_2 d\mathbf{p}_1. \quad (4.3)$$

que son una medida del gradiente en ímpetus de las funciones de distribución, así por ejemplo, un valor grande en el gradiente implica un valor grande en la correspondiente integral. En términos de ff.d., un gradiente grande en ímpetus corresponde a una f.d. de anchura pequeña, así, las integrales informacionales son inversamente proporcionales a la anchura de la ff.d. En el lenguaje de la teoría de inferencia estadística, dichas integrales son inversamente proporcionales al error cuadrático promedio que se comete al estimar la velocidad promedio de las partículas [8], a partir de datos experimentales.

Para ver esto más claramente, recurrimos a la teoría de estimación [9]. Si consideramos un sistema aislado de muchas partículas, de manera que en un experimento se mide que una partícula se encuentra en la posición (ó velocidad) y ,

$$y = \eta + x \quad (4.4)$$

donde η es la posición (ó velocidad) promedio de la partícula y x es una desviación del valor promedio. η es un valor promedio desconocido y x es una variable estocástica. Una

estimación de η basada en los datos y , tendría un error cuadrático promedio ϵ^2 que obedece las siguientes relaciones [9],

$$\epsilon^2 \geq \frac{1}{\mathcal{I}}, \quad (4.5)$$

donde \mathcal{I} es de la forma

$$\mathcal{I}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\nabla_{\mathbf{x}} f(x))^2}{f(x)} d\mathbf{x}, \quad (4.6)$$

y $f(x)$ es la densidad de probabilidad para x .

Intuitivamente, si y tiene un valor cercano a η , entonces se dispone de una gran información experimental sobre y . La densidad de probabilidad para x , $f(x)$, tendrá una semianchura pequeña. Por el contrario, si $f(x)$ tiene una semianchura mayor, entonces se dispone de poca información. En este sentido, (4.5) expresa una relación de reciprocidad entre el error ϵ^2 , y la información de Fisher \mathcal{I} . Por otra parte, una estimación de η es eficiente cuando el error ϵ^2 corresponde a la cota inferior $\frac{1}{\mathcal{I}}$, y entonces se obtiene una igualdad en la expresión (4.5) (por ejemplo, si $f(x)$ es una Gaussiana con varianza ϵ^2 , entonces $\mathcal{I}^{(1)} = \frac{1}{\epsilon^2}$).

Usando las expresiones (4.3) reescribimos la desigualdad (4.2),

$$\begin{aligned} |\sigma(\mathbf{r}_1, t)| \leq k \left| \langle \mathcal{K}_1 \cdot \mathcal{K}_1 \rangle_1^{\frac{1}{2}} (\mathcal{I}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t)) \right|^{\frac{1}{2}} + \frac{k}{2} \left| \int \left(\frac{f_{12}^{(2)} \mathcal{F}_1}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \mathcal{I}_1^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) \right|^{\frac{1}{2}} + \\ + \frac{k}{2} \left| \int \left(\frac{f_{12}^{(2)} \mathcal{F}_2}{\sqrt{g_{12}^{(2)}}} \right)^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right|^{\frac{1}{2}} \times \left| \mathcal{I}_2^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) \right|^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde hemos definido el siguiente promedio,

$$\langle \mathcal{K}_1 \cdot \mathcal{K}_1 \rangle_1 = \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \mathcal{K}_1 d\mathbf{p}_1. \quad (4.8)$$

La expresión (4.7) muestra en forma explícita como se relaciona la producción de entropía con las integrales informacionales tipo Fisher, así como con el promedio de las interacciones intermoleculares.

Por otra parte, la cota superior en la desigualdad de Schawrz se obtiene cuando las funciones $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ y $\mathbf{B}(\mathbf{y})$ son proporcionales entre sí. Cuando aplicamos esta condición a la expresión que obtuvimos para la producción de entropía, obtenemos relaciones lineales entre los flujos de las ecuaciones de continuidad y los gradientes en ímpetu de las ff.d. [11]. Del primer sumando de la producción de entropía, obtenemos la siguiente relación,

$$f^{(1)}\mathcal{K}_1 = -L^{(1)}\nabla_{p_1}f^{(1)}, \quad (4.9)$$

donde el coeficiente es $L^{(1)}$ en general es función de las coordenadas espaciales y del tiempo. Por otra parte, los términos que contienen a la función de correlación de pares, los escribimos de la siguiente manera,

$$f_{12}^{(2)}\mathcal{F}_1 = -L_1^{(2)}\nabla_{p_1}g_{12}^{(2)},$$

$$f_{12}^{(2)}\mathcal{F}_2 = -L_2^{(2)}\nabla_{p_2}g_{12}^{(2)}. \quad (4.10)$$

Estas relaciones lineales nos permiten expresar las interacciones promedio entre las partículas dadas por los flujos $f^{(1)}\mathcal{K}_1$, $f_{12}^{(2)}\mathcal{F}_1$ y $f_{12}^{(2)}\mathcal{F}_2$, a través de los coeficientes $L^{(i)}$, los cuales son función de la posición y el tiempo como consecuencia de la interacción entre las partículas.

Por otra parte, enfatizamos que los gradientes a los que hacemos referencia, corresponden a variaciones en las funciones de distribución debido a su dependencia en ímpetus.

En particular, las contribuciones provenientes de la función de correlación de pares, surgen debido a la presencia de las correlaciones en la velocidad de las partículas. Por

supuesto, que estos términos no contribuyen cuando dichas correlaciones han decaído ó bien, cuando se desprecian en una teoría aproximada.

Sustituyendo ahora las ecuaciones (4.9-10) en la producción de entropía, encontramos una expresión simple para la cota superior de la producción de entropía que estamos buscando,

$$|\sigma(\mathbf{r}_1, t)|_{max} = kL_1^{(1)}\mathcal{I}^{(1)} + \frac{k}{2}L_1^{(2)}\mathcal{I}_1^{(2)} + \frac{k}{2}L_2^{(2)}\mathcal{I}_2^{(2)}, \quad (4.11)$$

la cual muestra que la cota está dada por una combinación bilineal de términos cuadráticos dados por las integrales informacionales de Fisher para $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$, así como por los coeficientes $L^{(i)}(\mathbf{r}_1, t)$ que resultan de las fuerzas promedio contenidas en las ecuaciones de la jerarquía BBGKY:

4.3 SIGNIFICADO FÍSICO DE LA COTA SUPERIOR

Una consecuencia interesante de las relaciones lineales entre los flujos en el espacio μ^2 y los gradientes en ímpetu se obtiene cuando las sustituimos en las ecuaciones de la jerarquía, de hecho, la primera ecuación sufre la siguiente transformación,

$$\frac{\partial}{\partial t}f^{(1)} + \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{r_1}f^{(1)} = L^{(1)}\nabla_{p_1}^2 f^{(1)}, \quad (4.12)$$

y de la segunda ecuación de la jerarquía se obtiene,

$$\frac{\partial}{\partial t}f^{(2)} + \frac{\mathbf{P}_1}{m} \cdot \nabla_{r_1}f^{(2)} + \frac{\mathbf{P}_2}{m} \cdot \nabla_{r_2}f^{(2)} = L_1^{(2)}\nabla_{p_1}^2 g^{(2)} + L_2^{(2)}\nabla_{p_2}^2 g^{(2)}. \quad (4.13)$$

Al obtener estas ecuaciones hemos tomado en cuenta explícitamente el hecho de que los coeficientes $L_j^{(i)}$ son independientes del ímpetu, de manera que son constantes ante los operadores gradiente en el espacio de ímpetus. Es importante observar, que en la cota

superior el término de interacción de las ecuaciones cinéticas se transforma, de manera que toman la forma de ecuaciones de convección-difusión en el espacio fase.

Dado que con el proceso de maximización se obtuvo una cerradura a nivel de la función de distribución de tres partículas, las ecuaciones (4.12-13), forman un conjunto cerrado. Se puede observar, que el hecho de que las funciones de distribución cambian por la interacción entre las partículas, está tomado en cuenta en el miembro derecho de las ecs. (4.12-13), a través de los coeficientes $L_j^{(i)}$. Justamente, estos coeficientes intervienen en la cota superior de la producción de entropía (4.11), la cual a su vez toma en cuenta los procesos irreversibles en el fluido, por lo tanto, estamos interesados en tener una interpretación física de los coeficientes $L_j^{(i)}$ que están involucrados en la cota superior de la producción de entropía. Para empezar con esta interpretación, multiplicamos a la ec. (4.9) por $\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u}$, integramos en ímpetus y después de usar la condición de frontera,

$$\int \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)} \mathbf{p}_1) d\mathbf{p}_1 = 0, \quad (4.14)$$

la cual refleja el hecho de que $f^{(1)}$ tiende a cero para ímpetus grandes, debido a que la energía cinética de las partículas es finita, obtenemos la siguiente igualdad,

$$\int \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) \cdot f^{(1)} \mathcal{K}_1 d\mathbf{p}_1 = - \int f_{12}^{(2)} (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12}) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = \frac{3}{m} L^{(1)} \rho(\mathbf{r}_1, t), \quad (4.15)$$

donde m es la masa de las partículas y $\rho(\mathbf{r}_1, t) = m \int f^{(1)} d\mathbf{p}_1$ es la densidad de masa del sistema. Esta ecuación muestra que como $f^{(1)} \mathcal{K}_1$ es la fuerza promedio sobre la partícula 1 debido a su interacción intermolecular con la partícula 2, entonces $\frac{3}{m} L^{(1)}$ es la densidad de potencia disipada promedio. A fin de mostrar mejor lo anterior, definimos la energía cinética local,

$$e_k(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})^2}{2m} f^{(1)} d\mathbf{p}_1, \quad (4.16)$$

de manera que el transporte de energía cinética es el siguiente,

$$\mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) f^{(1)} d\mathbf{p}_1, \quad (4.17)$$

y la contribución cinética al tensor de presiones es,

$$\underline{\mathbf{P}}_k(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} f^{(1)} d\mathbf{p}_1. \quad (4.18)$$

Estas definiciones, así como la primera ecuación de la jerarquía nos permiten escribir el balance de energía cinética, a saber,

$$\frac{\partial e_k}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (e_k \mathbf{u} + \mathbf{J}_{qk}) + \underline{\mathbf{P}}_k : \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathbf{u} = \int \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) \cdot f^{(1)} \mathcal{K}_1 d\mathbf{p}_1 \quad (4.19)$$

Comparando la contribución de la producción de energía cinética que aparece en el miembro derecho de la ec. (4.19) con la expresión para el coeficiente $L^{(1)}$ dado en la ec. (4.15), observamos que la interpretación que se le dió anteriormente es la correcta, i.e., mide la contribución cinética de la potencia disipada en el sistema.

Ahora bien, con respecto a la interpretación de los coeficientes $L_1^{(2)}$ y $L_2^{(2)}$, vemos que de acuerdo con la ec. (4.10) están dados en términos de la función de distribución de dos partículas. Para buscar dicha interpretación multiplicamos la ec. (4.10) por las velocidades peculiares $\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u}$ y $\frac{\mathbf{p}_2}{m} - \mathbf{u}$ después de integrar obtenemos las siguientes expresiones,

$$L_1^{(2)} = \frac{1}{3g^{(2)}(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.20)$$

$$L_2^{(2)} = \frac{1}{3g^{(2)}(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_2}{m} - \mathbf{u} \right) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.21)$$

donde $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \int g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2$ define una función de correlación dinámica por pares. Las ecuaciones (4.20-21), análogamente a la expresión (4.15), cuantifican la potencia disipada por partícula, pero ahora tomando en cuenta las interacciones con terceras partículas.

Los coeficientes $L_1^{(2)}, L_2^{(2)}$, deben analizarse en forma simultánea. Debido a las propiedades de simetría de la función de correlación por pares, las integrales informacionales $\mathcal{I}_1^{(2)}$ y $\mathcal{I}_2^{(2)}$ son iguales. Esto implica que la cantidad interesante para analizar, es la suma de los coeficientes asociados a las funciones de distribución de dos partículas, cuya expresión es la siguiente,

$$3(L_1^{(2)} + L_2^{(2)})g^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = - \int f^{(2)}(\nabla_{\mathbf{r}_1}\phi_{12}) \cdot (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 - \int f^{(3)} \left[(\nabla_{\mathbf{r}_1}\phi_{13}) \cdot (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) + (\nabla_{\mathbf{r}_2}\phi_{23}) \cdot (\mathbf{p}_2 - m\mathbf{u}) \right] d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \quad (4.22)$$

Esta ecuación es el resultado de haber sustituido en los coeficientes $L_i^{(2)}$ la expresión para las fuerzas efectivas \mathcal{F}_i (ecs. 3.7a-b). Muestra esencialmente la relación de los coeficientes $L_i^{(2)}$ con la potencia disipada debido a la interacción entre las partículas tomando en cuenta la interacción por pares con terceras partículas.

También es posible analizar esta ecuación en términos de la densidad de energía potencial local en el sistema, que definimos de la siguiente manera,

$$e_\phi(\mathbf{r}_1, t) = \int \frac{\phi_{12}}{2} f^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (4.23)$$

y

$$\mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \int \phi_{12} \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{2m} f^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (4.24)$$

el flujo de energía potencial. La segunda ecuación de la jerarquía nos permite construir la ecuación de balance correspondiente,

$$\frac{\partial e_\phi}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (e_\phi \mathbf{u} + \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}) = \frac{1}{2} \int \left(\frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{m} \right) \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_1}\phi_{12}) f^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \quad (4.25)$$

donde podemos identificar la producción de energía potencial con el primer término en los coeficientes $L^{(2)}$.

Esto significa que la combinación dada en la ec. (4.22), es la potencia disipada en el sistema debido a la interacción entre las partículas tomando en cuenta su movimiento relativo, así como las interacciones tomadas por pares con la “jaula” de partículas que rodean a dos partículas de prueba.

Como resultado de esta discusión, se desprende que la desigualdad

$$|\sigma(\mathbf{r}_1, t)|_{max} \geq 0 \quad (4.26)$$

implica un incremento monótono de la entropía cuando los gradientes espaciales se han desvanecido, este incremento en un fluido denso, está limitado por la información de Fisher asociada a las funciones de distribución $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$ (ecs. 4.3) y la potencia promedio disipada en el sistema. Este resultado es una generalización de algunos trabajos reportados recientemente en la literatura [5-7].

4.4 CASO HOMOGÉNEO SIN CORRELACIÓN DE VELOCIDADES

En la sección anterior se ha mostrado que la producción de entropía está acotada en un régimen, donde las interacciones entre las partículas ya están promediadas. Así, para analizar con mayor detalle el significado físico de la cota superior de la producción de entropía, es necesario obtener las funciones de distribución solución de dichas ecuaciones.

En esta sección consideraremos el caso homogéneo, en el cual la función de distribución de velocidades $f^{(1)}$ es independiente de la variable espacial, y $g^{(2)}$ depende únicamente de la separación relativa entre dos partículas. Con esta consideración, la ec. (4.12) tiene ahora la siguiente forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{p}_1, t) = L^{(1)}(t) \nabla_{\mathbf{p}_1}^2 f^{(1)}(\mathbf{p}_1, t), \quad (4.27)$$

esto es, una ecuación de difusión en el espacio fase para $f^{(1)}$, que resolveremos imponiendo

la siguiente condición inicial, $f^{(1)}(\mathbf{p}_1, 0) = \frac{\rho}{m} \delta(|\mathbf{p}_1|)$ para la función de distribución, y obtenemos la siguiente solución,

$$f^{(1)}(\mathbf{p}_1, t) = \frac{\rho}{m(4\pi m(me_k(t)/3\rho))^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{p_1^2}{4m(me_k(t)/3\rho)}\right) \quad (4.28)$$

donde

$$\frac{m}{3\rho} e_k(t) = \int_0^t \frac{L^{(1)}(t')}{m} dt', \quad (4.29)$$

es la densidad de energía cinética disipada por partícula en el sistema desde un tiempo inicial hasta un tiempo t .

Comparando las ecs. (4.28-29), es claro que el coeficiente $L^{(1)}$ está directamente relacionado con la anchura de la función de distribución de velocidades. Dicha cantidad es una función del tiempo, poniendo de manifiesto que representa una situación fuera de equilibrio.

Sustituyendo la función de distribución (4.28) en la integral $\mathcal{I}^{(1)}(t)$, se obtiene la siguiente expresión,

$$\mathcal{I}^{(1)}(t) = \frac{2\rho}{m^2} \left(\frac{1}{2me_k(t)/3\rho} \right), \quad (4.30)$$

la cual muestra que $\mathcal{I}^{(1)}(t)$ varía inversamente con la varianza $2me_k(t)/3\rho$ de la función de distribución de velocidades (4.28), de manera que su inversa es una medida de la incertidumbre para estimar la velocidad de una partícula $\frac{p_1}{m}$, en claro acuerdo con la igualdad (4.5) predicha por la teoría de estimación. De lo anterior, podemos concluir que, dado que conforme transcurre el tiempo, la ecuación de difusión (4.27), produce el efecto de incrementar la anchura de la función de distribución, entonces aumenta la incertidumbre para la estimación de las velocidades y se minimiza la información de Fisher. Para completar esta discusión, veamos que sucede con los términos que contienen a la función de correlación $g^{(2)}$, estos términos son independientes del ímpetu y por lo tanto se tiene que

$\mathcal{I}_i^{(2)} = 0$. Esto significa que no contribuyen a la cota de la producción de entropía. Es únicamente la dependencia en ímpetus de la función de distribución de una partícula la que determina dicha cota.

Sustituyendo la función de distribución (4.28) en la cota superior (4.11), obtenemos la expresión para la máxima producción de entropía,

$$\sigma_{max}(t) = k_B \frac{\rho}{m} \frac{d}{dt} \left(\ln \left[\frac{2me_k(t)}{3\rho} \right] \right) \quad (4.31)$$

Por otra parte, dado que estamos analizando el caso homogéneo, entonces el flujo de entropía es independiente de la posición, esto nos permite encontrar el cambio en el tiempo de la entropía para el caso homogéneo, de hecho,

$$\frac{d}{dt}(S_I - S_{exc}) = \sigma_{max}(t), \quad (4.32)$$

donde, integrando en el tiempo obtenemos el cambio en la entropía en un intervalo de tiempo ($t_2 > t_1$),

$$(S_I - S_{exc})(t_2) - (S_I - S_{exc})(t_1) = k_B \frac{\rho}{m} \ln \left(\frac{e_k(t_2)}{e_k(t_1)} \right) \quad (4.33)$$

De la ecuación (4.29), vemos que la expresión (4.33) muestra la manera en que se lleva a cabo el incremento de la entropía en términos de la anchura de la función de distribución de las velocidades, ó equivalentemente, en términos de la potencia disipada en el sistema. Este comportamiento en el tiempo, ocurre en el régimen donde las interacciones intermoleculares ya se han promediado, la función de distribución de velocidades $f^{(1)}$ es independiente de la posición, y además la función de correlación $g^{(2)}$ es independiente de las velocidades, en completo acuerdo con resultados reportados recientemente [5-8].

DISCUSIÓN

Se obtuvo una expresión general para la cota superior de la producción de entropía para fluidos densos (ec. 4.11), donde se pone de manifiesto el mecanismo de los procesos irreversibles a nivel molecular, en términos de dos parámetros. El movimiento de las partículas se induce por las fuerzas intermoleculares, y se inicia un proceso de intercambio de energía entre las partículas. Los coeficientes $L_j^{(i)}$, cuantifican la energía disipada por las partículas. Los parámetros $I_j^{(i)}$, toman en cuenta que tan eficientes son las fuerzas intermoleculares en el proceso de disipación. Así por ejemplo, si la temperatura es muy alta, las fuerzas intermoleculares no son muy eficientes: la energía cinética domina. Esta situación se caracteriza con funciones de distribución anchas, por lo tanto las integrales $I_j^{(i)}$ son pequeñas. Si posteriormente, se deja enfriar al fluido, la situación se invierte, pues eventualmente el sistema empieza a ser dominado por las interacciones. Las funciones de distribución disminuyen su anchura, entonces los parámetros, $I_j^{(i)}$ aumentan.

REFERENCIAS

- [1] (a) Ref. 1, cap. 3
(b) Refs. 2,3 ; cap. 3
- [2] P. Résibois, M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, Wiley, (1977).
- [3] (a) L. Romero-Salazar, M. Mayorga, R.M. Velasco; *Maximum entropy formalism for a dense gas*; *Physica A* **237** 150 (1997).
(b) M. Mayorga, L. Romero-Salazar, R.M. Velasco; *Generalized entropy balance in a dense gas* Proceedings de First International Summer School on Topics in Nonequilibrium Statistical Mechanics, Porto Portugal, Springer Verlag (1995), (en prensa).
- [4] M. Mayorga, L. Romero-Salazar, R.M. Velasco; *Entropy production bound in a dense*

gas, (sometido).

- [5] B.R. Frieden, *Fisher information, disorder, and the equilibrium distribution of physics*; Phys. Rev. **A 41**, (1990) 4265.
- [6] B. Nikolov, B.R. Frieden, *Limitation on entropy increase imposed by Fisher information*; Phys. Rev. **E 49**, (1994) 4815.
- [7] A.R. Plastino, A. Plastino, *Fisher information and bounds to the entropy increase*; Phys. Rev. **E 52**, (1995) 4580.
- [8] D. Brody, B. Meister, *An upper bound for entropy production*; Phys. Lett. **A 204**, (1995) 93.
- [9] H.L. Van Trees, *Detection, Estimation, and Modulation Theory*,, part I (Wiley, New York, 1968).

CAPÍTULO CINCO

INTERCAMBIO DE ENERGÍA EN GASES DENSOS

RESUMEN

En este capítulo se propone una extensión fuera de equilibrio para los multiplicadores de Lagrange, que admite dos escalas de temperatura en el régimen cinético fuera de equilibrio. Se observa que para que se logre el balance de la energía interna, ambas temperaturas tienen que ser idénticamente iguales a la temperatura local definida con la energía interna local. Lo anterior conduce al hecho de que en el régimen hidrodinámico la temperatura local es el parámetro que controla el intercambio de energía en el sistema.

5.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo tercero se mostró que en el régimen cinético la producción de entropía era una medida de la razón de la transmisión de la información, que está dada por las funciones de distribución (ff.d.). Por otra parte, las ff.d. están dadas en términos de multiplicadores de Lagrange de acuerdo con el FME. Aún cuando dichos multiplicadores pueden en principio obtenerse resolviendo las ecuaciones de la jerarquía, en el primer capítulo se analizó su significado físico en el límite del equilibrio, y con ello la compatibilidad con la teoría de líquidos. En este capítulo, basándonos en los límites del equilibrio de las funciones de distribución [ref. 3a cap. 4], proponemos expresiones para los multiplicadores de Lagrange fuera de equilibrio, a saber,

$$\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \frac{1}{k_B \theta_k(\mathbf{r}_1, t)} \frac{[\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}(\mathbf{r}_1, t)]^2}{2m} \quad (5.1)$$

y

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = \frac{1}{k_B \theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \omega^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t), \quad (5.2)$$

donde el significado físico de $\theta_k(\mathbf{r}_1, t)$ y $\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)$ se analizará posteriormente, por el momento sólo diremos que son funciones de posición y tiempo. Lo anterior señala que el multiplicador de Lagrange asociado con la f.d. de una partícula $\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$, es proporcional a la energía cinética referida a la velocidad hidrodinámica y el multiplicador $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ contiene al potencial promedio efectivo. Esto significa que hemos incluido las correlaciones espaciales y en velocidad a través del potencial efectivo, de manera que esta información será analizada con la ecuación cinética correspondiente.

Con lo anterior, analizaremos tanto el flujo como la producción de entropía, y su conexión con el intercambio entre la energía cinética y potencial.

5.2 FLUJO DE ENTROPÍA

Sustituyendo en forma directa las ecs. (5.1-2) en la ecuación de balance de entropía, obtendremos expresiones explícitas tanto para el flujo como para la producción de entropía. Dicho análisis lo haremos en una forma detallada. Iniciamos considerando el flujo de entropía que proviene de la ecuación (3.13) para $S^{(1)}$,

$$\mathbf{J}_s^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\theta_k(\mathbf{r}, t)} \mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \int (\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u}) \left\langle \sum_{j=2}^N \omega_{1j}^{(2)} \right\rangle_{N-1} f^{(1)} d\mathbf{p}_1, \quad (5.3)$$

donde el primer término

$$\mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})^2}{m \cdot 2m} f^{(1)} d\mathbf{p}_1 \quad (5.4)$$

mide el transporte de energía cinética y el otro sumando proviene de las correlaciones promediadas a nivel de la f.d. de una partícula y puede identificarse como un flujo de energía potencial promedio.

Por otra parte, la ecuación (3.19) nos proporciona otra contribución al flujo de entropía potencial, ahora proveniente de $S^{(2)}$. Después de sustituir los multiplicadores de Lagrange en $\ln g^{(2)}$, obtenemos la siguiente contribución al flujo de entropía,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s^{(2)} &= \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} \omega_{12}^{(2)} f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 - \\ &- \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Esta expresión puede modificarse usando la definición dada en la ecuación (3.4) para $\omega_{12}^{(2)}$, y con ello queda expresada en términos del potencial intermolecular ϕ_{12} y de las interacciones residuales con terceras partículas. Después de realizar una integración espacial sobre $\nabla_{\mathbf{r}_1} \omega_{12}^{(2)}$, obtenemos una expresión para el potencial efectivo que nos permite reescribir el flujo $\mathbf{J}_s^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{J}_s^{(2)}$,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s^{(2)} &= \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \\ &+ \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{2m} \left[\int \frac{(f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)})}{f^{(2)}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13} \cdot d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 - \\ &- \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} \sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde

$$\mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{2m} \phi_{12} f^{(2)} ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (5.7)$$

representa el transporte de energía potencial. El segundo término contiene la interacción potencial con terceras partículas y tiene sentido únicamente para distancias en las que la función de correlación de tres partículas es apreciable, de otra manera es cero.

Sumando las contribuciones del flujo de entropía (5.3) y (5.6), obtenemos el siguiente resultado,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\theta_k(\mathbf{r}, t)} \mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \\ &+ \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{2m} \left[\int \frac{\nabla_{\mathbf{r}} \phi_{13}}{f^{(2)}} (f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)}) \cdot d\mathbf{r} d\mathbf{x}_3 \right] f^{(2)} ds d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 + \\ &+ \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}, t)} \int \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} \left(\sum_{i=1}^2 \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Este es el flujo de entropía local instantáneo, su estructura nos muestra como se redistribuye la entropía en el fluido en términos de los parámetros moleculares. La primera contribución corresponde al transporte de energía cinética usual, la segunda representa el transporte de energía potencial debido a las interacciones directas entre las partículas. La tercera es una contribución potencial adicional que en este caso resulta como consecuencia de las interacciones binarias con terceras partículas, la última contribución surge como una interacción promedio de dos partículas de prueba con el resto del fluido.

5.3 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA

Para analizar la producción de entropía escribimos el primer término de la ecuación (3.22) de la siguiente manera,

$$\sigma^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = k_B \int \ln f^{(1)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)} \mathcal{K}_1) d\mathbf{p}_1. \quad (5.9)$$

Sustituyendo las funciones de Lagrange (5.1) y (5.2) en $\ln f^{(1)}$ y usando la primera ecuación de la jerarquía para reescribir el término de interacción $\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(1)} \mathcal{K}_1)$, obtenemos la siguiente función,

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = & -\frac{1}{\theta_k(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} - \mathbf{u} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 + \\ & + \frac{1}{\theta_\phi} \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left\langle \sum_{j=2}^N \omega_{1j}^{(2)} \right\rangle_{N-1} d\mathbf{p}_1, \end{aligned} \quad (5.10)$$

El primer término de esta expresión contiene una contribución de la producción de energía cinética (ec. 4.16), y el segundo término muestra el hecho de la dependencia en ímpetus del potencial efectivo es fuente de producción de entropía, por supuesto, este término está promediado sobre todas las partículas del sistema.

Por otra parte, identificamos la producción de entropía de dos partículas en la expresión (3.22),

$$\begin{aligned} \sigma^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = & \frac{k_B}{2} \int \ln g^{(2)} \nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot (f^{(2)} \mathcal{F}_1) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \\ & + \frac{k_B}{2} \int \ln g^{(2)} \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot (f^{(2)} \mathcal{F}_2) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Esta contribución puede reescribirse usando el multiplicador de Lagrange definido en la ecuación (5.2), y la fuerza promedio de dos partículas (3.4),

$$\begin{aligned}
\sigma^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = & -\frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int \frac{\phi_{12}}{2} \left[\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(f^{(1)} \mathcal{F}_1 \right) + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(f^{(2)} \mathcal{F}_2 \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \\
& + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \left[\mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \right] \left[\int \frac{\left(f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)} \right)}{f^{(2)}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13} \cdot d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x}_3 \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \\
& - \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \\
& - \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1,
\end{aligned} \tag{5.12}$$

El primer término en esta expresión tiene una interpretación en términos del balance en la energía potencial (4.25)

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int \frac{\phi_{12}}{2} \left[\nabla_{\mathbf{p}_1} \cdot \left(f^{(1)} \mathcal{F}_1 \right) + \nabla_{\mathbf{p}_2} \cdot \left(f^{(2)} \mathcal{F}_2 \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 = \\
& = \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \frac{\partial}{\partial t} e_\phi(\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \left(\mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + e_\phi(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u} \right) + \\
& \quad - \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)}{m} \cdot (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12}) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1
\end{aligned} \tag{5.13}$$

La producción de entropía se obtiene sumando las contribuciones (5.10) y (5.13), de manera que puede escribirse en términos de la variación temporal de la densidad de energía cinética y potencial,

$$\sigma^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \sigma^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{1}{\theta_k(\mathbf{r}_1, t)} \left[\frac{\partial}{\partial t} e_k + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{u} e_k) + \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathbf{u} : \mathbf{P}_k(\mathbf{r}_1, t) \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \left[\frac{\partial}{\partial t} e_\phi + \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot (\mathbf{J}_{q\phi}^{(1)} + \mathbf{u}e_\phi) - \int \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12} \cdot \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)}{2m} f^{(2)} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 \right] + \\
& + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left\langle \sum_{j=2}^N \omega_{1j}^{(2)} \right\rangle_{N-1} d\mathbf{p}_1 + \\
& \quad \dots \dots \dots \\
& + \frac{1}{\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} [\mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}] \left[\int \frac{(f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)})}{f^{(2)}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13} \cdot d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x}_3 \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \\
& - \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \\
& - \frac{1}{2\theta_\phi(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1,
\end{aligned} \tag{5.14}$$

dicha expresión nos invita a introducir el balance de la densidad de energía interna,

$$\frac{\partial}{\partial t} e(\mathbf{r}_1, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{J}_q(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{u}e(\mathbf{r}_1, t)) = -\underline{\mathbf{P}} : \nabla_{\mathbf{r}_1} \mathbf{u}, \tag{5.15}$$

donde $e(\mathbf{r}_1, t) = e_k(\mathbf{r}_1, t) + e_\phi(\mathbf{r}_1, t)$, es la densidad de energía interna de acuerdo con las definiciones (4.16) y (4.23).

El flujo de calor total se escribe de la siguiente manera,

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{J}_{qk}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{J}_{q\phi}^{(1)}(\mathbf{r}_1, t) + \mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, t), \tag{5.16}$$

donde

$$\mathbf{J}_{q\phi}^{(2)}(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{1}{4} \int \mathbf{r}_{12} (\nabla_{\mathbf{r}_{12}} \phi_{12}) \cdot \frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - 2m\mathbf{u}}{m} \times \int_0^1 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{r}_{12}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{r}_{12}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1, \quad (5.17)$$

es una contribución configuracional al flujo de calor. Contribución que podemos visualizar si en el tiempo t , consideramos dos partículas de prueba que interactúan separadas por un plano en la posición $\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{r}_{12}$, aún cuando las partículas no crucen el plano, por el hecho de que las partículas interactúan a través del potencial en la dirección de separación relativa $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, cambia la distribución de energía en ambos lados del plano, por lo tanto se lleva a cabo un transporte de energía a través del plano.

El tensor de presiones completo $\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{r}_1, t) = \underline{\mathbf{P}}_k(\mathbf{r}_1, t) + \underline{\mathbf{P}}_\phi(\mathbf{r}_1, t)$, contiene la parte cinética dada en la expresión (4.18) y la siguiente contribución potencial,

$$\underline{\mathbf{P}}_\phi = -\frac{1}{2} \int \mathbf{r}_{12} (\nabla_{\mathbf{r}_{12}} \phi_{12}) \int_0^1 f^{(2)}(\mathbf{r}_1 - (1-\alpha)\mathbf{r}_{12}, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{r}_{12}, \mathbf{p}_2, t) d\alpha d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (5.18)$$

La manera en que se ha obtenido el balance de energía interna fué sumando los balances de energía cinética y potencial (ecs. 4.19 y 4.25), usando la aproximación de que $f^{(2)}$ varía lentamente con las coordenadas espaciales, entonces admite un desarrollo en serie de Taylor de manera que a primer orden en la distancia de separación entre las partículas se obtiene el balance de energía interna, identificando con ello el tanto el flujo de calor como el tensor de presiones [1-2].

Esta aproximación nos dice que la descripción que hemos hecho es válida para interacciones suaves, lo cual es una característica propia de un fluido denso debido a la superposición del potencial intermolecular de una partícula con los campos de las partículas que las rodean.

Con estas ideas en mente regresamos a la expresión de la producción de entropía (5.14),

y observamos que el balance de la densidad de energía interna se garantiza si imponemos la condición

$$\theta_k(\mathbf{r}_1, t) = \theta_\phi(\mathbf{r}_1, t) = T(\mathbf{r}_1, t). \quad (5.19)$$

Este es un resultado muy importante dentro del esquema que estamos trabajando y varios comentarios pueden hacerse acerca de él.

Antes que nada, recordemos que θ_k and θ_ϕ están relacionados a los multiplicadores de Lagrange (5.1-2) asociados a las funciones de distribución de una y dos partículas, respectivamente. La forma en que aparecen en la ec. (5.14) significa que pueden verse como parámetros inherentes al transporte de energía cinética y potencial en el sistema [3-5], i.e., dos escalas de temperatura en el régimen cinético, de manera que una vez que se logra el balance de energía entre dos partículas que interactúan, perturbadas por un enjambre de partículas que las rodean, se obtiene la identidad (5.19), donde $T(\mathbf{r}_1, t)$ es la temperatura local definida con la energía interna,

$$e(\mathbf{r}_1, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)}{m} k_B T(\mathbf{r}_1, t) + \int \frac{\phi_{12}}{2} f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 \quad (5.20)$$

La igualdad (5.19) significa también que en el régimen hidrodinámico, existe un campo de temperatura único, determinado por la temperatura local. Este parámetro controla el intercambio de energía cinética y potencial en el fluido, lo cual da lugar al balance de energía interna, de otra manera, este balance no se garantiza.

Recientemente, Snider [7] ha usado una ecuación de Boltzmann generalizada, que toma en cuenta los efectos no-locales tanto espaciales como temporales. El intercambio entre energía cinética y potencial lo analiza en diferentes niveles de descripción, donde a cada nivel le corresponde una determinada aproximación de la función de distribución $f^{(2)}$. Hay que observar que en su tratamiento supone que las interacciones binarias entre las partículas son aisladas, esto implica que $g^{(2)} = 1$, de manera que la aproximación

consiste en desarrollar en serie de Taylor en las coordenadas espacial y temporal al producto $f^{(2)} = f_1^{(1)} f_2^{(1)}$. Así, en primera aproximación, obtiene la ecuación de Boltzmann, la cual no da lugar a una conversión entre energía cinética y potencial. Aproximaciones sucesivas dan lugar a correcciones no locales en las coordenadas espaciales y temporales, y por lo tanto, a correcciones en la densidad en los coeficientes de transporte [8]. Esto le permite analizar la conversión de energía en gases, tanto homogéneos como inhomogéneos.

En el análisis que se ha hecho en el presente capítulo, a diferencia del enfoque hecho por Snider, se ha tomado en cuenta el mecanismo mediante el cual las interacciones binarias, *no aisladas* contribuyen a la conversión de energía en el fluido. Además, este mecanismo es el responsable de los procesos irreversibles en el fluido, tal y como resulta de la expresión para la producción de entropía. En ese sentido es una generalización del trabajo de Snider.

Este mismo problema se ha estudiado numéricamente, para un conjunto de partículas que interactúan con un potencial de Lennard-Jones (ref. 5, cap. 3). Estudian el intercambio de energía cinética y potencial, y observan que a altas densidades es un proceso muy rápido. Encuentran que el mecanismo dominante de intercambio de energía se debe a las interacciones en la parte fuertemente repulsiva del potencial, perturbadas por terceras partículas. De esta manera, cualquier análisis cinético con interacciones *binarias aisladas* no satisface el balance de energía interna, pues la energía no se intercambia en una interacción binaria, es necesario tomar en cuenta los efectos de terceras partículas, en otras palabras, a densidades correspondientes a un líquido, no es útil el concepto de colisión binaria, tal y como se utiliza usualmente en teoría cinética.

Por otra parte, esta discusión nos lleva a concluir que una vez que la conversión entre la energía cinética y potencial se ha completado, la producción de entropía se expresa de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
\sigma(\mathbf{r}_1, t) &= \frac{1}{T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left(\frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})^2}{2m} \right) d\mathbf{p}_1 + \\
&\quad + \frac{1}{T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left\langle \sum_{j=2}^N \omega_{1j}^{(2)} \right\rangle_{N-1} d\mathbf{p}_1 + \\
&\quad + \frac{1}{T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} [\mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} + \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2}] \left[\int \frac{(f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)})}{f^{(2)}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13} \cdot d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x}_3 \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 + \\
&\quad - \frac{1}{2T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1 - \\
&\quad - \frac{1}{2T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(2)} \mathcal{F}_2 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_2} \left[\sum_{i=1}^2 \left(\left\langle \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-1} - \left\langle \sum_{j=3}^N \omega_{ij}^{(2)} \right\rangle_{N-2} \right) \right] d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1. \quad (5.21)
\end{aligned}$$

Un ingrediente esencial en la descripción ha sido el incluir las correlaciones de las velocidades de las partículas, a través del potencial efectivo $\omega_{ij}^{(2)}$. La dependencia en ímpetus de esta cantidad, es justo la responsable de los últimos cuatro términos en la producción de entropía. Esto significa que las correlaciones en el espacio μ^2 , correspondiente a la dinámica de interacciones binarias, contribuyen a los procesos irreversibles en el sistema.

Cuando estas correlaciones decaen, únicamente hay un término que contribuye a la producción de entropía, a saber,

$$\sigma(\mathbf{r}_1, t) = \frac{1}{T(\mathbf{r}_1, t)} \int f^{(1)} \mathcal{K}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \left(\frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})^2}{2m} \right) d\mathbf{p}_1, \quad (5.22)$$

i.e., en este caso sólo se tiene la contribución debido a la fuerza promedio sobre una partícula. Esta cantidad puede reescribirse en términos de la función de distribución de dos partículas, de la siguiente manera,

$$\sigma(\mathbf{r}_1, t) = -\frac{1}{T(\mathbf{r}_1, t)} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{12}) \cdot \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} f^{(2)} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (5.23)$$

donde $T(\mathbf{r}_1, t)\sigma(\mathbf{r}_1, t)$ mide la rapidez de conversión de energía en el sistema, que en el caso homogéneo corresponde a la producción de energía cinética [7].

De hecho, la expresión (5.23) corresponde a la producción de entropía en la cota superior (ec. 4.11), para el caso en que no se consideran las correlaciones de las velocidades, a saber,

$$|\sigma(\mathbf{r}_1, t)|_{max} = kL_1^{(1)}\mathcal{I}^{(1)} \quad (5.24)$$

Usando la expresión (4.15), la producción de entropía (5.24), puede reescribirse de la siguiente manera,

$$\sigma_{max} = -\frac{mk}{3\rho}\mathcal{I}^{(1)} \int (\nabla_{\mathbf{r}_1}\phi_{12}) \cdot \frac{(\mathbf{p}_1 - m\mathbf{u})}{m} f^{(2)} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (5.25)$$

igualando (5.23) con (5.24), obtenemos la siguiente identidad,

$$kT(t) = 3 \int_0^t L^{(1)}(t') dt', \quad (5.26)$$

la cual muestra que cuando en el sistema se ha establecido el régimen caracterizado por la temperatura $T(t)$, cada partícula ha disipado una energía igual a $\frac{kT(t)}{m}$. Este resultado implica que la temperatura local es el parámetro que controla el intercambio de energía entre las partículas, el cual ocurre en un tiempo finito representado por la integral definida (5.26).

Discusión

Este capítulo inicia reconociendo la existencia de dos escalas de temperatura, para un fluido denso en el régimen cinético. Esto quiere decir que, debido a la diferencia de temperaturas, hay una energía disponible para realizar trabajo. La máxima potencia con la que

el sistema realiza trabajo, se obtiene cuando las temperaturas se igualan a la temperatura local. Este resultado es equivalente a exigir que la energía interna satisfaga una ecuación de balance. Para asegurar el balance entre la energía cinética y potencial, es necesario que ambas temperaturas sean igual a la temperatura local. Uno de los aspectos importantes, que surgen del análisis del intercambio de energía entre las partículas, es la necesidad de tomar en cuenta que las interacciones binarias no son aisladas, ésto es, están perturbadas por terceras partículas. Esta perturbación está tomada en cuenta, a través de la fuerza efectiva $\int \frac{(f^{(3)} - f_{d_2}^{(3)})}{f^{(2)}} \nabla_{\mathbf{r}_1} \phi_{13} \cdot d\mathbf{r}_1 d\mathbf{x}_3$, que aparece tanto en el flujo como la producción de entropía. Este efecto es muy importante, y es necesario tomarlo en cuenta, pues hay que recordar que, todos los modelos cinéticos han modelado las interacciones con potenciales truncados, a saber una parte fuertemente repulsiva más una parte atractiva, la parte atractiva tiene un efecto de campo promedio y no contribuye a la producción de entropía [9]. Esto implica que el intercambio entre la energía cinética y potencial, microscópicamente se debe únicamente a las colisiones impulsivas en la parte fuertemente repulsiva del potencial. ¿Cómo seleccionar la distancia, medida desde los centros de las partículas, a la cual las partículas interaccionan fuertemente?. En general, ésto lleva a introducir radios efectivos, de esfera dura ó pozo cuadrado, los cuales dependen de la temperatura. Los coeficientes de transporte calculados con esta teorías dependen sensiblemente de la selección de los radios efectivos [3]. Algo más, cuando estas teorías incorporan un potencial suave, predicen que el intercambio de energía es infinitamente lento. En realidad, el intercambio de energía debe ser tan rápido, como las escalas de temperatura cinética y potencial sean iguales a la temperatura local.

REFERENCIAS

- [1] J.H. Irving y J. G. Kirkwood; *The statistical mechanical theory of transport processes*, J. Chem. Phys. **18**, 817 (1950).
- [2] H.J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Clarendon, Oxford, 1981).
- [3] H. van Beijeren; *Kinetic theory of dense gases and liquids*, in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*, ed. H. van Beijeren, Elsevier (1990) 357.
- [4] H. van Beijeren, J. Karkheck and J.V. Sengers; *Nonequilibrium temperature and bulk viscosity for a dense fluid of square-well molecules*, Phys. Rev. A **37**, 2247 (1988).
- [5] J. A. Leegwater; *Kinetic theory of dense fluids*, PhD. Thesis, Utrecht, (1991).
- [6] (a) L. S. García-Colín and M.S. Green; *Definition of temperature in the kinetic theory of dense gases*, Phys. Rev. **150**, 153 (1966).
(b) Ernst; *Transport coefficients and temperature definition*, Physica **32**, 252 (1966).
- [7] R.F. Snider; *Conversion between kinetic energy and potential energy in the classical nonlocal Boltzmann equation*, J. Stat. Phys. **80**, 1085 (1995).
- [8] R.F. Snider, C.F. Curtiss, Phys. Fluids. **1**, 122 (1958); **3**, 903 (1960).
- [9] J. Blawdziewicz, G. Stell, *Local H-Theorem for a kinetic variational theory*; J. Stat. Phys. **56**, 821 (1989).

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A. Conclusiones

Un fluido denso se caracteriza por la omnipresencia de correlaciones entre las partículas que lo componen, estas correlaciones son tanto espaciales como en las velocidades. Las primeras se originan por el hecho de que las partículas ocupan un volumen e interactúan a través de un potencial intermolecular manteniendo siempre una distancia de separación mutua, y las correlaciones en velocidad son el efecto de memoria que guardan las partículas que interactúan, y que posteriormente vuelven a hacerlo, debido a las colisiones repetidas. Ambos tipos de correlaciones contribuyen a la función de correlación $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ cuya contribución espacial (configuracional), da origen a la función de correlación de pares que en situaciones de equilibrio es independiente de las velocidades, mientras que la dependencia explícita de $g^{(2)}$, con respecto a las velocidades es un problema abierto. Sin embargo, mantener esta dependencia, ha ayudado a formular una funcional de entropía en términos de la $g^{(2)}$ completa (ec. 2.26). Esto implica que se está modelando al fluido con interacciones binarias, que no son aisladas por el contrario, están perturbadas por terceras partículas, i.e., las partículas se mueven dentro de una jaula de partículas vecinas que las rodean, lo cual está tomado en cuenta a través de la función $\mathcal{G}^{(3)}$ (ec. 2.25), que mide la importancia de las interacciones de tres partículas en la estructura de un líquido. En este nivel de descripción las variables relevantes son las funciones de distribución (ff.d) de una y dos partículas definidas en el espacio fase μ^2 .

Estas ff.d necesitan definir a las densidades locales que se conservan, para así pasar a un segundo nivel de descripción, donde las variables hidrodinámicas propias de una descripción macroscópica sean incorporadas. Como resultado de este planteamiento el efecto de las correlaciones de las partículas se refleja en las fluctuaciones de la densidad

α (ec. 2.31), las cuales constituyen una restricción en el proceso de maximización de entropía. De acuerdo con la experiencia, los gases se distinguen de los líquidos debido a la magnitud de las fluctuaciones de la densidad. Para un gas diluido, $\alpha \approx 1$, mientras que para un líquido, $\alpha \approx 0.02 - 0.10$ [1]. Esto implica que en el régimen hidrodinámico, se obtiene una funcional de entropía, en términos de las variables locales que se conservan (ec. 2.45), donde la magnitud de las fluctuaciones de la densidad en términos de las correlaciones juegan un papel relevante en la descripción del fluido.

A fin de tener una descripción completa, son necesarios tres ingredientes, identificar las variables relevantes, sus ecuaciones de evolución y obtener la funcional de entropía [2]. Para el caso del primer nivel de descripción, las dos primeras ecuaciones de la jerarquía BBGKY, constituyen las ecuaciones de evolución. El Formalismo de Máxima Entropía provee de una cerradura para las ecuaciones cinéticas a nivel de la f.d. de tres partículas. Esto permite identificar al potencial efectivo de dos partículas $\omega^{(2)}$ (ec. 3.4), que toma en cuenta el efecto de terceras partículas en las interacciones binarias. Las ecuaciones cinéticas conducen a una ecuación de balance en el espacio fase para la funcional de entropía. En la producción de entropía (3.22) se ponen de manifiesto las fuentes de disipación en términos de las fuerzas y las correlaciones de las partículas.

Una de las propiedades importantes de la producción de entropía es que está acotada superiormente. Dicha cota (ec. 4.11) es una combinación bilineal de coeficientes $L_j^{(i)}$ que miden la velocidad de intercambio de energía entre las partículas, e integrales informacionales $I_j^{(i)}$, que toman en cuenta la eficiencia de las fuerzas intermoleculares en el proceso de intercambio. De esta manera la cota superior provee de una expresión que cuantifica la energía disipada y el parámetro que controla dicha disipación.

A manera de ejemplificar lo anterior, se analizó el proceso de intercambio de energía en fluidos. Así, admitiendo que en el régimen cinético fuera de equilibrio, se necesitan dos escalas de temperatura, el intercambio se logra cuando ambas temperaturas convergen

a la temperatura local. Durante este proceso, en la producción de entropía se observa el mecanismo mediante el cual las interacciones binarias *no aisladas*, i.e., fuertemente correlacionadas, contribuyen a la conversión de energía del fluido. Cuando las correlaciones han decaído, la producción de entropía corresponde a su cota superior, donde la temperatura es el parámetro que controla el intercambio de energía.

B. Perspectivas

- [1] Una de las cantidades relevantes en la teoría es la función de correlación $g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, cuya dependencia explícita con respecto a las velocidades es un problema abierto. Sin embargo, mantener esta dependencia, ha ayudado a formular una funcional de entropía en términos de $g^{(2)}$, más aún, esta dependencia contribuye a la cota superior de la producción de entropía. Un camino para analizar el comportamiento de $g^{(2)}$, en el primer nivel de descripción, es resolver la ecuación (4.13). De hecho, esta ecuación exhibe los diferentes mecanismos con los que varía $g^{(2)}$.
- [2] La cota superior para la producción de entropía, conecta propiedades disipativas (coefs. $L^{(i)}$) con integrales informacionales, las cuales a su vez están asociadas a la incertidumbre de una medición en el sistema. Una manera de cuantificarla, consiste en reescribir la producción de entropía [3], en términos de las fuerzas promedio entre las partículas, obteniéndose las siguientes desigualdades ,

$$\mathcal{I}^{(1)} \geq \frac{\left\langle \nabla_{p_1} \cdot \mathcal{K}_1 \right\rangle_1^2}{\left\langle \mathcal{K}_1^2 \right\rangle_1}, \quad (6.1)$$

$$\mathcal{I}^{(2)} \geq \frac{\left\langle \nabla_{p_1} \cdot \left(\frac{f^{(2)} \mathcal{F}}{g^{(2)}} \right) \right\rangle_2^2}{2 \int \left(\frac{f^{(2)} \mathcal{F}}{g^{(2)}} \right)^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_1}, \quad (6.2)$$

que simbólicamente reescribiré de la siguiente manera,

$$\mathcal{I}^{(1)} \geq \frac{1}{e_1^2}, \quad (6.3)$$

$$\mathcal{I}^{(2)} \geq \frac{1}{e_2^2}, \quad (6.4)$$

donde e_i^2 , es el error cuadrático medio asociado a la estimación de las velocidades promedio de las partículas ($i = 1$), y las velocidades relativas promedio de las partículas ($i = 2$). Estas relaciones de incertidumbre indican que la evolución del fluido ocurre de manera que las funciones de distribución $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$ minimizan a e_1^2 y e_2^2 .

Por otra parte, la energía interna del fluido, es una manifestación física de la información contenida en \mathcal{I} , de manera que cualquier información $\delta\mathcal{I}$ ganada por el observador se obtiene a expensas de un cambio en la densidad de energía. Esto conduce a un principio variacional sobre \mathcal{I} basado en las cotas inferiores (6.1-2), de manera que $\delta(\mathcal{I}^{(1)} - e_k) = 0$ y $\delta(\mathcal{I}^{(2)} - e_\phi) = 0$, y con ello se determinen en forma aproximada $f^{(1)}$ y $g^{(2)}$. El procedimiento consistiría en maximizar el miembro derecho (6.1-2), con las restricciones : (a) normalización de $f^{(1)}$ y la densidad de energía cinética promedio e_k , y (b) la normalización de $g^{(2)}$ y la densidad de energía potencial e_ϕ . De esta manera basándose en la cota superior para la producción de entropía, se puede obtener una cota inferior para las integrales informacionales. El origen físico de las cotas inferiores se basa en las fuerzas intermoleculares promedio, y pueden usarse para formular un principio variacional que determine a las funciones de distribución.

Uno de los conceptos importantes que se desprenden del análisis del intercambio de energía es el de temperatura. La expresión (5.26) es en realidad el termostato del problema mecánico estadístico. De hecho, si hacemos la siguiente definición

$$L^{(1)} = kT\zeta, \quad (6.5)$$

la cota superior de la producción de entropía se transforma de la siguiente manera,

$$|\sigma(\mathbf{r}_1, t)|_{max} = k^2 T \zeta \mathcal{I}^{(1)}, \quad (6.6)$$

donde ζ es un coeficiente de fricción que en dinámica molecular se utiliza para controlar la temperatura en simulaciones fuera de equilibrio [4,5]. En dichas simulaciones la temperatura se define con la energía cinética promedio de las partículas. La teoría desarrollada en esta tesis sugiere que los coeficientes $L_i^{(2)}$ pueden usarse para definir un termostato que tome en cuenta la energía potencial intermolecular.

- [4] En el último capítulo, se analizó el intercambio de energía introduciendo dos escalas de temperatura, la diferencia de ambas temperaturas da lugar a una presión fuera de equilibrio (la parte escalar del tensor de presiones), cuyo relajamiento está gobernado por la viscosidad volumétrica, en completa analogía con la dinámica de gases poliatómicos diluïdos [6]. De esta manera, un estudio detallado del intercambio de energía, debe contener una expresión para la viscosidad volumétrica, este estudio es un problema abierto para fluidos densos que interactúan con potenciales suaves. Por supuesto, el estudio de gases moleculares densos también es un tema abierto, aquí el reto es mayor pues en general, los potenciales intermoleculares son asimétricos. Ésto implica una dependencia de las orientaciones relativas entre las moléculas, y sus velocidades angulares en la función de correlación $g^{(2)}$. Para estados de equilibrio, ya se han hecho esfuerzos en esta dirección, usando la entropía correlacional [7].
- [5] El formalismo de máxima entropía expuesto en esta tesis, puede aplicarse para analizar una gran variedad de sistemas fuera de equilibrio. Así por ejemplo, dado un flujo bidimensional en condiciones de flujo turbulento, donde la variable relevante es la vorticidad $\omega^{ij} = \nabla_r \times \mathbf{v}$, con \mathbf{v} la velocidad hidrodinámica, la funcional de entropía asociada a este problema es $S_w = - \sum_{i,j} \int \omega^{ij} \ln \omega^{ij} dx dy$, la ecuación de evolución de la vorticidad (variable de estado), es la ecuación de Navier-Stokes en su “representación de vorticidad”,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r\right)\omega^{ij} = \nu \nabla^2 \omega^{ij}, \quad (6.7)$$

donde ν es la viscosidad cinemática. Usando (6.7), e integrando por partes, se obtiene la siguiente relación,

$$\frac{dS_w}{dt} = \nu \sum_{i,j} \int \frac{(\nabla_r \omega^{ij})^2}{\omega^{ij}} dx dy \geq 0, \quad (6.8)$$

donde el miembro derecho de esta ecuación es la producción de entropía del problema [8]. El término $\sum_{i,j} \int \frac{(\nabla_r \omega^{ij})^2}{\omega^{ij}} dx dy$ puede estudiarse en base a la teoría de estimación que se expuso en el capítulo cuatro para analizar la eficiencia con la que se lleva a cabo la transferencia de energía en un campo de vorticidad.

- [6] Cuando N monómeros se unen para formar un polímero, la entropía traslacional se reduce. Sin embargo, la entropía asociada a una sólo macromolécula se incrementa dramáticamente, debido a que la cadena polimérica tiene acceso a un gran número de conformaciones posibles [9]. Los cambios conformacionales ocurren tanto a nivel local como global. Una extensión del presente trabajo, puede apuntar al estudio de la competencia entre la entropía conformacional, la cual se opone a la distorsión de una cadena polimérica, y las interacciones potenciales entre los monómeros, que favorecen conformaciones específicas, ó arreglos espaciales de polímeros.
- [7] Cuando un líquido se enfría, puede transformarse a un estado amorfo [10]. ¿Hasta que punto es válida la teoría aquí presentada, para describir el estado amorfo?, es un problema abierto. Una posibilidad es elaborar un modelo de hidrodinámica fluctuante para líquidos sobreenfriados, y comparar los tiempos de relajamiento asociados con la estructura del líquido, con los procesos de relajamiento termodinámicos. En otras palabras, estudiar el proceso mediante el cual un líquido olvida su estructura después de un cierto tiempo, i.e., el decaimiento de la autocorrelación de las fluctuaciones de la densidad, y su dependencia con la temperatura.

REFERENCIAS

- [1] (a) D.C. Wallace; *Correlation entropy in a classical liquid*, Phys. Lett. A **122**, 418 (1987).
(b) D.C. Wallace, *Statistical entropy and a qualitative gas-liquid phase diagram*; Phys. Rev.A **38**, 469 (1988).
- [2] R.M. Lewis; *A unifying principle in statistical mechanics*, J. Math. Phys. **8**, 1448 (1967).
- [3] M. Mayorga (Inédito).
- [4] D.J. Evans, G.P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*; (Academic Press, 1990).
- [5] W.G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics*; (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [6] M. Mayorga, R. M. Velasco, *Bulk viscosity of dilute molecular gases*; (sometido).
- [7] (a) T. Lazaridis, M. E. Paulaitis; *Entropy of hydrofobic hydration: A new statistical mechanical formulation*; J. Phys. Chem. **96** 3847 (1992).
(b) T. Lazaridis, M. Karplus, *Orientalional correlations and entropy in liquid water*; J. Chem. Phys. **105** 4294 (1996).
- [8] D. Montgomery, X. Shan, W.H. Matthaeus, *Entropies for continua: fluids and magnetofluids*; en *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, pp. 303-314, J. Skilling y S. Sibisi (eds.) (Kluwer Academic Publishers, 1996).
- [9] T.P. Lodge, M. Muthukumar, *Physical chemistry of polymers: entropy, interactions, and dynamics*; J. Phys. Chem. **100** 13275 (1996).
- [10] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, *Supercooled liquids and glasses*; J. Phys. Chem. **100** 13200 (1996).