

# Hidrodinámica, teoría de transporte y termodinámica

L. GARCÍA-COLÍN

*El Colegio Nacional*

*Luis González Obregón 23, Centro Histórico, 06020 México, D.F., México*

Recibido el 15 de noviembre de 1996; aceptado el 16 de diciembre de 1996

RESUMEN. Como es bien sabido, las ecuaciones no-lineales de Navier-Stokes-Fourier, que describen el movimiento de un fluido newtoniano, son compatibles con la termodinámica irreversible lineal (TIL). Esta teoría, básicamente fundamentada en las leyes de la termodinámica y las relaciones de reciprocidad de Onsager, ha sido ampliamente justificada desde el punto de vista microscópico a partir de los principios de la mecánica estadística y la teoría cinética de los gases. Sin embargo, dichas ecuaciones sólo describen el transporte de masa, ímpetu y energía correctamente, en el límite de frecuencias muy bajas (tiempos largos) y longitudes de onda muy grandes. En los últimos 30 años se ha hecho un esfuerzo muy grande, y ciertamente no tan exitoso, para extender el esquema anterior a fenómenos de transporte que tienen lugar en frecuencias altas y longitudes de onda pequeñas. Ello ha dado lugar a una teoría de transporte, ahora conocida como hidrodinámica generalizada, cuyas bases termodinámicas y estadísticas no son tan sólidas como en el caso de Navier-Stokes-Fourier. El objetivo fundamental de este trabajo es exhibir los alcances y limitaciones de esta teoría y señalar claramente las dificultades que hoy todavía subsisten.

ABSTRACT. As is well known the non-linear Navier Stokes Fourier of classical hydrodynamics are completely compatible with the postulates of Linear Irreversible Thermodynamics. This theory, basically founded on the laws of thermodynamics and Onsager's reciprocity relations, has been widely justified from a microscopic point of view both from the standpoint of statistical mechanics and of kinetic theory of gases as well. Nevertheless, those equations correctly describe mass, momentum and energy transport in the continuum, long wavelengths and low frequencies. In the past thirty years not very succesful efforts have been made to extend the hydrodynamics scheme to cover transport phenomena at smaller wave lengths and higher frequencies. Thus a transport theory, known as generalized hydrodynamics has been developed, whose statistical mechanics and kinetic basis are not as well understood as in the Navier-Stokes Fourier case. The main objective of this paper is to exhibit the scope and limitations of this new theory and to point out clearly its present difficulties.

PACS: 05.20.Dd; 05.60.+w; 05.70.Ln

## 1. INTRODUCCIÓN

El propósito de este trabajo es el de resumir el esfuerzo que se ha realizado en las tres últimas décadas para comprender la estructura general de la hidrodinámica clásica y

sus implicaciones en la teoría de transporte a frecuencias altas y pequeñas longitudes de onda. El éxito que tienen las bien conocidas ecuaciones de Navier-Stokes-Fourier (NSF) en una verdadera multitud de fenómenos que ocurren a grandes longitudes de onda, el continuo y a frecuencias bajas, tiempos largos, es indiscutible. Este es un hecho bien conocido por todos los expertos en mecánica de fluidos que no discutiremos para nada. La incursión a fenómenos que están fuera del alcance de estas ecuaciones y que hoy se incluyen en lo que se ha llamado hidrodinámica generalizada, es nuestro tema principal. Y contrario a lo que ocurre en el caso de las ecuaciones de NSF, el éxito de esta teoría todavía está ensombrecido por una cantidad no despreciable de problemas que no se han podido resolver satisfactoriamente. El objetivo fundamental de la exposición es ilustrar al lector cuales son algunos de estos problemas y los obstáculos que hasta ahora han impedido su solución.

En la primera parte del trabajo, Sec. 2, haremos un breve resumen del esquema NSF. En la Sec. 3 se discutirán algunos fenómenos importantes que ocurren a longitudes de onda menores a las del continuo y a tiempos cortos. Se incluirán en la discusión aspectos fenomenológicos y microscópicos. En particular, el perfil de ondas de choque a números de Mach  $> 2$  claramente ilustrará las dificultades típicas de regiones en el espacio  $(\vec{k}, \omega)$ , donde la estructura del sistema empieza a manifestarse. En la Sec. 4 discutiremos el problema general de la hidrodinámica generalizada y en la Sec. 5 el papel preponderante de las relaciones constitutivas y en lo particular su influencia en la dinámica de fluidos no-newtonianos. La última sección estará dedicada a comentarios de carácter general.

## 2. EL ESQUEMA DE NAVIER-STOKES-FOURIER

Por simplicidad consideremos un fluido simple cuyos estados están descritos por las cinco densidades conservadas,  $\rho(\vec{r}, t)$ , la densidad de masa,  $\rho(\vec{r}, t)\vec{u}(\vec{r}, t)$  la densidad de ímpetu y  $\rho(\vec{r}, t)e(\vec{r}, t)$  la densidad de energía total, prescritas para  $\vec{r}$ , un punto del fluido y un tiempo  $t$ , arbitrarios. En ausencia de fuerzas y sumideros, estas densidades satisfacen las ecuaciones de conservación

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \text{div} \mathcal{T} = 0, \quad (1b)$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_e = 0, \quad (1c)$$

donde  $\mathcal{T} = p\mathbb{1} + \mathcal{T}^v$ ,  $p$  la presión hidrostática,  $\mathcal{T}^v$  el tensor viscoso,  $\vec{J}_e$  el flujo de energía total y  $\mathbb{1}$  el tensor unitario. Como es bien sabido, aunque *no* del todo reconocido, para obtener el sistema de ecuaciones NSF la tercera ecuación se transforma primero en una ecuación para la energía interna  $\epsilon_i$  usando la primera ley de la termodinámica [1]. Llamando  $\epsilon_p$  a la energía potencial por unidad de masa y  $\epsilon_i$  a la energía interna,

$$e = \frac{1}{2}\rho u^2 + \epsilon_p + \epsilon_i. \quad (2)$$

También definimos el flujo de calor  $\vec{J}_q$  siguiendo los principios de la termodinámica como

$$\vec{J}_e - \vec{J}_m = \vec{J}_q + \vec{u} \cdot \mathcal{T}, \quad (3)$$

donde  $\vec{J}_m$  es el flujo de energía mecánica. Usando (2) y (3) la Ec. (1c) puede reescribirse como

$$\rho \frac{d\epsilon_i}{dt} + \text{div } \vec{J}_q = -\mathcal{T} : (\text{grad } \vec{u})^s, \quad (4)$$

donde  $(\dots)^s$  representa la parte simétrica del tensor involucrado. Las Ecs. (1a), (1b) y (4) constituyen el punto de partida hacia NSF. Para transformarlas en un conjunto bien definido se requieren nueve ecuaciones constitutivas y dos ecuaciones de estado que relacionen a  $\epsilon_i$  y a  $p$  con las variables independientes  $T$  y  $\rho$ . Esta segunda condición claramente involucra a la ley cero de la termodinámica. La primera es totalmente ajena a la termodinámica. Las ecuaciones constitutivas se obtienen a partir del experimento o de los modelos moleculares de la materia. La selección habitual es usar las ecuaciones de Fourier y Navier-Newton,

$$\vec{J}_q = -K \text{grad } T, \quad (5a)$$

$$\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s = -2\eta(\text{grad } \vec{u})^s, \quad (5b)$$

$$\mathcal{T} = -\xi \text{div } \vec{u}, \quad (5c)$$

donde  $\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s$  es la parte simétrica sin traza de  $\mathcal{T}^v$  y  $\mathcal{T} = \frac{1}{3} \text{Tr } \mathcal{T}^v$ . Aquí se ha tomado  $\mathcal{T}^a = 0$ . La substitución directa de (5a)–(5c) en (1b) y (4) junto con las ecuaciones de estado,  $p = p(\rho, T)$  y  $\epsilon_i = \epsilon_i(\rho, T)$  generan un sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden y no-lineales conocidas como las ecuaciones de NSF de la hidrodinámica [1, 2].

La cuestión importante de subrayar aquí es la consistencia de este esquema con la segunda ley de la termodinámica. Para ello se recurre a la hipótesis de equilibrio local, ya de hecho utilizada en las ecuaciones de estado. Uno supone ahora que la entropía es una funcional independiente de  $t$  a través de  $\epsilon_i$  y  $\rho$ , esto es,

$$s(\vec{r}, t) = s[\rho(\vec{r}, t), \epsilon_i(\vec{r}, t)]. \quad (6)$$

Usando la Ec. (6) y las Ecs. (1a) y (4) es fácil ver que [1, 2],

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_s = \sigma \quad (7)$$

si

$$\vec{J}_s = \vec{J}_q/T, \quad (8)$$

donde  $T(\vec{r}, t)$  es la temperatura local y la producción de entropía dada por

$$\sigma = +\vec{J}_q \cdot \text{grad } T^{-1} - T^{-1} \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s : (\text{grad } \vec{u})^s - T^{-1} \mathcal{T} \text{div } \vec{u}. \quad (9)$$

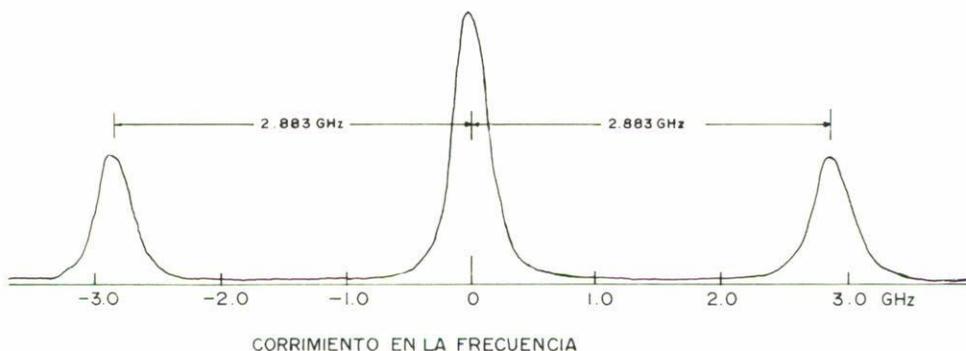


FIGURA 1. Espectro de Brillouin para el Argón líquido a 84.97 K y una onda de rayo láser de 5145 Å (Tomado de P. Fleury and J.P. Boon, *Phys. Rev.* **186** (1969) 244).

Puesto que la condición  $\sigma > 0$  es la versión local de la segunda ley de la termodinámica [1], substituyendo (5a)–(5c) en (9) implica que

$$\sigma = \frac{K}{T^2} (\text{grad } T)^2 + \frac{\eta}{T} (\text{grad } \vec{u})^s : (\text{grad } \vec{u})^s + \frac{\xi}{T} (\text{div } \vec{u})^2, \quad (10)$$

que es positiva definida si y sólo si  $K$ ,  $\eta$  y  $\xi$  son positivas, lo cual concuerda con el experimento. Esto es, la elección de las relaciones constitutivas (5), que son relaciones lineales, establece que las ecuaciones de NSF son consistentes con las leyes de la termodinámica clásica.

Sólo como ilustración, si tomamos la transformada de Fourier-Laplace de las ecuaciones linealizadas de NSF [1, 3], y eliminamos a  $\vec{u}(\vec{k}, s)$  obtenemos la siguiente pareja de ecuaciones

$$\tilde{\rho}(\vec{k}, s) \left[ s^2 + \frac{c_0^2}{\gamma} k^2 + \frac{sk^2}{\rho_0} \left( \frac{4}{3}\eta + \xi \right) \right] + \frac{c_0^2 \beta \rho_0 k}{\gamma} \tilde{T}(\vec{k}, s) = \tilde{\rho}(\vec{k}) \left[ s + \frac{k^2}{\rho_0} \left( \frac{4}{3}\eta + \xi \right) \right], \quad (11a)$$

$$-\frac{s(\gamma - 1)}{\beta} \tilde{\rho}(\vec{k}, s) + [s + D_T k^2] \tilde{T}(\vec{k}, s) = -\frac{(\gamma - 1)}{\beta} \tilde{\rho}(\vec{k}) + \tilde{T}(\vec{k}), \quad (11b)$$

donde  $\tilde{x}(\vec{k}, s)$  denota la transformada de la variable  $x$ ,  $c_0$  la velocidad del sonido y  $\gamma = c_p/c_v$ ,  $\rho_0$  la densidad de equilibrio,  $\beta$  el coeficiente de expansión volumétrica,  $\eta$  la viscosidad cortante,  $\xi$  la viscosidad volumétrica,  $D_T = K/\rho_0 c_v$  la difusividad térmica y  $K$  la conductividad térmica. La confirmación experimental de estas ecuaciones se logra al calcular el factor de estructura dinámico, llamado el espectro de Rayleigh-Brillouin que concuerda muy satisfactoriamente con el experimento [1, 2, 4]. (Ver Fig. 1).

Para terminar esta sección es importante señalar que, como lo exhiben explícitamente las Ecs. (11a) y (11b), la teoría de NSF linealizada es de orden  $k^2$ , donde  $k = |\vec{k}| = 2\pi\lambda^{-1}$  válida para longitudes de onda muy grandes comparadas con distancias moleculares. Es pues, una teoría aplicable a fluidos vistos como un continuo.

Las preguntas que queremos examinar en el resto del trabajo pueden visualizarse claramente de esta discusión. La primera concierne a la forma o formas en que pueden

generalizarse las ecuaciones. La segunda plantea la necesidad de hacerlo. En efecto, hay muchos fenómenos importantes que ocurren en fluidos a longitudes de onda tales que puede empezar a percibirse la estructura del medio y la extensión de las ecuaciones de hidrodinámica, para lograr su descripción, ha planteado muchas cuestiones no del todo esclarecidas. Si en efecto se determina que la extensión del esquema NSF es deseable, la cuestión es cómo. Esto lo discutiremos en las siguientes secciones.

### 3. ECUACIONES HIDRODINÁMICAS DE ORDEN SUPERIOR

Si de acuerdo a la discusión de la sección anterior vamos a intentar incorporar al esquema de la hidrodinámica efectos que sean de orden mayor a  $k^2$ , lo primero que se ocurre es el de establecer una teoría que sea válida a órdenes superiores a  $\nabla^2$ . Este es un viejo problema que ha casuado muchas polémicas. Las Ecs. (5) las podemos reescribir como

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_q \\ \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s \\ \mathcal{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & \xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T^2} \text{grad } T \\ T^{-1}(\text{grad } \vec{u})^s \\ T^{-1} \text{div } \vec{u} \end{pmatrix}$$

Conservando fijo el vector que contiene a las fuerzas termodinámicas y que por construcción son de primer orden los gradientes, ¿es posible construir una matriz de orden  $k$  en los gradientes de manera que los flujos resultantes sean de orden  $k + 1$ ? En símbolos,

$$\vec{J}^{(k+1)} = -\mathbf{A}^{(k)} \cdot \vec{F}^{(1)}, \tag{11}$$

donde  $\vec{J}^{(k+1)}$  es ahora desconocido igual que  $\mathbf{A}^{(k)}$  y  $\vec{F}^{(1)}$  es el vector que aparece en la Ec. (5). Las componentes de la matriz  $\mathbf{A}$ , digamos  $A_{ij}^k$ , deben ser tensores isotrópos generales, invariantes frente a rotaciones y traslaciones, y además la producción de entropía a orden  $k + 2$  está dada por

$$\sigma = \vec{F} + \mathbf{A}^k \cdot \vec{F} = \frac{\vec{J}_q^{(k+1)}}{T^2} \text{grad } T + \frac{\mathcal{T}^{(k+1)}}{T} \text{div } \vec{u} + \frac{\overset{\circ}{\mathcal{T}}^{k+1}}{T} : (\text{grad } \vec{u})^s. \tag{12}$$

Tal construcción es posible [5, 6]; el resultado es que las componentes de la matriz  $\mathbf{A}$  dependen de las fuerzas mismas y las ecuaciones que resultan se conocen en la literatura como las ecuaciones de Burnett, super Burnett, etc. Más aun, si a la producción de entropía dada en (7) se le impone la condición que sea positiva definida,  $\mathbf{A}^k$  resulta ser una matriz simétrica pero en un sentido más general que el de Onsager [3]. No obstante estos resultados, hay varios aspectos de estas ecuaciones que merecen enumerarse con detalle.

En primer lugar, los argumentos conducentes a estas ecuaciones son completamente consistentes con la hipótesis de equilibrio local. Esto se contrapone con los resultados de la teoría cinética de los gases, de donde por primera vez fueron obtenidas las ecuaciones de Burnett. En efecto, si uno resuelve la bien conocida ecuación de Boltzmann por el método de Chapman y Enskog [7], los resultados que se obtienen son otros. Recordemos que este método está basado esencialmente en dos hipótesis: la primera, que la función

de distribución que satisface a dicha ecuación puede desarrollarse en series de potencias del parámetro de Knudsen, que es una medida de los gradientes espaciales presentes en el sistema [8,9]. La segunda introduce la hipótesis de equilibrio local al establecer que la dependencia en el tiempo de dicha función sólo ocurre a través de las densidades conservadas, masa, ímpetu y energía. Como esta última es proporcional a  $T(\vec{r}, t)$ , la temperatura local, se tiene que

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v} | n, \vec{u}, T)[1 + \mu]f^{(1)}(\vec{r}, \vec{v} | n, \vec{u}, T) + \mu^2 f^{(2)}(\vec{r}, \vec{v} | n, \vec{u}, T) + \dots, \quad (13)$$

donde  $f^{(0)}$  es una distribución maxwelliana local y  $\mu$  el parámetro de Knudsen. Si se substituye la Ec. (8) en la ecuación de Boltzmann, por un procedimiento bien establecido [7-9] y se ordenan los resultados en potencias crecientes de  $\mu$ , a orden cero se obtienen las ecuaciones de Euler de la hidrodinámica para un fluido ideal, a primer orden las ecuaciones de NSF, incluyendo las relaciones constitutivas lineales [Ecs. (5a)-(5c)], a segundo orden en  $\mu$  las ecuaciones de Burnett, a tercer orden las de super-Burnett y así sucesivamente. Estas ecuaciones, salvo algunos términos en gradientes de variables macroscópicas, son idénticas a las obtenidas con la Ec. (12). Los problemas aparecen cuando se intenta comprobar la validez de la Ec. (7). A órdenes cero y primero en  $\mu$  no hay dificultades, pero a orden  $\mu^2$  resulta que  $\rho_s^{(2)}$  es función de los gradientes de las variables macroscópicas en contraposición con la hipótesis del equilibrio local. Esta diferencia con el método fenomenológico jamás ha sido explicada.

Más aún, si en lugar de usar el método de Chapman y Enskog, se usa el método de los momentos de Grad para resolver la ecuación de Boltzmann [10], la Ec. (12) se recupera y puede mostrarse que la matriz  $\mathbf{A}^{(1)}$  es simétrica en el sentido de Onsager sólo si se abandona la hipótesis del equilibrio local [11]. Estas discrepancias entre varios métodos para obtener estas ecuaciones todavía no han sido esclarecidas.

En segundo lugar mencionaremos otro problema que ha sido debatido desde hace más de veinte años y es la existencia misma de los coeficientes de Burnett. Muchos autores afirman que en dos dimensiones no existen y en tres dimensiones tienen una representación integral como funciones del tiempo que converge muy lentamente [12]. No obstante, sus valores han sido calculados explícitamente para esferas elásticas y moléculas de Maxwell [13]. Los coeficientes no lineales también han sido estudiados [14].

En tercer lugar, numerosas objeciones han surgido en la literatura respecto a la existencia de las soluciones a las ecuaciones de Burnett y de orden superior. En efecto, estas ecuaciones no están bien definidas como problemas de valores iniciales [15], las soluciones dejan de existir para tiempos finitos [16]. A pesar de esto, se sabe por otra parte que las aproximaciones de Burnett si tienen aplicaciones relativamente importantes en varios problemas de física e ingeniería [10, 17, 18]. La pregunta que surge de toda esta discusión es entonces ¿que tan útiles o no son estas ecuaciones en problemas de dinámica de fluidos? Vamos a ilustrar esta controversia con el problema de las ondas de choque.

Es un hecho bien conocido que los perfiles de una onda de choque que ocurre para números de Mach  $M \leq 1.81$  están correctamente descritos por las ecuaciones de NSF [19, 20]. Cuando  $M \sim 2$  o mayor, aparecen dificultades tanto para gases ideales como para fluidos formados por esferas duras o fluidos atómicos densos cuyos átomos interactúan entre sí vía potenciales de Lennard-Jones. La polémica data del inicio de la

década de los setenta cuando se afirmó en la literatura [19] que las ecuaciones no-lineales de Burnett no eran susceptibles de integrarse numéricamente con los métodos entonces disponibles para  $M > 1.9$  y las de super-Burnett no eran integrables para ningún número de Mach. En 1980 Holian, Hoover *et al.* [20] estudiaron el problema usando dinámica molecular para procesos fuera de equilibrio en un fluido de Lennard Jones y llegaron a resultados que muestran que para  $M \sim 2$  los métodos de dinámica molecular pueden ser razonablemente descritos por las ecuaciones de NSF usando coeficientes de transporte apropiados. En 1988 Holian [21] lanzó una conjetura afirmando que la concordancia entre estos métodos podría mejorarse substancialmente suponiendo que la temperatura, digamos  $T_{xx}$  a lo largo de la dirección de propagación de la onda es mayor que  $T_{yy}$  y  $T_{zz}$ , las temperaturas a lo largo de los ejes perpendiculares a la dirección de propagación. Un esfuerzo enorme ha sido realizado por F. Uribe, R.M. Velasco y el autor [22] para intentar dar un fundamento cinético a la conjetura de Holian usando los catorce primeros momentos de la solución de la ecuación de Boltzmann por el método de Grad. Hasta ahora, los resultados no son muy convincentes, pero la inestabilidad de los métodos numéricos empleados para examinar el problema enmascaran considerablemente las conclusiones.

Por otra parte un salto cuantitativo notable en este problema fue dado por Mareschal y Salomons [23], que en 1992 reportaron estudios sobre perfiles de ondas de choque para un gas de esferas duras en el intervalo  $4 < M < 134$  a densidades numéricas en la región  $3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} < n < 1.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , usando dinámica molecular y simulación directa por el método de Monte Carlo. Lo sorprendente de su cálculo es que para  $M = 134$  reportan componentes longitudinales y transversales del tensor de los esfuerzos 30% mayores que los esperados de la ecuación de Navier-Newton [Ec. (5b)] y 70% mayores que los esperados para el flujo de calor según la ecuación de Fourier [Ec. (5a)]. En este último caso, la discrepancia se mejora notablemente usando en lugar de la Ec. (5a) la expresión *no-lineal* para el flujo de calor en la aproximación de Burnett (ver Fig. 2, Ref. 23).

Curiosamente, unos meses después, los mismos autores en colaboración con Holian *et al.* estimaron que para un gas ideal a  $M = 134$  los resultados de dinámica molecular y Monte Carlo se pueden describir con NSF más la conjetura de Holian [24]. El papel de las ecuaciones de Burnett queda otra vez en entredicho, y de hecho, todo el problema de describir el perfil de ondas de choque para  $M > 2$  sigue, a juicio del autor, sin resolverse satisfactoriamente. Es posible que se requieran de más experimentos y más cálculos, por necesidad numéricos y complicados, para establecer con todo rigor la aplicabilidad y utilidad de las ecuaciones de Burnett y orden superior.

#### 4. HIDRODINÁMICA GENERALIZADA

El uso de neutrones para explorar la estructura de la materia condensada marcó una nueva etapa en la física experimental. En efecto, se pudo disminuir la longitud de onda de miles de angstroms que tiene un haz luminoso, hasta valores que son del orden de magnitud de las distancias intermoleculares. Así, para números de onda considerablemente mayores que los asociados a la radiación visible y frecuencias usuales, el estudio del factor de estructura de los líquidos arroja modificaciones considerables. El pico de Rayleigh, esencialmente asociado con las fluctuaciones térmicas sufre modificaciones que

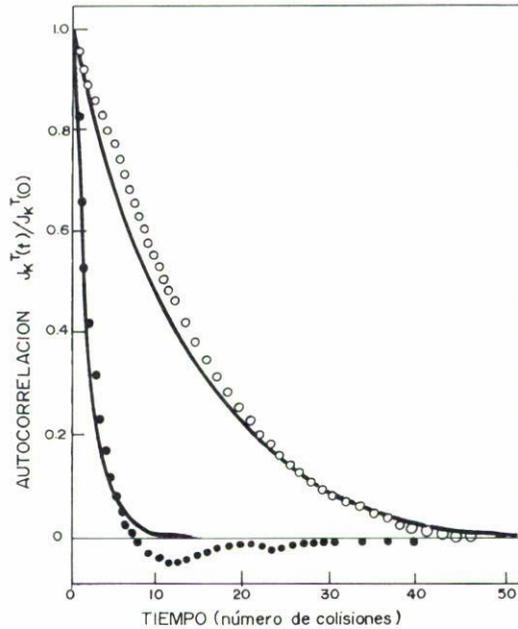


FIGURA 2. La función de autocorrelación para la componente transversal de la velocidad para un sistema de 500 esferas duras a dos valores de  $k\sigma$ , donde  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  la longitud de onda y  $\sigma$  el radio de las esferas. Las curvas continuas se obtienen ajustando con una viscosidad dependiente de  $k$ .

reflejan la existencia de estructura y no de un continuo. De ahí surgió la pregunta sobre la existencia de valores críticos de  $k$  y  $\omega$  que marcaron el umbral de la aplicabilidad de las ecuaciones NSF. Concretamente, ¿hay un límite en el espacio  $\vec{k}, \omega$  hasta el cual son válidas las ecuaciones de la hidrodinámica? [25]. La razón de plantear la pregunta en dicho espacio surge del hecho de que la casi totalidad de la información disponible sobre fluctuaciones de variables macroscópicas proviene de mediciones del factor de estructura dinámico que está definido como

$$S(\vec{k}, \omega) = \pi^{-1} \text{Re} \langle \rho(\vec{k}, \omega) \bar{\rho}(\vec{k}', \omega') \rangle,$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $\langle \dots \rangle$  es un promedio sobre un conjunto representativo adecuadamente elegido. A la expresión en el miembro derecho de la Ec. (9) se le llama la función de autocorrelación densidad-densidad. El experimento nos ha dado, además información sobre otras funciones de correlación en un cierto intervalo  $\lambda_{\text{macros.}} > \lambda > \lambda_{\text{neutr.}}$ . (Ver Fig. 2). A medida que  $\lambda$  disminuye,  $|\vec{k}|$  aumenta y lo natural hubiera sido pensar en las correcciones de Burnett y orden superior para explicar los resultados experimentales. Sin embargo, por las dificultades mencionadas en la sección anterior esta opción fue descartada en favor de otra ahora conocida como “hidrodinámica generalizada”. La idea fundamental de esta teoría es la de mantener la estructura de las ecuaciones *linealizadas* de NSF, pero introduciendo coeficientes de transporte dependientes de  $\vec{k}$  y  $\omega$ . Vamos a ilustrar el esquema como un ejemplo muy simple.

Tomemos la ecuación linealizada de NS (ímpetu) en el espacio  $\vec{k}$ . Esta ecuación es [1, 3],

$$\rho_0 \partial_t \vec{U}(\vec{k}, t) = -i\vec{k}\tilde{p}(\vec{k}, t) - \eta k^2 \vec{U}(\vec{k}, t) - \left(\frac{\eta}{3} + \xi\right) i\vec{k}(i\vec{k} \cdot \vec{U}). \quad (14)$$

Hagamos ahora,

$$\vec{U} = \vec{U}_\perp + \vec{U}_\parallel, \quad (15)$$

con  $\vec{U}_\perp \cdot \vec{k} = 0$  y  $\vec{U}_\parallel \cdot \vec{k} = kU$ .

Como es bien sabido, esta proyección desacopla a  $\vec{U}_\perp$  del resto de las ecuaciones para dar lugar a la ecuación de evolución

$$\rho_0 \partial_t \vec{U}_\perp(\vec{k}, t) = -\eta k^2 \vec{U}_\perp(\vec{k}, t), \quad (16)$$

cuya solución es

$$\vec{U}_\perp(\vec{k}, t) = \vec{U}_\perp(\vec{k}, 0)e^{-\nu k^2 t}, \quad (17)$$

y la función de autocorrelación velocidad-velocidad normalizada es

$$C_\perp(\vec{k}, t) \equiv \frac{\langle \vec{U}_\perp(\vec{k}, t) \vec{U}_\perp(\vec{k}, 0) \rangle}{\langle \vec{U}_\perp(\vec{k}, 0) \rangle^2} = e^{-k^2 \nu t}. \quad (18)$$

la función decae exponencialmente con un tiempo de relajación  $\mathcal{T} = (k^2 \nu)^{-1}$ . Aquí,  $\nu/\rho$  es la viscosidad dinámica. Este resultado es sin embargo cuestionable. aunque  $C_\perp(\vec{k}, t)$  es difícil de medir experimentalmente, se han hecho simulaciones de dinámica molecular para esferas duras a diferentes densidades y el resultado está en la Fig. 3. Como se ve para  $k$ 's grandes, la curva tiene estructura y su forma de hecho puede ajustarse suponiendo que  $\eta$  es una función de  $k$ :

$$\eta(\vec{k}, 0) = \frac{\eta(0, 0)}{1 + \ell^2 k^2}, \quad (19)$$

donde  $\eta(0, 0) = \eta$  la viscosidad normal y  $\ell$  un parámetro ajustable [26, 27]

Partiendo de una variedad enorme de evidencia experimental similar a ésta, se propuso una idea que permitiese incorporar en ella todos los resultados conocidos. Supongamos que tenemos un conjunto de observables que formen un vector  $\vec{A}(\Gamma) \equiv (A_1, \dots, A_n)$ , donde  $\Gamma \equiv (\vec{r}, \vec{p})$  representa las coordenadas del punto representativo del sistema en el espacio fase. Las ecuaciones linealizadas de la hidrodinámica permiten suponer que en el espacio  $(\vec{k}, \omega)$  la ecuación de evolución de  $\vec{A}$  es

$$\vec{A}(\vec{k}, \omega) = [-i\omega \mathbf{1} + \mathbf{M}(k)]^{-1} \cdot \vec{A}(\vec{k}, 0) \quad (20)$$

donde  $\mathbf{1}$  es una matriz unitaria y  $\mathbf{M}$  es la matriz  $\mathbf{A}$  de la Ec. (5) pero dependiente de  $\vec{k}$ . En principio uno puede calcular  $\vec{A}(\vec{k}, \omega)$  a partir de un operador que involucra la

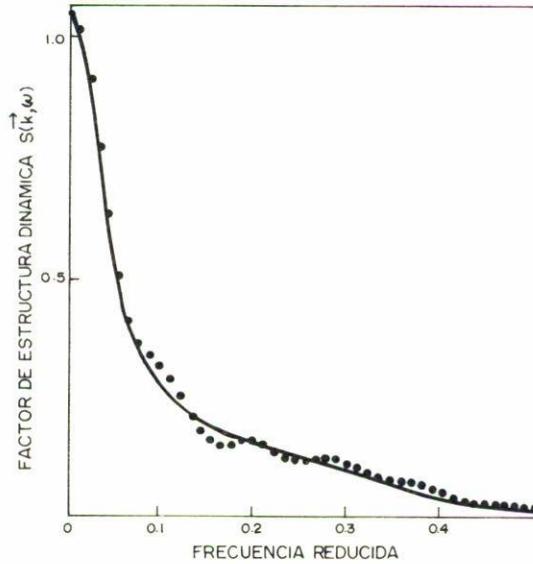


FIGURA 3. La función de autocorrelación de la densidad para un sistema de esferas duras a una densidad de  $V/V_0 = 1.6$ , donde  $V_0$  es el volumen de empaquetamiento denso. La línea continua es un ajuste con hidrodinámica generalizada.

dinámica de  $N$  cuerpos. Si ahora suponemos que (20) se puede extender al espacio  $(\vec{k}, \omega)$  de manera que

$$\tilde{\vec{A}}(\vec{k}, \omega) = [-i\omega \mathbf{1} + \mathbf{M}(\vec{k}, \omega)]^{-1} \cdot \tilde{\vec{A}}(\vec{k}, 0) \quad (21)$$

y tomamos su transformada inversa

$$\frac{\partial \tilde{\vec{A}}(\vec{k}, t)}{\partial t} = \int_0^t ds \mathbf{M}(\vec{k}, t-s) \cdot \tilde{\vec{A}}(\vec{k}, s), \quad (22)$$

que es una ecuación con memoria para  $\tilde{\vec{A}}(\vec{k}, t)$  (proceso lineal no-Markoffiano). Ecuaciones de este tipo se han podido obtener formalmente de la teoría de la respuesta lineal de Kubo, del formalismo de Mori-Zwanzig y de las ecuaciones cinéticas de Boltzmann y Enskog. En los dos primeros casos,  $\mathbf{M}(\vec{k}, t-s)$  depende totalmente de la dinámica de  $N$  cuerpos, lo cual ha limitado mucho el uso de (22) sin recurrir a modelos semi-empíricos. El lector interesado puede consultar la monografía de Boon y Yip [27] para mayores detalles. En el tercer caso  $\mathbf{M}$  está asociada con integrales de colisión binarios tediosas pero al fin calculables y ha podido exhibir de manera muy objetiva los alcances y limitaciones de la propuesta [28, 31].

A pesar del éxito que ha tenido la hidrodinámica generalizada en explicar algunos aspectos de la problemática planteada, dos comentarios son importantes. El primero se refiere a la inclusión de efectos no-lineales en la teoría. Desde el pnto de vista formal, mucho se ha logrado desde que Zwanzig en 1961 planteó el problema [32]. Los esquemas de no-linealidades han sido discutidos por muchos autores, pero en realidad pocos resultados

prácticos, esto es, numéricos, se han logrado [33–35]. El segundo se refiere a la conexión entre la hidrodinámica generalizada y las leyes de la termodinámica. Este es uno de los temas más controvertidos en el campo en estos días y a él volveremos en la siguiente sección.

### 5. ECUACIONES CONSTITUTIVAS

A pesar de su aparente simplicidad, este tema constituye uno de los puntos álgidos de la hidrodinámica generalizada. En la Sec. 2 vimos que las relaciones lineales, Ecs. (5a)–(5c) que dan lugar a la hidrodinámica de NSF se escogen, tanto por simplicidad, como porque la teoría resultante es consistente con la segunda ley de la termodinámica. En la Sec. 3 discutimos la posibilidad de establecer ecuaciones constitutivas de órdenes superiores en los gradientes sin mucho éxito. Las ecuaciones resultantes tienen dificultades y la consistencia con la segunda ley es discutible. En la sección anterior, por lo menos al nivel lineal en realidad poco cambia, las Ecs. (5a)–(5c) siguen siendo válidas pero ahora  $K$ ,  $\eta$  y  $\xi$  dependen de  $\vec{k}$  y  $\omega$  [28–31]. Lo que ya no es evidente es la consistencia con la segunda ley [36–39]. Dado que estas ecuaciones *no* provienen de la termodinámica misma, sino del experimento o de modelos moleculares, surge la pregunta acerca de la posibilidad de establecer ecuaciones constitutivas que generalizen el esquema NSF, diferentes de las dos ya discutidas. Este tema no es nuevo y, de hecho, data de hace más de ciento cincuenta años.

En 1843, R. Kohlrausch hizo notar que la relación lineal esfuerzo-deformación no es válida para ciertos materiales. Existe un transitorio durante el cual el material “recuerda” que fue deformado y después de dicho transitorio, cuya duración depende de las características del sistema, tiende a obedecer la relación lineal [ver Ec. (5b)]. Esta idea fue explotada por Maxwell en 1867 en su célebre trabajo sobre teoría cinética de los gases [40] y 80 años después utilizado para generalizar la ecuación de Fourier, Ec. (5a) por Cattaneo y Vernotte [41]. El resultado de estos trabajos condujo, empíricamente, a establecer las ahora llamadas ecuaciones de Maxwell-Cattaneo-Vernotte (MCV), que para el caso de medios viscoelásticos tienen la forma

$$-\mathcal{T} \frac{\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s}{dt} = \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s + 2\eta(\text{grad } \vec{u})^s. \tag{23}$$

Por integración directa puede verse que corresponde a que el tensor de los esfuerzos  $\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s$  tiene una memoria exponencial.

Ecuaciones como la indicada en (23) y otras más complicadas han servido exitosamente para describir correctamente el flujo de fluidos no-newtonianos en una variedad enorme de experimentos [42]. De hecho, la ciencia que se ocupa de este problema, la reología, tiene prácticamente como objetivo encontrar ecuaciones constitutivas que describan correctamente el flujo de fluidos viscoelásticos. Por otra parte, es también conocido el hecho de que la Ec. (23) y su análogo para el flujo de calor pueden obtenerse de las soluciones “no-normales” de la ecuación de Boltzmann por el método de los momentos de Grad [10, 43]. Y lo más sorprendente es que estas ecuaciones tomadas como ecuacio-

nes de evolución para  $\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s$  y  $\overset{\circ}{J}_q$  generan coeficientes de transporte dependientes de  $\vec{k}$  u  $\omega$  dependiendo de la complejidad de la ecuación [28–31]. Veamos un ejemplo.

Tomemos una ecuación ligeramente más complicada que (23):

$$-\frac{\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s}{dt} = \frac{T}{\alpha^2} \left[ \mu_{20} \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s + T^{-1} (\text{grad } \vec{u})^s - \beta_{11} \nabla^2 \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s \right], \quad (24)$$

donde  $\alpha_2$ ,  $\mu_{20}$  y  $\beta_{11}$  son parámetros indeterminados. Por consistencia con la Ec. (23)  $1/\mu_{20}t = 2\eta$ , de modo que  $\mu_{20}$  está determinado por la viscosidad. Si ahora sustituimos (24) en la ecuación linealizada para el ímpetu,

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\text{div } \overset{\circ}{\mathcal{T}}^s, \quad (25)$$

y calculamos  $C_{\perp}(\vec{k}, t)$  definida en (18), obtenemos que

$$\theta_2 \frac{\partial^2 C_{\perp}}{\partial t^2} + (1 + \ell^2 k^2) \frac{\partial C_{\perp}}{\partial t} + \nu k^2 C_{\perp} = 0, \quad (26)$$

donde  $C_{\perp}(\vec{k}, t)$  es la transformada de Fourier de la componente transversal de la velocidad,  $\nu$  la viscosidad dinámica y

$$\theta_2 = -\frac{\alpha_2}{T\mu_{20}}, \quad \ell^2 = \beta_{11}\mu_{20}^{-1}. \quad (27)$$

Puesto que  $C_{\perp}(\vec{k}, 0)$  está determinada por el principio de equipartición y  $dC_{\perp}(\vec{k}, 0)/dt|_{t=0} = 0$ , ya que  $C_{\perp}$  es un promedio en equilibrio, se puede integrar esta ecuación para obtener que

$$C_{\perp}(\vec{k}, t) = C_{\perp}(\vec{k}, 0) e^{\frac{1}{2}at} \left( \cos Rt + \frac{a}{2R} \sin Rt \right), \quad (28)$$

donde

$$a = (1 + \ell^2 k^2) \theta_2^{-1}, \quad R^2 = \frac{\nu k^2}{\theta_2} - \frac{a^2}{4}. \quad (29)$$

Si comparamos estos resultados con la ecuación de la hidrodinámica generalizada [Ec. (22)], uno encuentra que la función de memoria  $K(\vec{k}, t)$  está dada por [44],

$$K(\vec{k}, t) = \frac{\nu k^2}{\theta^2} \exp\left(-\frac{1 + \ell^2 k^2}{\theta_2} t\right) t \quad (30)$$

que corresponda a una viscosidad dependiente de  $k$  dada por

$$\eta(\vec{k}, 0) = \frac{\eta}{1 + \ell^2 k^2}, \quad (31)$$

que corresponde precisamente a la Ec. (19) con  $\ell = a$ .

Estos resultados invitan a una reflexión. Ecuaciones constitutivas del tipo de la Ec. (23) ó de la Ec. (24) están obviamente relacionadas con la hidrodinámica generalizada. Si se interpretan como ecuaciones dinámicas para las variables  $\overset{\circ}{\mathcal{T}}^s$ ,  $\vec{J}_q$  u otras como lo sugirió Grad en su trabajo original, establecemos un resultado hoy bien conocido. Si a las variables hidrodinámicas usuales,  $\rho$ ,  $\vec{u}$  y  $T$  agregamos otras, se obtienen ecuaciones de la hidrodinámica generalizada. El problema crucial es interpretar termodinámicamente este resultado. En el nuevo espacio de variables no puede definirse una entropía de Clausius y ello implica que la relación entre esta teoría y las leyes de la termodinámica queda volando. Este es hoy en día un problema no resuelto [36]. La otra pregunta importante es la naturaleza de las variables adicionales para extender el espacio termodinámico convencional. Ha sido una cuestión muy debatida si deben ser o no los flujos físicos los elegidos para ello. Este es otro de los problemas cruciales por resolver [45]. De acuerdo con P.W. Bridgman la naturaleza de las variables de estado que describan procesos irreversibles debe ser tal que sean medibles pero no controlables por el observador. Todavía no ha sido posible poner esta idea en términos cuantitativos y, más aún, en forma consistente con las leyes de la termodinámica. Aunque algunos esfuerzos se han hecho al respecto, el campo es, esencialmente, abierto todavía.

## 6. CONCLUSIONES

El problema de obtener un esquema hidrodinámico válido en una región apreciable del dominio  $(\vec{k}, \omega)$  oscila entre dos vertientes. Una, intenta conservar al espacio de estados definido por las variables conservadas y utilizar ecuaciones constitutivas que sean consistentes con las leyes de la termodinámica. La dificultad esencial es que las ecuaciones hidrodinámicas resultantes puedan presentar un problema de valores iniciales no bien definido. Otra, que es la más socorrida hoy en día, es incorporar al espacio de estados variables adicionales cuyos tiempos de relajación sean mayores o iguales al tiempo de duración de un experimento. Se presentan aquí dos incógnitas. Una es cuáles deben ser esas variables, y dos, cómo establecer contacto con las leyes de la termodinámica. Esta opción rechaza la hipótesis del equilibrio local y plantea la necesidad de construir potenciales termodinámicos ajenos a los existentes en termodinámica clásica. La resolución de este enigma es uno de los grandes retos para el futuro.

## REFERENCIAS

1. L. García-Colín, *Termodinámica de Procesos Irreversibles*; Colección CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D.F. 1990.
2. S.R. De Groot and P. Mazur; *Non-equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, Mineola, N.Y. 1984).
3. R. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* **38** (1966) 205.
4. B.J. Berne y R. Pecora, *Light Scattering with Applications to Physics, Chemistry and Biology* (John Wiley and Sons, N.Y., 1986).
5. L.S. García-Colín, J.A. Robles-Domínguez y G.J. Fuentes M., *Phys. Lett.* **A84** (1981) 169.
6. J.A. Robles-Domínguez, B. Silva and L.S. García-Colín; *Physica A* **106** (1981) 593.

7. S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970).
8. L. García-Colín, *Teoría Cinética de los Gases*, Colección CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D.F. 1990.
9. G.E. Uhlenbeck and G.W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics* (American Mathematical Society, Providence, R.I., 1963).
10. H. Grad, *Principles in the Kinetic Theory of Gases*; Handbuch der Physik, edited by S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin). Vol. XII.
11. M.B. Romero and R.M. Velasco, *Physica A* **222** (1995) 161.
12. I.M. de Schepper and M.H. Ernst; *Physica A* **87** (1977) 35.
13. C.S. Wang Chang and G.E. Uhlenbeck, *On the Transport Phenomena in Rarefied Gases* en *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. V, J. de Boer y G.E. Uhlenbeck, editores; (North Holland, Amsterdam, 1970).
14. R.K. Standish and D.J. Evans, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 4501.
15. P. Rosenau, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 7193.
16. A.N. Gorban and I.V. Karlin, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 282.
17. F.J. Uribe and L.S. García-Colín, *Phys. Fluids A* **5** (1993) 1814.
18. L.S. García-Colín; *Physica A* **118** (1983) 341.
19. J.D. Foch en *The Boltzmann Equation*; E.G.D. Cohen y W. Thirring, eds. (Springer-Verlag, Vienna, 1973) p. 123.
20. B.L. Holian, W.G. Hoover, B. Moran, and G.K. Straub, *Phys. Rev. A* **22** (1980) 2798 y referencias ahí citadas.
21. B.L. Holian, *Phys. Rev. A* **37** (1988) 2562; B.L. Holian en *Microscopic Simulations of Complex Hydrodynamic Phenomena*; M. Mareschal and B.L. Holian, eds., (Plenum Press, N.Y., 1992) p. 75.
22. F.J. Uribe, R.M. Velasco, and L.S. García-Colín, *Bull. Am. Phys. Soc.* **39** (1994) 1865.
23. E. Salomons and M. Mareschal, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 269.
24. B.L. Holian, C.W. Patterson, and E. Solomons, *Phys. Rev. A* **47** (1993) 47.
25. P. Lonngi and L.S. García-Colín, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 281.
26. W.E. Alley and B.J. Alder, *Phys. Rev. A* **27** (1983) 3158; W.E. Alley, B.J. Alder, and S.Yip, *ibid* (1983) 3174.
27. S. Yip and J.P. Boon *Molecular Hydrodynamics* (Dover Publications, Mineola, N.Y. 1991).
28. R.M. Velasco and L.S. García-Colín, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 4961.
29. R.M. Velasco and L.S. García-Colín, *J. Non-equilib. Thermodyn.* **20** (1995) 1.
30. A. Rangel Huerta and R.M. Velasco, *J. Non-equilib. Thermodyn.* **21** (1996) 41.
31. A. Rangel Huerta and R.M. Velasco, *J. Non-equilib. Thermodyn.* **21** (1996) (en prensa).
32. R.W. Zwanzig, *Phys. Rev.* } **124** (1961) 983.
33. L.S. García-Colín and R.M. Velasco, *Phys. Rev. A* **12** (1975) 646.
34. L.S. García-Colín and J.L. del Río, *J. Stat. Phys.* **16** (1977) 235; J.L. del Río and L.S. García-Colín, *ibid*, **19** (1978) 109.
35. H. Grabert, *Projection Operation Techniques in Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin 1982).
36. L.S. García-Colín, *Mol. Phys.* **86** (1995) 697.
37. B.C. Eu, *Phys. Rev. A* **51** (1995) 768.
38. B.C. Eu, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 10652.
39. R.M. Velasco and L.S. García-Colín, *J. Stat. Phys.* **69** (1992) 217.
40. J.C. Maxwell, en *The Collected Papers of James C. Maxwell*, editado por W.R. Niven (Dover Publications, N.Y. 1965), Vol. II, p. 30.

41. D.D. Joseph and L. Preziosi, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 41.
42. D.D. Joseph, *Dynamics of Viscoelastic Fluids* (Springer-Verlag, Berlin 1990).
43. L.S. García-Colín, and G.J. Fuentes Martínez, *J. Stat. Phys.* **29** (1982) 387.
44. D. Jou, C. Pérez-García, L.S. García-Colín, M. López de Haro, and R.F. Rodríguez, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 2502.
45. R.M. Velasco and L.S. García-Colín, *J. Non-equilib. Thermodyn.* **18** (1993) 157.