

CIENTO DIEZ AÑOS DE TEORIA CINETICA DE LOS GASES[†]

Leopoldo García-Colín Scherer*

Departamento de Física, UAM-Iztapalapa. 09340 - México, D.F.

y

Facultad de Ciencias, UNAM. 04510 - México, D.F.

* Miembro del Colegio Nacional.

† Presentado en la asamblea general ordinaria de la SMF el 26 de marzo de 1981.

I. INTRODUCCION

El propósito del presente trabajo es el de discutir las ideas subyacentes a una disciplina de la física teórica que en la actualidad no se considera como un "tema de moda" y, sin embargo, esto no es porque haya llegado a un estado de desarrollo en el que los aspectos fundamentales se hayan explicado satisfactoriamente. Todo lo contrario, parece ocurrir aquí que el interés en ella ha disminuido porque los problemas que sobreviven son de carácter fundamental y su solución es, quizás, muy complicada. La teoría cinética de la materia, y de los fluidos en particular, disciplina a que hemos hecho alusión en las frases anteriores, cumple esencialmente 110 años de edad y a pesar de ello contiene preguntas a las cuales no hemos sabido responder.

Es difícil hacer una presentación exhaustiva de esta disciplina tanto en contenido científico como histórico, debido a las limitaciones naturales de espacio y conocimientos. El contenido del artículo estará pues fuertemente prejuiciado por los intereses del autor y su experiencia con la materia.

Para darle al lector un panorama claro del campo, la sección II está dedicada a una síntesis de las ideas más relevantes que se introdujeron en la teoría cinética de los gases antes de 1850. En seguida, en la sección III abordaremos lo que puede llamarse la teoría cinética moderna, en particular las ideas fundamentales que surgieron de los trabajos de Clausius, Maxwell y Boltzmann en la segunda mitad del siglo pasado. Específicamente se discutirán aquí la estructura, propiedades, soluciones y algunas aplicaciones de la famosa ecuación de Boltzmann. La sección IV se destina a una discusión de las diferentes ideas que han surgido para deducir, a partir de primeros principios, la arriba citada ecuación de Boltzmann y cómo se han intentado utilizar en diferentes contextos para generalizar dicha ecuación al caso de gases densos y de líquidos. Los resultados logrados, así como las deficiencias de estos métodos, se exhiben como una clara indicación de las dificultades que presenta la solución del problema. Finalmente, en la sección V resumiremos los problemas aún no resueltos y daremos una perspectiva sobre el desarrollo futuro de esta materia.

II. BREVE HISTORIA DE LA TEORIA CINETICA (1730-1850)

Si entendemos a la teoría cinética de la materia como el método propuesto para interpretar las propiedades observables o macroscópicas de un sistema formado por $N(N \sim 10^{23})$ átomos o moléculas en términos de los parámetros que los caracterizan (tamaño, carga, masa, etc) y de las leyes dinámicas que gobiernan su comportamiento, podemos afirmar que la primera persona a quien puede bautizarse como el padre de la teoría cinética de los gases es al famoso científico suizo Daniel Bernoulli. En 1738 Bernoulli^(1a) propuso por primera vez un modelo mecánico para describir las propiedades de un gas, a saber, el modelo de las esferas duras o bolas de billar. Como es bien conocido para todos los estudiantes de física elemental, con este modelo se puede expresar la presión ejercida por el gas multiplicada por el volumen del recipiente que lo contiene como dos tercios de la energía (cinética) promedio de las moléculas del gas^(1b). Este trabajo de Bernoulli no tuvo absolutamente ningún éxito; fue un trabajo extemporáneo. Las dos ideas de mayor valor que propuso este físico fueron el principio de la conservación de la energía mecánica, en aquel entonces llamada "fuerza viva" (vis viva) y el concebir al calor como un movimiento atómico, pero la propuesta se hizo en la época en la que la teoría del calórico de Laplace estaba en su momento cumbre. La gran mayoría de los científicos de aquella época aceptaban la idea de que el calor era un fluido y por lo tanto que su concepción como un efecto de origen mecánico era inaceptable y, de hecho, aberrante^(2a). Algunos físicos como Lomonosov en la Unión Soviética y De Luc y Le Sage en Suiza siguieron mencionando los trabajos de Bernoulli pero, a pesar de ello, no fue sino hasta 1821 cuando John Herapath^(2b) en Inglaterra redescubre, de manera totalmente independiente, las ideas de Bernoulli. Desgraciadamente Herapath tampoco tuvo mucho éxito; al presentar su trabajo en una sesión de la Real Sociedad de Londres, el presidente de dicha sesión lo juzgó como audaz e inoportuno y sólo permitió que se publicara un resumen de él en las Memorias de la Sociedad. A pesar de que el propio Herapath tenía relaciones con la industria editorial inglesa y le dió toda clase de publicidad en revistas de consumo popular, científicamente el trabajo no tuvo ningún impacto. En el año de 1847 otro físico inglés, John

Waterston^(2c), ignorante de sus antecesores, redescubre las ideas de Bernoulli y Herapath e inclusive enuncia con claridad por vez primera el principio de equipartición de la energía; aquellas variables dinámicas que contribuyen cuadráticamente a la energía de una partícula, contribuyen por un medio de una constante por la temperatura ($\frac{1}{2}$ const x T) a la energía promedio del sistema. Pero de nuevo el trabajo de Waterston no tiene ningún impacto y de hecho permaneció en el olvido hasta el año de 1892 en que fue dado a conocer por Lord Rayleigh.

El primer trabajo sobre teoría cinética que tuvo cierta trascendencia en el medio científico de esa época fue el de A.K. Kronig, y no fue porque Kronig haya tenido mejores ideas que sus antecesores sino que lo presentó en un momento más adecuado. Para 1850, año en que Kronig publicó sus resultados, la teoría mecánica del calor desde el punto de vista fenomenológico había sido ya formulada por Rumford, Mayer y Clausius⁽³⁾. La idea del fluido calórico había sido desechada y las ideas de Kronig, que eran esencialmente las mismas que las de Bernoulli y Herapath, ejercen un fuerte impacto en el medio. Kronig era un químico de mucho prestigio en Alemania y, a través de su asociación con su labor editorial, pudo publicarlas en una revista de alto renombre, el Fortschritte der Physik. De este hecho un tanto circunstancial⁽⁴⁾ surge lo que podemos llamar ahora la teoría cinética moderna, que presentaremos en la siguiente sección.

III. LA TEORIA CINETICA MODERNA (1857-1940)

Las ideas básicas que permitieron a Boltzmann cimentar la teoría cinética de los gases se gestaron en el período comprendido entre los años de 1851 y 1870. El primer trabajo significativo de esta segunda era fue el de R. Clausius, quien en 1857, en un artículo intitulado "La naturaleza del movimiento llamado calor"⁽⁵⁾, deduce de manera rigurosa la relación entre la energía cinética media de un gas formado por esferas duras y la temperatura termodinámica. Esta relación contiene de hecho la interpretación cinética de la temperatura. En este trabajo Clausius supone que las partículas se comportan como libres, excepto por los instantes de tiempo en que chocan entre sí y con las paredes del sistema. De hecho, implícita en el trabajo está la hipótesis de que una molécula puede reco-

rrer una trayectoria ilimitada sin sufrir colisiones con otras moléculas. Este modelo fue severamente objetado por el metereólogo holandés Buys-Ballot, quien argumentaba en su contra mediante el hecho real de que al destapar un frasco conteniendo un gas oloroso en un sitio determinado, el olor no se percibe instantáneamente en otro sitio alejado a una cierta distancia del primero. En efecto, afirmaba que la "difusión" del gas no es un efecto instantáneo. Clausius aceptó la crítica y modificó su modelo anterior introduciendo el concepto de trayectoria libre media, esto es, la distancia promedio que una molécula puede viajar libremente entre dos colisiones sucesivas. En base a esto, en 1858 publicó⁽⁶⁾ un trabajo intitulado "Sobre las trayectorias libres medias recorridas por las moléculas individuales de cuerpos gaseosos" en el que dio una deducción elemental de las propiedades de transporte de un gas (viscosidad, conductividad térmica, etc.) expresándolas en términos de este parámetro^(7a,7b).

Los trabajos de Clausius estaban basados en una distribución de velocidades uniforme para las moléculas del gas. Maxwell, que por simple curiosidad había sido un lector regular de Clausius, y al que se refiere como el fundador de la teoría cinética de los gases, se propone como un mero ejercicio examinar el mismo problema substituyendo dicha hipótesis por una distribución probabilística de velocidades. En un trabajo intitulado "Ilustraciones de la teoría dinámica de los gases" publicado en 1867⁽⁸⁾ deduce su bien conocida distribución $f(\vec{v}) d\vec{v}$,

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = \text{const.} \times e^{-\alpha v^2} d\vec{v} \quad , \quad (1)$$

donde α es una constante independiente de \vec{v} . Con este resultado Maxwell logró explicar algunas discrepancias que había entre los valores teóricos para $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ y los resultados experimentales. Es pertinente señalar que en la deducción de la Ec. (1) aparece por vez primera una hipótesis de naturaleza ajena a la dinámica molecular, a saber, la isotropía del espacio de velocidades. Inspirado por este primer éxito, Maxwell examina posteriormente los cálculos de Clausius para los coeficientes de transporte y utiliza por vez primera el concepto de una función de distribución dependiente del tiempo para elaborar una teoría matemática formal para los fenómenos de transporte⁽⁹⁾. Si denotamos por \bar{Q} el valor medio de una propiedad dinámica transportada por una molécula del gas, promedio que no está

claramente definido por Maxwell, él muestra que la suma de la variación de \bar{Q} debido al arrastre de las moléculas y la variación debida a colisiones es igual a cero. Si llamamos $\Delta\bar{Q}$ a la segunda, obtiene que

$$\Delta\bar{Q} = \frac{\partial}{\partial t} \left(n \bar{Q} \right) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \left(n \vec{v} \bar{Q} \right) - \frac{\vec{F}}{m} \cdot n \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \vec{v}} \quad , \quad (2)$$

donde n es el número de partículas en el punto \vec{r} al tiempo t , \vec{v} la velocidad de una molécula, m su masa y \vec{F} la fuerza externa.

La Ec. (2), conocida como la ecuación de transporte de Maxwell, nunca pudo ser resuelta por él. Sin embargo encontró que las integrales asociadas a los coeficientes de transporte podían calcularse sin conocer explícitamente la función de distribución para el caso muy particular en que el potencial intermolecular dependiera del inverso de la quinta potencia de la distancia entre las moléculas. Este modelo, ahora conocido como el "gas de Maxwell", no tiene ningún carácter real excepto el haber permitido el cálculo de propiedades de transporte a partir de la Ec. (2).

En 1870, Clausius⁽¹⁰⁾ aporta una nueva contribución al desarrollo de la teoría cinética al enunciar su famoso teorema del virial* que permite relacionar cantidades termodinámicas de un gas como la presión y la temperatura con las fuerzas intermoleculares. De esta manera se obtiene un método para interpretar datos pVT con parámetros moleculares.

Para esa época la termodinámica clásica estaba madura y tenía una fuerte aceptación entre los físicos y químicos de entonces. Clausius había introducido el concepto de entropía en 1859 y el cálculo de funciones termodinámicas a partir del experimento era ya casi un ejercicio de rutina. Por otra parte, la teoría cinética de la materia podía interpretar algunas propiedades mecánicas y térmicas de gases en base a modelos moleculares burdos. Es en este estado de eventos cuando surge la figura de Ludwig Boltzmann quien se plantea dos preguntas fundamentales:

- i) ¿Es posible formular una teoría cinética que permita explicar los fenómenos térmicos y mecánicos de los gases en términos del concepto de una función de distribución?
- ii) ¿Hay una relación bien definida entre la termodinámica (fenomenología) y la teoría cinética (microscopía)?

* virial proviene de la raíz latina vis - fuerza.

La respuesta de Boltzmann a estas preguntas constituye, aún después de ciento diez años, la más completa que se ha dado y que, hasta la fecha, no hemos podido substancialmente mejorar. En 1872 publica su trabajo "Estudios posteriores sobre el equilibrio térmico de moléculas gaseosas"^(11a) en el cual además de mostrar su familiarización con las ideas de Clausius y Maxwell, expone su inquietud por poder conciliar los aspectos macro y microscópicos de la teoría mecánica del calor. Y esta conciliación la quiere establecer a través del concepto de la función de distribución de las moléculas que componen a un gas. Para ello define con toda claridad la idea del espacio fase molecular (espacio μ) y de función de distribución $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$:

$$f(\vec{r}, \vec{v}; t) d\vec{r} d\vec{v} = \text{número de partículas que al tiempo } t \text{ están} \\ \text{contenidas en un elemento de volumen } d\vec{r} d\vec{v}^*.$$

(3)

En seguida da otro paso gigantesco al reconocer que la interpretación de las leyes fenomenológicas a partir de las dinámicas requiere forzosamente de substituir el conocimiento detallado de las segundas por una hipótesis ajena a la dinámica, v.gr., por una hipótesis probabilística. Finalmente reconoce que si el estado del gas que se quiere describir es uno fuera de equilibrio, la función de distribución no puede ser la distribución de Maxwell, esto es, la Ec. (1).

En base a estas ideas se propone, primero, dar una fundamentación a la segunda ley de la termodinámica para sistemas cerrados y segundo, encontrar la ecuación que describe la evolución temporal de la función de distribución definida en la Ec. (3). Para lograr lo primero define la función H de manera que si x representa la energía cinética de una molécula,

$$H = \int_0^{\infty} f(x, t) \left[\log \frac{f(x, t)}{x} - 1 \right] dx$$

(4)

y con el resultado del segundo punto se propone demostrar que, en promedio,

* En el trabajo original de Boltzmann $d\vec{r} d\vec{v} \equiv d\vec{x}$ y $|\vec{x}|$ la identifica con la energía.

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad . \quad (5)$$

La Ec. (5), conocida como el "teorema H" de Boltzmann, fue motivo de grandes controversias entre el autor y la escuela de Berlín de la que destacados exponentes como Zermelo y Loschmidt objetaban su interpretación^(11b). No discutiremos estos puntos, interesantes y relevantes, por ser un tanto técnicos y referimos al lector interesado a la enorme literatura que existe al respecto^(12a-c). Conviene subrayar que si H se identifica como el negativo de la entropía del sistema, la Ec. (5) puede entenderse como una generalización de la segunda ley de la termodinámica^(13,15).

De lo anterior es inmediato que para evaluar $\frac{dH}{dt}$ es necesario conocer la ecuación de evolución de $f(\mathbf{x}, t)$. Boltzmann resolvió este problema de manera completamente intuitiva. El número total de puntos representativos de las moléculas que constituyen el gas no pueden crearse ni aniquilarse y por lo tanto la variación total de f en el tiempo, igual a la suma de las variaciones por arrastre de/y por colisiones entre las moléculas, debe ser igual a cero. Más aún, para evaluar el cambio en f por colisiones substituye la dinámica molecular por una hipótesis probabilística, consecuente con su conceptualización del problema. Dicha hipótesis conocida como la hipótesis sobre el número de colisiones (stosszahlansatz) establece que dos moléculas cualesquiera del gas al sufrir una colisión lo hacen de manera tal que la presencia de una en un punto dado del espacio no afecta la presencia simultánea de la segunda, y que las velocidades de las respectivas moléculas no se ven afectadas por esta concurrencia simultánea. En el lenguaje moderno de la teoría de las probabilidades, la segunda parte de la hipótesis supone que las velocidades son estocásticamente independientes. Esto le permite a Boltzmann escribir su famosa ecuación

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = J(ff) \quad , \quad (6)$$

donde m , \vec{v} y \vec{F} tienen el mismo significado que en (2) y J es un operador no lineal, integral e independiente del tiempo cuya forma explícita no interesa aquí. Para la estructura de J y la deducción de (6) referimos al

lector a la literatura^(14a-d).

La Ec. (6), que es una ecuación integro-diferencial no lineal en F , se conoce como la ecuación de Boltzmann de la teoría cinética de los gases. Veamos ahora cuáles son sus implicaciones más importantes. La primera de ellas es la demostración de la desigualdad dada por la Ec. (5), o sea el teorema H. Este teorema afirma que si la solución a la Ec. (6) existe y la integral en la Ec. (4) converge, entonces para todas las colisiones binarias que lleven a dos moléculas con velocidades iniciales \vec{v} y \vec{v}_1 respectivamente, a un estado con velocidades finales \vec{v}' y \vec{v}'_1 y recíprocamente, esto es, que exista la colisión restitutiva, entonces se satisface la Ec. (5). Más aún, la igualdad es satisfecha si y sólo si

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) = f(\vec{r}, \vec{v}', t) f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) \quad , \quad (7)$$

de donde es posible demostrar⁽¹⁵⁾ que en equilibrio termodinámico

$$f^{(eq)}(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + \phi(\vec{r}) \right)} \quad , \quad (8)$$

con $\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \phi(\vec{r})$ y $\beta = \frac{1}{kT}$, siendo k la constante de Boltzmann. En ausencia de campos externos, $\phi(\vec{r}) = 0$, la Ec. (8) es precisamente la distribución de Maxwell [c.f., Ec. (1)].

Es importante subrayar la enorme importancia del teorema H. La Ec. (6) es una ecuación de valores iniciales para f , esto es, si $f(\vec{r}, \vec{v}, t=0)$ es conocida y se especifican las condiciones a la frontera [por ejemplo que $f(\vec{r}, \pm\infty, t) = 0$], en principio uno debería ser capaz de predecir la forma de f para cualquier instante de tiempo posterior t . Además, para tiempos largos las soluciones de (6) deberían de satisfacer la condición de que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f^{(eq)}(\vec{v}) \quad (9)$$

si la idea de obtener las propiedades de equilibrio del sistema a partir de la dinámica de la función de distribución es correcta. Boltzmann se dio cuenta que este programa era irrealizable y partiendo de la hipótesis de que una solución a la Ec. (6) existe, mostró bajo qué condiciones se reduce a la función de distribución de velocidades de Maxwell. Hasta la

fecha sólo en el caso de un sistema homogéneo de esferas duras⁽¹⁶⁾, i.e., $f = f(\vec{v}, t)$, se ha podido llevar a cabo rigurosamente el programa arriba indicado conducente a la Ec. (9). Actualmente otros autores^(17,18) se han dedicado a revivir esta cuestión pero el éxito se ha limitado a casos muy especiales, no realistas, de la ecuación de Boltzmann.

Cuando la Ec. (8) se substituye en la Ec. (4) se recupera, con signo contrario, la entropía para un gas ideal monoatómico de acuerdo con las predicciones de la termodinámica clásica.

La segunda consecuencia importante de la ecuación de Boltzmann es que genera de una manera directa la ecuación de transporte de Maxwell, la Ec. (2). En efecto, si ahora \bar{Q} se identifica como un promedio tomado sobre f , esto es,

$$\bar{Q} \equiv \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) Q(\vec{v}) d\vec{v} \quad , \quad (10)$$

se multiplica la Ec. (6) por $Q(\vec{v})$ y se integra sobre las velocidades de manera que

$$\Delta \bar{Q} = \int J(ff) Q(\vec{v}) d\vec{v} \quad , \quad (11)$$

se recupera, después de algunos pasos algebraicos elementales⁽¹⁵⁾, la Ec. (2). Si en particular $Q(\vec{v})$ es la masa m , el ímpetu $m\vec{v}$ o la energía $1/2 m v^2$, cantidades que se conservan en una colisión (invariantes colisionales), entonces, $\Delta \bar{Q} = 0$ y la Ec. (2) conduce de inmediato a las ecuaciones de continuidad, conservación del ímpetu y de la energía respectivamente, con expresiones explícitas para los flujos de ímpetu y de energía (tensor de esfuerzos y flujo de calor, respectivamente) en términos de la función f . Explícitamente el tensor de esfuerzos $\underline{\tau}$ está dado por

$$\underline{\tau} = m \int \vec{c} \vec{c} f d\vec{c} \quad (12)$$

y el flujo de calor \vec{q} por

$$\vec{q} = \frac{1}{2} m \int c^2 \vec{c} f d\vec{c} \quad , \quad (13)$$

donde $\vec{c} \equiv \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$ es la velocidad caótica o térmica y $\vec{u} = \vec{v}$. Nótese que

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0.$$

Aunque transcurrieron muchos años entre los descubrimientos de Boltzmann y su aceptación⁽¹⁹⁾, que fue posterior a su suicidio en 1906, los últimos años de su vida los dedicó Boltzmann a convencer, fundamentalmente, a la escuela alemana de energeticistas encabezada por Mach y Ostwald y a otros que se oponían a teorías microscópicas de la materia, de la validez de sus resultados. Sin embargo la solución de la ecuación de Boltzmann tuvo que esperar hasta 1912 cuando D. Hilbert⁽²⁰⁾ se interesó en esta ecuación como un caso típico de ecuaciones integrales, tema al que había dedicado muchos años de su vida y propuso un método general para resolverla. Este método fue adaptado particularmente a la Ec. (6) por D. Enskog⁽²¹⁾ en 1917 de manera de poder evaluar las integrales que aparecen en las Ecs. (12) y (13). La esencia del método fue descubierta simultáneamente por S. Chapman⁽²²⁾ que veía la forma de resolver sistemáticamente la ecuación de transporte de Maxwell, e.g., la Ec. (2). Este método se conoce ahora, injustamente, como el método de Chapman y Enskog (el nombre de Hilbert debería incluirse) y con él es posible deducir de las ecuaciones de conservación, las ecuaciones de la hidrodinámica clásica⁽²³⁾, y de las Ecs. (12) y (13) las llamadas ecuaciones constitutivas, como la ecuación de Fourier para la conducción del calor.

El método de Chapman y Enskog consiste de dos hipótesis, una que permite hacer un desarrollo de la función de distribución en serie de potencias de un parámetro de uniformidad μ que es una medida de la variación de los gradientes unitarios de las variables macroscópicas locales como $T(\vec{r}, t)$ y $\vec{u}(\vec{r}, t)$ sobre una trayectoria libre media y otra que introduce la dependencia de f con el tiempo sólo a través de las variables conservadas $n(\vec{r}, t)$, $\vec{u}(\vec{r}, t)$ y $e(\vec{r}, t)$, las densidades locales de partículas, velocidad y energía, respectivamente. El desarrollo se hace alrededor de una función de distribución de velocidades que tiene la misma forma que la Ec. (8) excepto que n , \vec{u} y T dependen de \vec{r} y t . Esta función de distribución "local" de velocidades define lo que se conoce como el estado de equilibrio local del fluido. Entonces,

$$f(\vec{r}, \vec{v} | n, \vec{u}, T) = f_0(\vec{r} | n, \vec{u}, T) \left\{ 1 + \mu \phi^{(1)}(\vec{r}, \vec{v} | n, \vec{u}, T) + \dots \right\} \quad (14)$$

Quando la Ec. (14) se substituye en la Ec. (6) y se igualan los

diferentes términos de igual orden en μ ⁽²⁴⁾ se obtienen, a orden cero, las ecuaciones de Euler para un fluido ideal con un tensor de los esfuerzos que sólo tiene componentes diagonales correspondiendo a una presión hidrostática $p = nkT$, esto es, un gas que localmente satisface la misma ecuación de estado que un gas ideal. Además, $\vec{q} = 0$, lo cual implica que la entropía se conserva localmente. A primer orden en μ se obtienen las ecuaciones de Navier-Stokes de la hidrodinámica⁽²³⁾ correspondientes a las bien conocidas relaciones constitutivas lineales,

$$\vec{q} = -K \text{ grad } T \quad (15)$$

y

$$\underline{\tau} = p \underline{1} - 2\eta \left(\underline{D} + \frac{1}{3} \text{div } \vec{u} \underline{1} \right) \quad , \quad (16)$$

donde $D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ es el tensor de deformación, $\underline{1}$ un tensor unitario y K y η la conductividad térmica y viscosidad cortante, respectivamente. Estos coeficientes de transporte dependen solamente de la temperatura y sus valores numéricos dependen de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares.

A segundo orden en μ se obtiene un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas deducidas por primera vez por Burnett⁽²⁵⁾ en 1935 y cuyo significado es un tanto controvertido. Volveremos a este punto más adelante. A órdenes superiores se obtienen ecuaciones llamadas de super Burnett, super super Burnett, etc. cuyo significado y aplicabilidad son en gran parte desconocidos. El resultado más sorprendente del método de Chapman y Enskog radica en las predicciones teóricas para los coeficientes de transporte en el régimen de Navier-Stokes pues estas concuerdan notablemente con los datos experimentales en gases simples (Ar, Kr, N₂, CO₂, etc.) en un intervalo amplio de presión y densidad ($p \leq 1$ atm, $\rho \sim 100$ amagats) conocido como el régimen para gases diluidos⁽³⁰⁾. Sin embargo, desde el punto de vista matemático, la Ec. (14) no es muy satisfactoria y ha estado sujeta a muchas críticas durante los últimos quince años. No entraremos en más detalles sobre este punto y sólo indicaremos que otros autores^(26,27,28) han propuesto métodos diferentes para resolver la ecuación de Boltzmann pero ninguno ha llegado a mostrar su supe-

rioridad sobre el de Chapman y Enskog^(29,30). El éxito de este último en la solución de la ecuación de Boltzmann fue tan grande que desde su gestación hasta casi nuestros días ha constituido la herramienta teórica más poderosa para el cálculo de coeficientes de transporte⁽³⁰⁾ de gases diluidos.

Por otra parte, la ecuación de Boltzmann ha sido aplicada con igual éxito a sistemas tan diversos como sólidos (transporte de electrones y fonones)⁽³¹⁾, mezclas multicomponentes⁽³⁰⁾, superfluidos⁽³²⁾, plasmas⁽³³⁾, reacciones químicas⁽³⁴⁾; y por otra parte, ha servido para dar una fundamentación cinética a la termodinámica de procesos irreversibles^(35,36).

Puede uno concluir de esta discusión que tanto desde el punto de vista fundamental como desde el punto de vista práctico, la ecuación de Boltzmann constituye el modelo más completo de que disponemos para interpretar microscópicamente tanto la fenomenología de la termodinámica en equilibrio como la de sistemas fuera de equilibrio en la aproximación lineal.

IV. DEDUCCION Y GENERALIZACION DE LA ECUACION DE BOLTZMANN

El hecho de que la ecuación de Boltzmann constituye un modelo adecuado sólo para el caso de gases diluidos fue reconocido desde fines del siglo pasado. En efecto, en 1899 G. Jäger⁽³⁷⁾ en Viena indicó que para un gas denso la viscosidad debería tener un desarrollo en la densidad, muy parecido al que van der Waals había propuesto para la presión de un fluido. También hizo notar que la trayectoria libre media, que en el caso de un gas diluido es inversamente proporcional a n , debería corregirse. Jäger propuso para la viscosidad la ecuación

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 4b \frac{A}{V} \right) \quad , \quad (17)$$

donde η_0 es la viscosidad del gas diluido, $A = 1 + \frac{5b}{2V}$ $b = 2\pi N\sigma^3$, siendo σ el diámetro de una esfera dura y N el número de partículas. Sin embargo sus métodos de cálculo no fueron muy convincentes y hubo que esperar para un método mejor hasta 1922, año en que D. Enskog⁽³⁸⁾ propuso la ecuación cinética para gases densos que ahora lleva su nombre. La idea central de

Enskog es que para un gas formado por esferas duras a densidades moderadas uno debe tomar en cuenta el volumen excluido, esto es, la región del espacio en la que una tercera molécula no puede estar alrededor de dos esferas en contacto (ver Fig. 1).

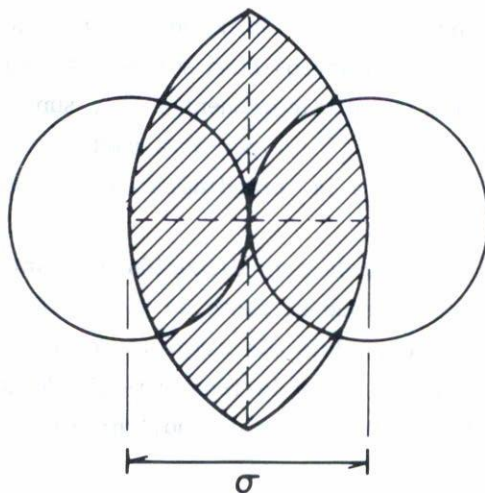


Fig. 1. Volumen excluido para dos esferas duras de diámetro σ .

Este volumen excluido lo incluye Enskog en el término de colisiones de la Ec. (6) y obtiene un operador diferente de J que además de ser no lineal es no local, esto es, las posiciones de las esferas no son las mismas en el momento de una colisión. A este efecto se le conoce como "transferencia colisional".

El éxito de la ecuación de Enskog estriba en el hecho de que se pueden calcular coeficientes de transporte para gases simples densos que concuerdan satisfactoriamente con el experimento^(39a-c). No obstante, conceptualmente la ecuación tiene dificultades serias. En efecto, para la ecuación original de Enskog no se ha podido probar un teorema H y por consiguiente no puede afirmarse que sea compatible con la termodinámica clásica. La ecuación fue generalizada por Thorne⁽⁴⁰⁾ para mezclas multi-componentes pero los resultados son incompatibles con la termodinámica lineal irreversible⁽⁴¹⁾. En efecto, el coeficiente de difusión de una mezcla binaria queda indeterminado⁽⁴²⁾. Aunque se han propuesto modifica-

ciones a la teoría que son compatibles con la termodinámica irreversible⁽⁴³⁾, los resultados todavía no predicen una forma unívoca para calcular coeficientes de transporte⁽⁴⁴⁾. Para una ecuación tipo Enskog se han podido demostrar recientemente teoremas H^(45,46), pero subsiste el problema de utilizar estas ecuaciones para tener un esquema tan completo como el de Boltzmann^(46,47).

Después del intento de Enskog por generalizar la ecuación de Boltzmann, surgió la pregunta fundamental acerca del origen de esta última ecuación dentro del contexto de la mecánica estadística ya plenamente desarrollada por Gibbs y por Einstein a principios de siglo. Concretamente, la pregunta que se planteó fue: la ecuación de Boltzmann es una excelente primera aproximación, pero ¿en qué contexto? La respuesta hubo de buscarse en la ecuación fundamental de la mecánica estadística, la ecuación de Liouville^(7b,48), que describe la evolución temporal de la distribución de probabilidad de un sistema de N partículas en un espacio fase (espacio Γ) de $2Nf$ dimensiones, donde f es el número de grados de libertad por molécula. A partir de esta ecuación es posible deducir una jerarquía de ecuaciones acopladas para las llamadas funciones de distribución reducidas y de las cuales $f_1(\vec{r}, \vec{v}, t)$ es la de una partícula. Para un sistema infinito, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\frac{N}{V} = n = \text{const.}$, esta jerarquía se conoce como B(ogoliubov) B(orn) G(reen) K(irkwood) Y(von)^(13,49), con las iniciales apareciendo en un orden inverso al que corresponde por el año de su deducción; Yvon las obtuvo en 1935, Kirkwood en 1946, Born y H.S. Green en 1947 y Bogoliubov en 1949. La primera tiene la forma

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} = \frac{1}{v} \left[\vec{d}\vec{r}_2 \vec{d}\vec{p}_2 \Theta_{12} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2; t) \right], \quad (18)$$

donde $v = n^{-1}$ y Θ_{12} es un operador que contiene al potencial intermolecular. Desde luego f_2 está acoplada con f_3 y así sucesivamente. La pregunta es pues, cómo poder cortar la jerarquía en algún punto y expresar las correspondientes funciones de distribución en términos de otras, en particular de f_1 . Si f_2 fuese una funcional conocida de f_1 entonces la Ec. (18) tomaría un aspecto muy similar al de la ecuación de Boltzmann, y varios esfuerzos se han hecho para intentar deducir la Ec. (6) a partir de la Ec. (18). Kirkwood⁽⁵⁰⁾ lo hizo mediante una hipótesis de suavización en

el tiempo. Posteriormente Grad^(51,26) mostró que para un gas de N esferas duras de diámetro σ la deducción es posible si $N \rightarrow \infty$, $\sigma \rightarrow 0$ y $N\sigma^2 = \text{const.}$ El método más general y sistemático que se ha propuesto en esta dirección se debe a Bogoliubov^(49,52) que basa su razonamiento en el hecho de que en un gas denso se pueden identificar tres escalas de tiempo bien definidas entre sí: una etapa inicial que corresponde al tiempo de duración de una colisión, determinado por el tiempo que una partícula reside en el campo de acción de una segunda partícula. Si r_0 es el alcance del potencial que se supone finito y pequeño, y \bar{v} la velocidad promedio de una molécula, $\tau_0 = r_0 \bar{v}^{-1} \approx 10^{-13}$ seg. La segunda etapa, llamada "cinética", está determinada por el tiempo libre medio τ_m y obviamente, $\tau_m = \lambda \bar{v}^{-1} \approx 10^{-8}$ seg. La tercera etapa, llamada "hidrodinámica", está determinada por el tiempo que le toma a una partícula cruzar el recipiente que la contiene, luego si v_s es la velocidad del sonido, $\tau_h = v_s^{-1} L \approx 10^{-4}$ seg para $L \approx 1$ cm. Así pues,

$$\tau_0 \ll \tau_m \ll \tau_h .$$

El argumento de Bogoliubov es que de acuerdo a la Ec. (18), f_1 no es una función que está directamente afectada por las fuerzas intermoleculares y por consiguiente, después de múltiples choques entre las moléculas, su variación en el tiempo va a ser más lenta comparada con la variación de f_j ($j \geq 2$). Podemos suponer entonces que en la etapa cinética la dependencia en t de las funciones de distribución de orden superior al primero van a depender de t sólo a través de f_1 , esto es,

$$f_j(\dots|t) \xrightarrow{\tau > \tau_m} f_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_j | f_1(\vec{r}, \vec{p}, t)), \quad j \geq 2 \quad , \quad (19)$$

que es la llamada hipótesis funcional de Bogoliubov. Con esta hipótesis es posible resolver la jerarquía BBGKY^(52,53) y obtener para f_2 en particular un desarrollo en series de potencias de la densidad n de manera que el primer término de la serie es precisamente $J(ff)$ en la Ec. (6). De un examen de la dinámica involucrada en el proceso de solución se puede ver que la Ec. (6) se convierte en otra de la forma⁽⁵³⁾:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{x}_1} = J(f_1 f_1) + K(f_1 f_1 f_1) + \dots \quad , \quad (20)$$

que se conoce como la ecuación de Boltzmann generalizada. K es un operador que contiene ahora la dinámica de tres partículas, y así sucesivamente.

La pregunta que se plantea ahora corresponde a la factibilidad de que la Ec. (20) satisfaga un conjunto de condiciones como la Ec. (6), de donde uno pueda extraer la termodinámica clásica y el equilibrio por una parte y la termodinámica irreversible por otra.

Veamos primero la dinámica involucrada en los nuevos términos que aparecen en el miembro derecho de la Ec. (20). El término $K(f_1 f_1 f_1)$ contiene las colisiones triples, pero además, de manera natural, aparecen eventos entre tres partículas en forma de colisiones binarias sucesivas. En la Fig. 2 mostramos algunos de ellos.

Estos eventos dinámicos se toman en cuenta en ausencia de las partículas restantes del sistema y por lo tanto al integrar todas las variables en el espacio fase se espera den resultados finitos. Pero éste no es el caso, los diagramas del tipo (b)-(d) divergen en dos dimensiones y los correspondientes diagramas para cuatro partículas divergen en tres dimensiones⁽⁵⁴⁾. Puede mostrarse que esto es debido a que el volumen de que dispone una cierta partícula para chocar sucesivamente con otras dos no está acotado^(14b,54). Estos resultados descubiertos en 1965 produjeron una gran controversia y arrojaron ciertas dudas sobre el método de la hipótesis funcional^(55a-c).

Haciendo a un lado los cálculos explícitos de los eventos dinámicos señalados en el párrafo anterior uno puede proceder a obtener las ecuaciones hidrodinámicas del sistema⁽⁵⁶⁾ sin introducir el desarrollo en series en la densidad. Esto permite, mediante la aplicación del método de Chapman y Enskog, obtener las relaciones constitutivas de la hidrodinámica en términos de las funcionales de f_1 , a saber de $f_2(\mid f_1)$. El desarrollo en la densidad conduce entonces a desarrollos en el virial de dichos coeficientes, de manera que se obtienen polinomios en n para la conductividad térmica K , la viscosidad volumétrica ζ y la viscosidad cortante η . Por ejemplo,

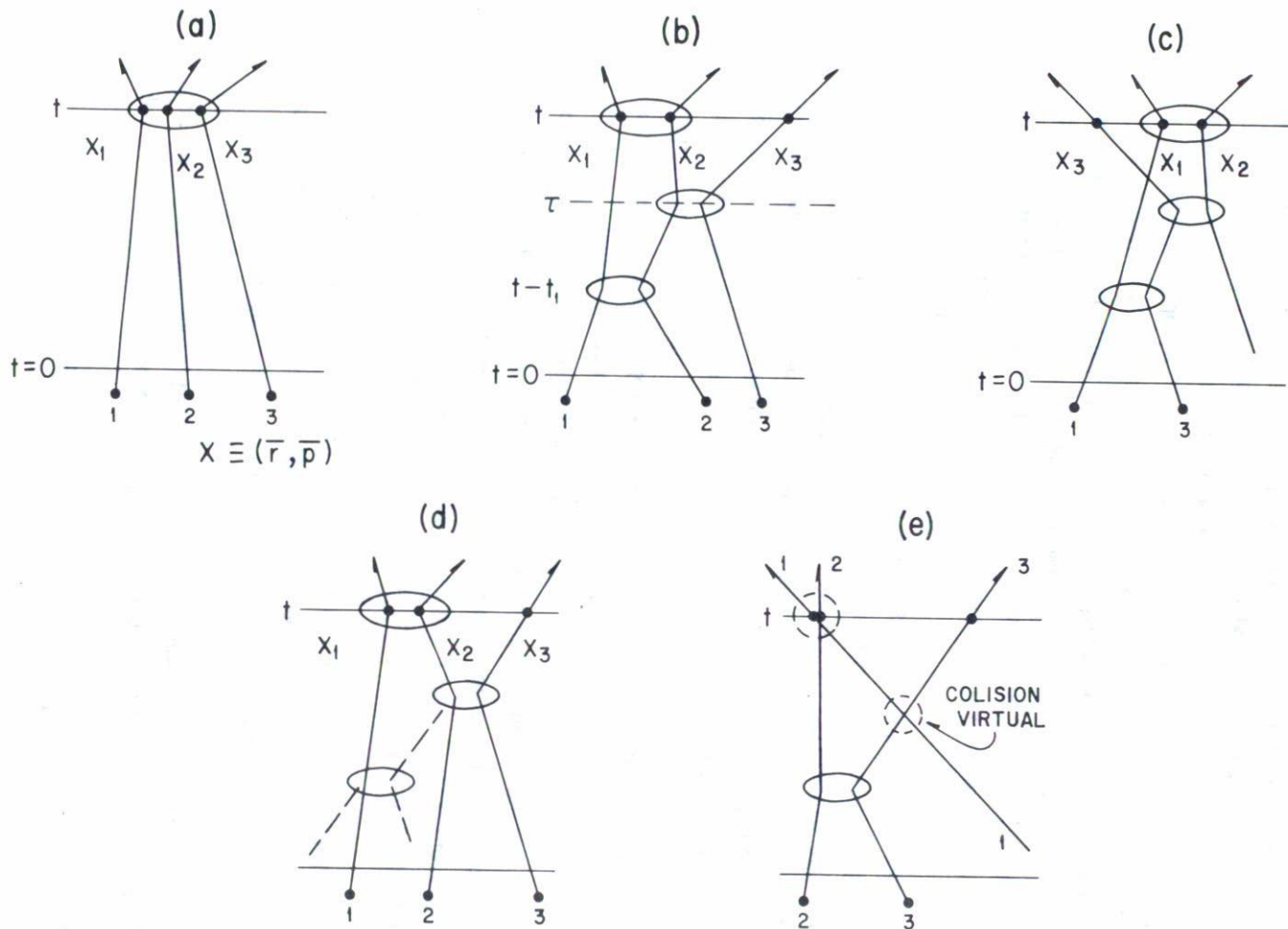


Fig. 2 El diagrama (a) corresponde al de colisiones triples genuinas. Los diagramas (b), (c) y (d) son diferentes tipos de colisiones binarias sucesivas. El diagrama (e) es el diagrama que corresponde al volumen excluido introducido por Enskog 40 años antes.

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 n + \eta_2 n^2 + \dots \quad , \quad (21)$$

donde η_0 es el término de Boltzmann y η_i es sólo función de $T(i=1, \dots)$.

Las divergencias señaladas en el párrafo anterior tienen como consecuencia que en tres dimensiones $\eta_2 = \infty$, esto es, la serie en la Ec. (21) no existe más allá del término de colisiones triples. Esta dificultad proviene claramente de considerar a los eventos dinámicos de 3,4,...etc. partículas, como eventos libres que ocurren en la ausencia de las partículas restantes del gas. En 1964 M.S. Green⁽⁵⁷⁾ propuso que esto se corrigiera introduciendo un parámetro de corte suponiendo que la trayectoria libre media dependería de la densidad al considerar a dichas colisiones en presencia del resto del gas. Tomando así los diagramas más divergentes (llamado de anillo) y sumándolos a la manera en que se lleva a cabo la renormalización en otros problemas de muchos cuerpos^(58,54), se llegó al resultado de que^(55a-b,59a-c):

$$\eta = \eta_0 + n\eta_1 + \eta_2' n^2 \ln n + \dots \quad , \quad (22)$$

con el término logarítmico indicando que los coeficientes de transporte no son funciones analíticas de la densidad.

La Ec. (22) ha sido motivo de una serie de polémicas que hasta la fecha no han podido conciliarse satisfactoriamente. Desde el punto de vista teórico muchos autores⁽⁶⁰⁾ intentaron esclarecer el origen del término logarítmico usando un método similar al utilizado por Mayer⁽⁶¹⁾ para evaluar la función de partición de un gas real en equilibrio. Este método iniciado por Green en 1956⁽⁶²⁾ y desarrollado por Cohen⁽⁶³⁾ fue aplicado al cálculo de coeficientes de transporte por Dorfman et al.⁽⁶⁴⁾ para un gas moderadamente denso. Los resultados concuerdan con la Ec. (22) y por lo tanto nos hacen pensar que la Ec. (20) no tiene sentido más allá del término de colisiones triples y que a densidades moderadas la ecuación cinética que gobierna la evolución de $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ debe tener una estructura diferente. No es posible entrar aquí en mayores detalles por la falta de espacio pero baste decir que este problema no está resuelto.

Desde el punto de vista experimental el coeficiente logarítmico de η_2' nunca ha podido detectarse en mediciones muy precisas que se han

llevado a cabo en gases simples como Ne, O_2 y otros^(65a-c). De hecho, un análisis estadístico de esos datos muestra que es imposible diferenciar entre las Ecs. (21) y (22) con respecto a un ajuste de los datos experimentales⁽⁶⁶⁾. Por otra parte, los primeros coeficientes de estas series han sido calculados extensivamente por Sengers⁽⁶⁷⁾ para diferentes modelos, pero los resultados tampoco son decisivos frente a la cuestión planteada. Es preciso hacer notar que en todos los modelos teóricos que se han planteado para estudiar la naturaleza de la Ec. (20) sólo se han considerado potenciales repulsivos. El efecto de una parte atractiva es todavía desconocido.

Por otra parte, tampoco ha sido posible probar teoremas H ni para la Ec. (20) ni para una ecuación truncada en el término $K(fff)$. Sólo en el caso particular en que $K(fff)$ se lineariza de manera que al remover la contribución de los diagramas de colisiones triples genuinas (diagrama (a), Fig. 2) es posible demostrarlo^(68a). Esa misma Ec. (20) truncada puede extenderse al caso de mezclas multicomponentes y probar que es compatible con los postulados de la termodinámica irreversible lineal^(68b). Así pues la generalización de la ecuación de Boltzmann a gases densos y su deducción a partir de primeros principios subsiste como una cuestión inconclusa. Las dos preguntas planteadas al principio de esta sección, a saber, el origen de la ecuación de Boltzmann y la naturaleza de la aproximación implícita en ella, subsisten como un reto a la física teórica contemporánea.

V. RESUMEN, PROBLEMAS ABIERTOS Y PERSPECTIVAS

Si resumimos el contenido de las secciones II y III vemos que la ecuación de Boltzmann, que es un modelo para describir la dinámica de un gas diluido en términos de la función de distribución de una sola partícula, es la única ecuación cinética de que disponemos que sea compatible con los resultados de la termodinámica de equilibrio y la irreversible lineal. La ecuación de Enskog, que es una corrección intuitiva de la anterior, da resultados excelentes para los coeficientes de transporte de gases simples densos lejos del punto crítico pero contrario a la ecuación de Boltzmann, en su forma original no conduce a un teorema H y aunque ge-

nera las ecuaciones hidrodinámicas no se sabe cómo extraer de ella todas las ecuaciones fundamentales de la termodinámica irreversible lineal. Por último, la ecuación de Boltzmann generalizada sólo es parcialmente compatible con la fenomenología de equilibrio y fuera de equilibrio si se circunscribe a tratar colisiones triples. Los métodos perturbativos utilizados para renormalizar el miembro derecho de la Ec. (20) conducen a ecuaciones para los coeficientes de transporte que no son funciones analíticas de la densidad y cuya confrontación con el experimento es todavía discutible. El origen de la ecuación de Boltzmann y la naturaleza de la aproximación que implica son preguntas aún no respondidas. Esto nos lleva, primeramente, a plantear algunos problemas básicos que para la misma ecuación de Boltzmann no están totalmente resueltos. Estos son:

- ι) Las propiedades matemáticas de la ecuación de Boltzmann no lineal son desconocidas. Ante el proceso de linearización prescrito por el método de Chapman y Enskog, el operador $J(ff)$ se reduce al llamado operador linealizado de Boltzmann, $C(\phi)$. El espectro de $C(\phi)$ sólo es parcialmente conocido para esferas duras y para el gas de Maxwell⁽⁶⁹⁾, y el de $J(ff)$ es totalmente desconocido. Por lo tanto es imposible calcular el conjunto de tiempos de relajamiento asociados a las funciones propias de estos operadores, lo cual a su vez impide estudiar la propiedad señalada en la Ec. (9).
- ιι) El carácter matemático del método de Chapman y Enskog y sus implicaciones físicas no están bien entendidos. Si la serie escrita en la Ec. (14) es convergente, divergente o asintótica no está bien definido aunque hay indicaciones de que es lo último⁽⁷⁰⁾. Por otra parte, las ecuaciones de Burnett que se obtienen a segundo orden en μ no son compatibles con la termodinámica irreversible⁽³⁵⁾ ya que violan la hipótesis del equilibrio local⁽³⁶⁾. Sin embargo se ha podido demostrar recientemente⁽⁷¹⁾ que si se parte de las ecuaciones de conservación, de la hipótesis de equilibrio local y de la definición habitual de flujo de entropía es posible construir ecuaciones hidrodinámicas de orden arbitrario en los gradientes que tienen una estructura idéntica a las ecuaciones de Burnett y de orden superior. En estas ecuaciones se usan relaciones constitutivas que a orden superior en los gradientes son no locales y no lineales⁽⁷²⁾. Sin embargo su relación, si la hay, con las obtenidas de las Ecs. (6) y (14) es aún desconocida.

iii) La validez misma de la ecuación de Boltzmann es una cuestión no finiquitada. En problemas como la formación de ondas de choque⁽⁷³⁾ y de dispersión y absorción de sonido por gases monoatómicos diluidos^(69,74) que son insensibles a los efectos de las fronteras, uno puede estudiar directamente si las predicciones de la ecuación de Boltzmann concuerdan con el experimento. Las conclusiones sobre esta comparación están ampliamente discutidas en la literatura^(69,75) y sorprendentemente para lograr una coincidencia con el experimento, a números de Mach menores que 2 en el caso de ondas de choque y a bajas frecuencias ($\omega\tau < 1$) en el caso de dispersión de sonido, hay que recurrir a las ecuaciones de Burnett y super-Burnett referidas arriba. Pero a números de Mach grandes (> 2) y altas frecuencias parece ser que la ecuación de Boltzmann no da resultados adecuados⁽⁷⁶⁾.

iv) Por último, cabe señalar que se han estudiado en forma muy incipiente los efectos de condiciones a la frontera en la solución de la ecuación de Boltzmann, sobre todo en problemas hidrodinámicos. Casos simples como flujos de Couette y Poiseuille^(29,51,76) y el flujo de gas alrededor de una esfera han sido considerados⁽⁷⁷⁾ pero falta comprender mejor estos efectos en situaciones más complicadas.

En segundo lugar, la discusión presentada en la sección III nos permite plantear también un conjunto de cuestiones básicas, que en el caso de la teoría cinética de gases densos, todavía lejos de la región crítica, no están respondidas. Estas pueden resumirse como sigue:

i) En primer lugar cabe mencionar el problema de la no-analiticidad de los coeficientes de transporte como funciones de la densidad. ¿Son un producto de las técnicas matemáticas utilizadas en la re-sumación de los diagramas más divergentes que aparecen en la dinámica de n-cuerpos ($n=3,4,5,\dots$) o existen en la realidad? Como mencionamos antes, experimentalmente no es posible dar una respuesta a esta disyuntiva hasta la precisión lograda en los experimentos que es de una cienmilésima. Teóricamente, incluyendo los múltiples experimentos o modelos de computadora que se han diseñado para estudiar esta cuestión en dos y tres dimensiones⁽⁷⁸⁻⁸¹⁾, la evidencia favorece la existencia de estos términos en fases muy densas, de hecho en la fase líquida. Evidencia indirecta extraída de datos experimentales realizados con difracción de neutrones⁽⁸²⁾ parece

confirmar esta conclusión, pero también dan indicaciones de que en la fase gaseosa no existen. Este problema está íntimamente relacionado con el comportamiento de las llamadas funciones de correlación para variables dinámicas^(83,84) las cuales son compatibles con ecuaciones cinéticas si decaen en el tiempo exponencialmente⁽⁷⁾, pero implican la necesidad de formular ecuaciones con "memoria"⁽⁸⁵⁾ cuando el decaimiento no es exponencial. Lo que la existencia del término logarítmico en la Ec. (22) implica en el lenguaje de las funciones de correlación es que su decaimiento en el tiempo es proporcional a $t^{-d/2}$, donde d es la dimensionalidad del sistema. A este fenómeno, llamado la existencia de las "colas largas" en procesos de transporte, se le ha dedicado un esfuerzo enorme y hasta donde los cálculos llevados a cabo recientemente permiten discernir^(54,86,87), su origen y existencia siguen siendo una incógnita. La existencia o inexistencia de estas "colas largas" plantea un problema muy profundo en teoría cinética de gases densos, a saber, la naturaleza de la ecuación cinética generalizada apropiada para describir la evolución temporal del sistema, gas o líquido.

Más aún, del párrafo anterior deducimos que en dos dimensiones las funciones analíticas varían como t^{-1} , lo cual implica que los coeficientes de transporte, que son proporcionales a las integrales en el tiempo de estas funciones, no existen. Esto a su vez implica la inexistencia de una hidrodinámica en dos dimensiones, un resultado que amerita ser estudiado con más cuidado y ser verificado experimentalmente. En la actualidad, sólo se ha comprobado por cálculos de modelos en computadoras^(79,89) y con métodos semi-macroscópicos^(88,89).

ii) Una segunda cuestión que es fundamental, es la posible conexión entre una hidrodinámica no lineal^(70,72) y una teoría cinética de gases densos. El problema está íntimamente asociado con los muchos esfuerzos que se han hecho para generalizar la termodinámica irreversible lineal a fenómenos no lineales⁽⁹⁰⁻⁹⁵⁾. Hasta la fecha no hay una respuesta satisfactoria aunque como ya se indicó anteriormente⁽⁷¹⁾, dentro de la hipótesis del equilibrio local es posible formular toda una hidrodinámica no lineal y no local a cualquier orden en los gradientes.

iii) Una tercera cuestión que al parecer se ha pasado por alto frecuentemente es que una ecuación cinética es un modelo mesoscópico⁽⁹⁶⁾ para des-

cribir la evolución en el tiempo de un sistema dado y por lo tanto el comportamiento asintótico en el tiempo debe ser compatible con las predicciones de la termodinámica en equilibrio y de la termodinámica irreversible lineal cuya validez está completamente comprobada para una clase enorme de fenómenos naturales. Las condiciones necesarias y suficientes para lograr esta compatibilidad se han establecido para ecuaciones de Boltzmann⁽⁴⁶⁾, Enskog⁽⁴⁷⁾ y otras^(97,98), pero falta estudiarlas para el caso de sistemas densos, donde repetimos, la ecuación cinética misma no es todavía conocida.

iv) Los efectos hidrodinámicos a nivel microscópico se han extraído de simulaciones con computadora⁽⁷⁸⁾ y sólo algunos cálculos se han realizado para estudiarlos teóricamente^(14b).

v) La discusión en el punto (iv) del párrafo anterior es aplicable al caso de la teoría cinética en general.

vi) Finalmente, deseamos terminar esta exposición subrayando que todavía persiste el problema, dentro del marco general de una teoría cinética de fluidos, de cuál es el nivel que guarda la ecuación de Boltzmann.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea manifestar su agradecimiento a Gabriela García-Colín G. por su inagotable paciencia para transcribir la grabación de la conferencia a un manuscrito legible, sin el cual el presente trabajo no se hubiera materializado.

REFERENCIAS

- 1a) D. Bernoulli en Kinetic Theory of Gases por S.G. Brush, Pergamon Press, Londres, Vol. I (1965) p. 57.
- 1b) R. Resnick y D. Halliday, Physics for Students of Science and Engineering, John Wiley and Sons, N.Y. (1966) 2a. Ed., Vol. I, pp. 575-77.
- 2a) P. Simon Marquis de Laplace en Oeuvres Complètes de Laplace, Gauthier-Villars, Paris (1882) Vol. 5, p. 99 y ref. (1a).
- 2b) J. Herapath en Kinetic Theory of Gases por S.G. Brush, loc. cit. (1a).
- 2c) J.J. Waterston en The Collected Papers of J.J. Waterston, Oliver y Boyd, Edinburgh (1928) p. 207.
- 3) R. Mayer, J. Joule y H. von Helmholtz en Kinetic Theory of Gases, loc. cit. (1a).

- 4) A.K. Krönig, *Ann. Physik* [2] 99 (1856) 315 y ref. (1a).
- 5) R. Clausius, *Ann. der Physik* 100 (1857) 353. (Traducción al inglés en ref. (1a)).
- 6) R. Clausius, *Ann. der Physik* 105 (1858) 239. (Traducción al inglés en ref. (1a)).
- 7a) F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill Book Co., New York (1966) Cap. 12.
- 7b) J. Kestin y J.R. Dorfman, *A First Course in Statistical Thermodynamics*, Academic Press, N.Y. (1971) Cap. 12.
- 8) J.C. Maxwell, *The Scientific Papers of J.C. Maxwell*, Dover Publications, New York (1965) Vol. I, pp. 377-409.
- 9) J.C. Maxwell, loc. cit. ref. (8), Vol. II, pp. 26-78.
- 10) R. Clausius, *Sitz. Nied. Gesellschaft, Bonn* (1870) 114. (Traducción al inglés en ref. (1a)).
- 11a) L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, University of California Press, Berkeley, Ca. (1964).
- 11b) L. Boltzmann en *Kinetic Theory of Gases* por S.G. Brush, Pergamon Press, Oxford (1966) Vol. 2, pp. 208-248.
- 12a) P. Ehrenfest y T. Ehrenfest, *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Cornell University Press, Ithaca (1959).
- 12b) D. ter Haar, *Rev. Mod. Phys.* 27 (1955) 289.
- 12c) O. Penrose, *Rep. Prog. Phys.* (Londres) 42 (1979) 1937.
- 13) G.E. Uhlenbeck y G.W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence, R.I. (1963).
- 14a) S. Chapman y T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, 3a. Ed. (1970).
- 14b) J.R. Dorfman y H. van Beijeren, "The Kinetic Theory of Gases" en *Statistical Mechanics B*, ed. por B.J. Berne, Plenum Press, N.Y. (1977) p. 65.
- 14c) E.H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw Hill Book Co., N.Y. (1939).
- 14d) E. Dahlberg, *J. Phys.* (Londres) A6 (1973) 1800.
- 15) L.S. García-Colín, *Teoría Cinética de los Gases*, IVIC, Caracas, Ven. (1975) y ref. (13).
- 16) Carlémant, *Problèmes Mathématiques dans la Théorie Cinétique des Gaz*, Almquist y Wiskells, Upsala (1957).
- 17) M.H. Ernst, "Exact Solutions of the Non-Linear Boltzmann Equation" en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics V*, ed. por E.G.D. Cohen, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1980) p. 249.
- 18) U. Weinert, S.L. Lin y E.A. Mason, *Phys. Rev.* A22 (1980) 2262.
- 19) M.J. Klein en *The Boltzmann Equation*, ed. por E.G.D. Cohen y W. Thirring, Springer-Verlag, Viena (1973).
- 20) D. Hilbert, "Foundations of the Kinetic Theory of Gases" en *Kinetic Theory* por S.G. Brush, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3 (1972) p. 89.
- 21) D. Enskog, "Kinetic Theory of Processes in Dilute Gases" en *Kinetic Theory* por S.G. Brush, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3 (1972) p. 125.
- 22) S. Chapman, "The Kinetic Theory of Simple and Composite Gases: Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion" en *Kinetic Theory* por S.G. Brush, loc. cit. refs. (20) y (21).
- 23) L. Landau y E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley Publ. Co. Reading, Mass. (1959).
- 24) Ver referencias (13), (14a) y (15).

- 25) D. Burnett, Proc. London Math. Soc. 40 (1935) 382 y refs. (14a) y S.G. Brush, Kinetic Theory, Vol. 3, loc. cit. (20).
- 26) H. Grad, "Principles of the Kinetic Theory of Gases" en Handbuch der Physik, ed. por S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 12 (1958).
- 27) E. Wild, Proc. Camb. Phil. Soc. 47 (1951) 602.
- 28) D. Morgenstern, Proc. Nat. Acad. Sci. (Washington) 40 (1954) 719; J. Rat. Mech. Anal. 4 (1955) 533.
- 29) C. Cercignani, Mathematical Methods in Kinetic Theory, Plenum Press, N.Y. (1969).
- 30) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R.B. Bird, The Molecular Theory of Liquids and Gases, John Wiley and Sons, N.Y., 2a. Ed. (1974).
- 31) R. Kubo en The Boltzmann Equation, ed. por E.G.D. Cohen y W. Thirring, Springer-Verlag, Viena (1973) p. 301.
- 32) I.M. Khalatnikov, Introduction to the Theory of Superfluidity, W.A. Benjamin Publ., N.Y. (1965).
- 33) T.Y. Wu, The Kinetic Theory of Gases and Plasmas, Addison-Wesley Publ. Co. Reading, Mass. (1966) y ref. (14b).
- 34) L. García-Colín, O. Novaro y M. Berrondo, Rev. Mex. Fis. 22 (1973) 351; L. García-Colín y L. Barajas, KINAM 2 (1980) 57.
- 35) I. Prigogine, Physica 15 (1949) 271.
- 36) S.R. de Groot y P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1962) cap. IX.
- 37) S.G. Brush, Kinetic Theory, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3 (1972) cap. VI.
- 38) D. Enskog, "Kinetic Theory of Heat Conduction, Viscosity and Self Diffusion in Compressed Gases and Liquids" en S.G. Brush, Kinetic Theory, loc. cit. (37), p. 226.
- 39a) J.V. Sengers, Int. J. Heat Mass Transfer 8 (1965) 1103.
- 39b) J.V. Sengers en Recent Advances in Engineering Science, ed. por A.C. Eringen, Gordon and Breach, N.Y. (1968) p. 153.
- 39c) H.J.M. Hanley, R.D. McCarty y E.G.D. Cohen, Physica 60 (1972) 322; 83A (1976) 215.
- 40) H. Thorne (resultados inéditos), ver M.K. Tham y K.E. Gubbins, J. Chem. Phys. 53 (1971) 268 y refs. (14a) y (30).
- 41) L.S. García-Colín, L. Barajas y E. Piña, Phys. Letters 37A (1971) 395.
- 42) L. Barajas, L.S. García-Colín y E. Piña, J. Stat. Phys. 7 (1973) 161.
- 43) H. van Beijeren y M.H. Ernst, Physica 68 (1973) 347; 70 (1973) 225.
- 44) E. Piña, J. Stat. Phys. 11 (1974) 433 y comunicación privada.
- 45) P. Resibois, J. Stat. Phys. 19 (1978) 593.
- 46) M. Grmela y L.S. García-Colín, Phys. Rev. 22A (1980) 1295.
- 47) M. Grmela y L.S. García-Colín, Phys. Rev. 22A (1980) 1305.
- 48) R.C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, Oxford University Press, Oxford (1938).
- 49) N.N. Bogoliubov, "Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics" en Studies in Statistical Mechanics, ed. por G.E. Uhlenbeck y J. de Boer, North Holland Publ. Co., Amsterdam, Vol. I (1962) p. 5.
- 50) J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 14 (1946) 180.
- 51) S. Harris, An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation, Holt, Rinehart and Winston, N.Y. (1971).
- 52) E.G.D. Cohen en Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. por E.G.D. Cohen, North Holland Publ. Co. (1962) p. 110.
- 53) R. Alexander Katz-Kaufman, Tesis Profesional, Fac. de Ciencias, UNAM,

- 1966 (inédita). Ver L.S. García-Colín en Selected Topics in Solid State and Theoretical Physics, ed. por M. Bemporad y E. Ferreira, Gordon and Breach, N.Y. (1968) Sec. 3.
- 54) Ver artículos por Cohen, Dorfman, Ernst, Sengers y Weinstock en Lectures in Theoretical Physics, Kinetic Theory, ed. por W.E. Brittin, A.O. Barut y M. Guenin, Gordon and Breach, N.Y., Vol. 9C (1967).
- 55a) J.R. Dorfman y E.G.D. Cohen, J. Math. Phys. 8 (1967) 282.
- 55b) M.H. Ernst, L.K. Haines y J.R. Dorfman, Rev. Mod. Phys. 41 (1969) 296.
- 55c) A. Gervois, C. Normand-Alle y Y. Pomeau, Phys. Rev. A 12 (1975) 1570.
- 56) L.S. García-Colín, M.S. Green y F. Chaos, Physica 32 (1966) 450; L.S. García-Colín y A. Flores, Physica 32 (1966) 289-444; J. Math. Phys. 7 (1966) 254. Ver artículo de L.S. García-Colín en Lectures in Theoretical Physics, Kinetic Theory, Vol. 9C, loc. cit. (54).
- 57) M.S. Green en Proceedings of the International Seminar on the Transport Properties of Gases, ed. por J. Kestin y J. Ross, Providence, R.I. (1964) p. 139-141.
- 58) R. Zwanzig, Phys. Rev. 129 (1963) 486.
- 59a) K. Kawasaki y I. Oppenheim, Phys. Rev. 136 (1964) A1519; 139 (1965) A649; 139 (1965) A1763.
- 59b) J.V. Sengers, Phys. of Fluids 9 (1966) 1685; 9 (1966) 1333.
- 59c) E.A. Friedman y R. Goldman, J. Math. Phys. 7 (1966) 2153; 8 (1967) 1410.
- 60) J.R. Dorfman en Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. por E.G.D. Cohen, North Holland Publ. Co., Vol. III (1975).
- 61) J.E. Mayer y M.G. Mayer, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, N.Y. (1940).
- 62) M.S. Green, J. Chem. Phys. 25 (1956) 836; Physica 24 (1958) 393.
- 63) E.G.D. Cohen, Physica 28 (1962) 1025, 1045, 1060.
- 64) J.R. Dorfman y E.G.D. Cohen, Phys. Rev. A6 (1972) 776; ibid. A12 (1975) 292.
- 65a) J. Kestin, E. Paycok y J.V. Sengers, Physica 54 (1971) 1.
- 65b) N. Trappeniers (comunicación privada Lab. van der Waals, Amsterdam, 1976).
- 65c) J. Kestin, O. Korfali y J.V. Sengers, Physica 100A (1980) 335.
- 66) H.J.M. Hanley, R.D. McCarty y J.V. Sengers, J. Chem. Phys. 63 (1969) 358.
- 67) J.V. Sengers, D.T. Gillespie y J.J. Pérez-Esandi, Physica 90A (1978) 365.
- 68a) M.H. Ernst, Physica 50 (1970) 477.
- 68b) E.G.D. Cohen, L.S. García-Colín y M.H. Ernst, Physica 50 (1970) 177.
- 69) J. Foch y G.W. Ford, "The Dispersion of Sound in Monoatomic Gases" en Studies in Statistical Mechanics, ed. por G.E. Uhlenbeck y J. de Boer, North Holland Publ. Co., Amsterdam, Vol. V (1970) pp. 128-156.
- 70) J.A. McLennan Jr., Phys. of Fluids 8 (1965) 1850.
- 71) L.S. García-Colín, J.A. Robles Domínguez y G. Fuentes, Phys. Letters 84A (1981) 169.
- 72) J.A. Robles Domínguez, B. Silva y L.S. García-Colín, Physica 106A (1981) 539.
- 73) C.S. Wang-Chang y G.E. Uhlenbeck en Studies in Statistical Mechanics, Vol. V, loc. cit. (69), pp. 27-42.
- 74) C.S. Wang-Chang y G.E. Uhlenbeck, ibid., pp. 43-68.
- 75) J. Foch in The Boltzmann Equation, ed. por E.G.D. Cohen y W. Thirring,

- Springer-Verlag, Viena (1973) p. 123.
- 76) L.S. García-Colín, "Non-Linear Transport Theory" en Systems Far Away from Equilibrium, ed. por L. Garrido, Springer-Verlag, Berlin (1980).
 - 77) R. Peralta-Fabi y R.W. Zwanzig, J. Chem. Phys. **70** (1979) 504.
 - 78) B.J. Alder y T.E. Wainwright, Phys. Rev. **A1** (1970) 18; B.G. Alder, D.M. Gass y T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **53** (1970) 3813; Phys. Rev. **A4** (1971) 233.
 - 79) W.W. Wood en Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. por E.G.D. Cohen, North Holland Publ. Co., Amsterdam, Vol. III (1975) p. 331.
 - 80) E. Erpenbeck y W.W. Wood en Statistical Mechanics, Part B, ed. por B.J. Berne, Plenum Press, N.Y. (1977).
 - 81) C. Bruin, Physica **72** (1974) 261.
 - 82) L.G. Olsson y K.E. Larsson, Physica **72** (1974) 300; **80A** (1975) 203.
 - 83) R. Zwanzig, Ann. Rev. Phys. Chem. **16** (1975) 67.
 - 84) B.J. Berne y D. Forster, Ann. Rev. Phys. Chem. **22** (1971) 573.
 - 85) D. Forster, Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetries and Correlation Functions, W.A. Benjamin, Inc., N.Y. (1975).
 - 86) Y. Kan, J.R. Dorfman y J.V. Sengers en Proceedings of the 7th Symposium on Thermophysical Properties, ed. por A. Cezairliyan, Am. Soc. Mech. Engineers, New York (1977) p. 652.
 - 87) Y. Kan y J.R. Dorfman, Phys. Rev. **16A** (1977) 2447.
 - 88) I. de Schepper, H. van Beijeren y M.H. Ernst, Physica **75** (1974) 1.
 - 89) I. de Schepper y M.H. Ernst, Physica **98A** (1979) 189.
 - 90) I. Müller, Zeits. für Physik **198** (1967) 329.
 - 91) N.G. van Kampen, Physica **67** (1973) 1.
 - 92) D. Jou, J.M. Rubí y J. Casas-Vázquez, J. Phys. (Londres) **A12** (1979) 2515.
 - 93) D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon, J. Non-Equilibrium Thermod. **4** (1979) 349.
 - 94) H. Grabert y M.S. Green, Phys. Rev. **19A** (1979) 1747; H. Grabert, R. Graham y M.S. Green, Phys. Rev. **A21** (1980) 2136.
 - 95) I. Prigogine y P. Glansdorff, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, John Wiley and Sons, New York (1971).
 - 96) N.G. van Kampen en Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. por E.G.D. Cohen, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1962).
 - 97) M. Grmela, Can. J. Phys. **59** (1981) 698.
 - 98) M. Grmela y L.S. García-Colín (en preparación).