

FUNDAMENTOS ESTADISTICOS PARA LA DEDUCCION DEL TENSOR
DE LOS ESFUERZOS EN UN FLUIDO MONOATOMICO

Asdrúbal Flores L.*

Escuela de Ciencias Físico-Matemáticas

Universidad Autónoma de Puebla

(Recibido: Junio 9, 1965)

RESUMEN

Dos métodos para obtener las expresiones para los flujos generalizados de un fluido son descritos. Uno está basado en la ecuación de Liouville y el otro en la jerarquía de ecuaciones BBGKY. La comparación entre estos métodos es hecha explícitamente para el tensor de los esfuerzos de un fluido isotrópico.

ABSTRACT

Two methods to obtain the expressions for the generalized fluxes of a fluid, from a microscopic point of view, are described. One is based in the Liouville

* Instituto Nacional de la Investigación Científica.

equation and the other one in the BBGKY hierarchy. The comparison between this methods is made explicit for the stress tensor of an isotropic fluid.

INTRODUCCION

Este trabajo tiene por objeto establecer una comparación entre dos métodos utilizados para deducir, desde un punto de vista microscópico, las expresiones para los flujos generalizados de un fluido y, en general, las ecuaciones de la hidrodinámica. Los dos métodos aquí considerados son debidos, el primero a J.M. Irving y J.G. Kirkwood¹, el segundo a S.T. Choh².

En la sección I de este trabajo, se demuestra que la jerarquía de ecuaciones BBGKY* usada por Choh en su trabajo es, a su vez, un resultado deducido de la ecuación de Liouville. La sección II está dedicada a calcular el tensor de los esfuerzos siguiendo cada uno de los dos métodos. Finalmente, en la sección III se encuentra un comentario de los resultados obtenidos.

Una exposición detallada de estos resultados, ha sido hecha por A. Flores³ y a ella remitimos al lector interesado en conocer los detalles del cálculo.

I. LAS ECUACIONES DE LA JERARQUIA BBGKY.

Consideremos un sistema compuesto de N moléculas, encerradas en un recipiente de volumen V cada una con tres grados de libertad traslacionales. Denotaremos las posiciones y cantidades de movimiento de las N partículas respectivamente, por las cantidades $\{x_i\} = x_1, x_2, \dots, x_N$ donde $(x_i) \equiv (q_i, p_i)$. De acuerdo con Gibbs, el estado instantáneo del sistema puede ser representado por un punto en el espacio fase $6N$ dimensional de tal manera que $f_N = f(x_1, x_2, \dots, x_N; t)$ es la función de distribución de probabilidad, esto es, la densidad relativa de puntos representativos en el espacio fase. Esta función f_N está normalizada tal que

$$\int f_N dx_1, dx_2, \dots, dx_N = 1 \quad (1.1)$$

*Born, Bogoljubov, Green, Kirkwood, Yvon.

El cambio en el tiempo de esta función de distribución está determinado por la ecuación de Liouville :

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = - \mathcal{H}_N f_N \quad (1.2)$$

donde \mathcal{H}_N es el operador Hamiltoniano para las N partículas, definido como :

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i < j}^N \left[\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \quad (1.3)$$

donde ϕ_{ij} es el potencial intermolecular.

Definiremos ahora una función de distribución reducida tal que :

$$\frac{1}{V^S} f_S(x_1, x_2, \dots, x_S; t) = \int f_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_{S+1}, \dots, dx_N \quad (1.4)$$

Considerando la variación en el tiempo de esta expresión y substituyendo la ecuación (1.2) podemos escribir :

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} = - V^S \int \mathcal{H}_N f_N dx_{S+1}, \dots, dx_N \quad (1.5)$$

En la ecuación anterior, la integración está efectuada solamente para valores mayores que S , en consecuencia, ya que el operador Hamiltoniano involucra a las N partículas, podemos separarlo en dos partes tales que :

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{S, N-S} \quad (1.6)$$

donde el Hamiltoniano de las primeras S partículas tiene la forma :

$$\mathcal{H}_S = \sum_{i=1}^S \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{i < j}^S \left[\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \quad (1.7)$$

y donde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{S, N-S} = & \sum_{i=s+1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} - \left\{ \sum_{i=s}^{N-1} \sum_{j=s+1}^N \left[\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^S \sum_{j=s+1}^N \left[\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \right\} \quad (1.8) \end{aligned}$$

contiene todas las interacciones restantes.

Substituyendo (1.5) en (1.4) tendremos:

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \mathcal{H}_S f_S = -V^S \int \dots \int \mathcal{H}_{S, N-S} f_N dx_{S+1}, \dots, dx_N$$

ya que, para valores grandes de $|p_i|, |q_i|$, $f_N(x_1, \dots, x_N; t) = 0$ tendremos que, la primera parte del Hamiltoniano (1.7) se anula. Si ahora definimos:

$$\theta_{ij} \equiv \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \quad (1.9)$$

podremos escribir:

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \mathcal{H}_S f_S = V^S \int \dots \int \left\{ \sum_{i=s}^{N-1} \sum_{j=s+1}^N \theta_{ij} + \sum_{i=1}^S \sum_{j=s+1}^N \theta_{ij} \right\} f_N dx_{S+1}, \dots, dx_N$$

Pero todas las contribuciones de los diferentes valores de j son las mismas, debido a la simetría de $f_N(x_1, \dots, x_N; t)$. En consecuencia, podemos escribir:

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \mathcal{H}_S f_S = V^S (N-S) \sum_{i \leq S} \int \dots \int \theta_{i, S+1} f_N dx_{S+1}, \dots, dx_N$$

y, de acuerdo con (1.4), tendremos:

$$\int \dots \int \theta_{i, S+1} f_N dx_{S+1}, \dots, dx_N = \int dx_{S+1} \theta_{i, S+1} \frac{1}{V^{S+1}} f_{S+1}(x_1, \dots, x_{S+1}; t)$$

Entonces:

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \mathcal{H}_S f_S = \frac{(N-S)}{V} \sum_{i \leq S} \int dx_{S+1} \theta_{i, S+1} f_{S+1}(x_1, \dots, x_{S+1}; t)$$

lo cual, en el límite cuando $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ y $\nu \equiv \frac{V}{N}$ permanece constante podemos escribir como:

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \mathcal{H}_S f_S = \frac{1}{\nu} \sum_{i \leq S} \int dx_{S+1} \theta_{i, S+1} f_{S+1}(x_1, \dots, x_{S+1}; t) \quad (1.10)$$

que constituye la jerarquía de ecuaciones BBGKY.

Para valores de S iguales a 1 y 2 tendremos, respectivamente:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathcal{H}_1 f_1 = \frac{1}{\nu} \int dx_2 \theta_{12} f_2(x_1, x_2; t) \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + v_2 f_2 = \frac{1}{v} \int dx_3 (\theta_{13} + \theta_{23}) f_3(x_1, x_2, x_3; t) \quad (1.12)$$

II. DEDUCCION DEL TENSOR DE LOS ESFUERZOS.

a) Método de Irving y Kirkwood.

Sea $a(x_1, \dots, x_N; t)$ una variable dinámica cualquiera, su valor, al tiempo t , promediado sobre un conjunto representativo, será:

$$\langle a \rangle = \int \dots \int a(x_1, \dots, x_N) f_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_1, \dots, dx_N \quad (2.1)$$

Designaremos tal valor promedio como $\langle a; f \rangle$. La variación en el tiempo de este promedio será:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle a; f \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \int a(x_1, \dots, x_N) f_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_1, \dots, dx_N$$

En esta ecuación $\frac{\partial f_N}{\partial t}$ está determinada por la ecuación de Liouville y

$\frac{\partial a}{\partial t} = 0$ por hipótesis. Por lo tanto, podemos escribir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle a; f \rangle = \left\langle a; \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle \quad (2.2)$$

Expresaremos ahora la densidad de masa y de cantidad de movimiento como valores promedio tomados sobre el conjunto representativo caracterizado por la función de distribución f .

Introduciremos, por medio de la función, δ la probabilidad por unidad de vo-

lumen de que la k 'ésima molécula esté en q al tiempo t .

$$\langle \delta(q_k - q); f \rangle = \int \dots \int \delta(q_k - q) f_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_1, \dots, dx_N \quad (2.3)$$

Entonces la densidad total de masa en q al tiempo t está dada por:

$$\rho(q, t) = \sum_{k=1}^N m_k \langle \delta(q_k - q); f \rangle \quad (2.4)$$

y la densidad total de cantidad de movimiento en q al tiempo t será:

$$\rho(q, t) u(q, t) = \sum_{k=1}^N \langle p_k \delta(q_k - q); f \rangle \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.5) son plausibles desde un punto de vista físico pues la masa, o la cantidad de movimiento de cualquier molécula pueden ser considerados como cantidades localizadas en la molécula.

A partir de estas densidades calcularemos ahora la ecuación hidrodinámica para la cantidad de movimiento.

Considérese una variable dinámica α tal que:

$$\alpha \equiv \sum_{j=1}^N p_j \delta(q_j - q) \quad (2.6)$$

Si substituímos α en la ecuación (2.2) obtendremos después de algunos desarrollos algebraicos, la siguiente expresión

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}, t)] = -\operatorname{div} \sum_{k=1}^N \left\langle \frac{p_k p_k}{m_k} \delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}); f \right\rangle + X(\mathbf{q}, t) -$$

$$- \sum_{j \neq k} \sum \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \phi_{jk} \right) \delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}); f \right\rangle \quad (2.7)$$

donde $X(\mathbf{q}, t)$ es la fuerza por unidad de volumen debida a los agentes externos.

Esta ecuación puede ser desarrollada algebraicamente obteniéndose finalmente:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \operatorname{div} (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = X(\mathbf{q}, t) + \operatorname{div} \left[- \sum_{k=1}^N m_k \left\langle \frac{\tilde{p}_k \tilde{p}_k}{m_k^2} \delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}); f \right\rangle \right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \sum \left\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \phi_{jk} r_{jk} \left\{ 1 - \frac{1}{2} r \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \dots + \frac{1}{n!} \left(-r \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right)^{n-1} + \dots \right\} \delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}); f \right\rangle \quad (2.8)$$

donde $\tilde{p}_k = p_k - m u_k$ y donde el factor:

$\left\{ 1 - \frac{1}{2} r \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \dots + \frac{1}{n!} \left(-r \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right)^{n-1} + \dots \right\}$ corresponde a un desarrollo en serie de Taylor, de la diferencia $\delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}) - \delta(\mathbf{q}_j - \mathbf{q})$ que aparece al simetrizar el último término de la ecuación (2.7).

Es interesante hacer notar que la ecuación (2.8) ha sido deducida sin imponer la restricción de que se trata de un sistema de una sola fase y una sola componente.

Supóngase ahora que todas las partículas son idénticas y, además, que las fuerzas de interacción entre las partículas dependen solo de la separación entre las mismas, esto es:

$$\phi_{jk} = \phi(r_{jk}) \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \phi_{jk}}{\partial q_k} = \frac{r_{jk}}{r_{jk}} \phi'(r_{jk}) \quad (2.10)$$

Por comodidad en la escritura adoptaremos la convención

$$r_{jk} \equiv r$$

Definamos ahora el tensor de los esfuerzos \mathbf{P} tal que:

$$\mathbf{P}(q, t) = \mathbf{P}^k(q, t) + \mathbf{P}^\phi(q, t) \quad (2.11)$$

donde \mathbf{P}^k y \mathbf{P}^ϕ son, respectivamente, las contribuciones cinética y de las fuerzas intermoleculares a este tensor. Dado que, la ecuación fenomenológica de transporte de cantidad de movimiento establece:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \text{div} (\rho u u) = X(q, t) + \text{div} \mathbf{P} \quad (2.12)$$

entonces, comparando miembro a miembro esta ecuación con la (2.8) que hemos deducido podemos concluir que:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & - \sum_{k=1}^N m_k \left\langle \frac{\tilde{p}_k \tilde{p}_k}{m_k^2} \delta(q_k - q); f \right\rangle + \quad (2.13) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \left\langle \frac{r}{r} \phi'(r) r \left\{ 1 - \frac{1}{2} r \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} + \dots + \frac{1}{n!} \left(-r \cdot \frac{\partial}{\partial q} \right)^{n-1} + \dots \right\} \delta(q_j - q); f \right\rangle \end{aligned}$$

donde:

$$P^k(q, t) = - \sum_{k=1}^N m_k \left\langle \frac{\tilde{p}_k \tilde{p}_k}{m_k^2} \delta(q_k - q); f \right\rangle \quad (2.14)$$

$$P^\phi(q, t) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \left\langle \frac{rr}{r} \phi^1(r) \left\{ 1 - \frac{1}{2} r \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} + \dots + \frac{1}{n!} \left(-r \cdot \frac{\partial}{\partial q} \right)^{n-1} + \dots \right\} \delta(q_j - q); f \right\rangle \quad (2.15)$$

Esta última expresión (2.15) es susceptible de ser transformada introduciendo la densidad binaria $\rho^{(2)}(r, r^1; t)$ que está definida por la expresión:

$$\rho^{(2)}(r, r^1; t) = \sum_{j \neq k} \left\langle \delta(q_k - q) \delta(q_j - q); f_2 \right\rangle \quad (2.16)$$

donde ahora f_2 es la función de distribución binaria. Introduciendo (2.16 en (2.15) y, efectuando operaciones algebraicas llegamos a la expresión

$$P^\phi(q, t) = \frac{[\rho(q, t)]^2}{2m^2} \int \frac{rr}{r} \phi^1(r) \rho^{(2)}(r, r^1; t) dr^1 \quad (2.17)$$

que es la forma familiar de la parte del tensor de los esfuerzos debida a las interacciones moleculares.

b) *El método de Choh.*

De la definición (2.3) es claro que:

$$N \left\langle \delta(q_k - q); f \right\rangle = \frac{\rho(q, t)}{m_k} \quad (2.18)$$

es el producto del número total de moléculas N multiplicado por la probabilidad de encontrar una molécula particular en dq al tiempo t . En el formalismo de Choh, tal cantidad está definida como

$$n(\mathbf{q}, t) = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p} f_1(\mathbf{x}_1; t) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} f_1(\mathbf{x}_1; t) \quad (2.19)$$

De la misma forma podemos escribir:

$$n(\mathbf{q}, t) m\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} \mathbf{p} f_1(\mathbf{x}_1; t) \quad (2.20)$$

donde la relación con el método de Irving y Kirkwood, queda establecida por la expresión:

$$N \left\langle \mathbf{p}_k \delta(\mathbf{q}_k - \mathbf{q}; f) \right\rangle = \rho(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = n(\mathbf{q}, t) m\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) \quad (2.21)$$

Expresiones equivalentes a las (2.19) y (2.20) son

$$\nu(\mathbf{q}, t) = v n(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{p} f_1(\mathbf{x}_1, t) \quad (2.22)$$

$$\nu(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} f_1(\mathbf{x}_1; t)$$

donde $\nu(\mathbf{q}, t)$ es una nueva variable sin dimensiones que se introduce por comodidad en la notación.

Calcularemos ahora, usando las ecuaciones (2.19) y (2.20) la expresión para el tensor de los esfuerzos que aparece en el trabajo de Choh.

La primera ecuación de la jerarquía BBGKY puede escribirse explícitamente

como:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_1} = \frac{1}{v} \int dx_2 \theta_{12} f_2(x_1, x_2; t) \quad (2.23)$$

Multiplicaremos esta ecuación por $\frac{p_i}{m}$ e integraremos con respecto a p . Obtendremos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int f_1 \frac{p_i}{m} dp + \int \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_\alpha} \frac{p_i}{m} dp = \frac{1}{v} \int dx_2 dp \theta_{12} \frac{p_i}{m} f_2$$

De esta ecuación es inmediato que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int f_1 \frac{p_i}{m} dp = \frac{\partial}{\partial t} (v u_i) \text{ de la definición (2.22)}$$

Por otra parte, ya que p_α y p_i no dependen de q_α podemos escribir

$$\int \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_\alpha} \frac{p_i}{m} dp = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int \frac{p_\alpha}{m} \frac{p_i}{m} f_1 dp$$

si definimos ahora la "velocidad caótica o térmica" C tal que $C = \frac{p}{m} - u$ entonces

$$\bar{C} = 0 \text{ y } \frac{p_\alpha}{m} = C_\alpha + u_\alpha$$

Tendremos entonces

$$\frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int \frac{p_\alpha}{m} \frac{p_i}{m} f_1 dp = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int (C_\alpha + u_\alpha)(C_i + u_i) f_1 dp =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int \left(\frac{p_\alpha}{m} - u_\alpha \right) \left(\frac{p_i}{m} - u_i \right) f_1 d\mathbf{p} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int C_\alpha f_1 d\mathbf{p} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} u_\alpha \int C_i f_1 d\mathbf{p} + \\
&+ \frac{\partial}{\partial q_\alpha} u_i u_\alpha \int f_1 d\mathbf{p}
\end{aligned}$$

y, utilizando la definición de cantidad de movimiento térmico $\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{p} - m\mathbf{u}$ puede escribirse que:

$$\frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int \frac{p_\alpha}{m} \frac{p_i}{m} f_1 d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \int \frac{P_\alpha P_i}{m^2} f_1 d\mathbf{p} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} u_i u_\alpha \int f_1 d\mathbf{p}$$

Si ahora definimos $P_{ij}^k(\mathbf{q}, t)$ tal que:

$$P_{ij}^k(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} \frac{P_i P_j}{m} f_1 \tag{2.24}$$

tendremos que la ecuación de transporte de cantidad de movimiento puede escribirse como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (v u_i) + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (v u_i u_\alpha) + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \left(\frac{v}{m} P_{ij}^k \right) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} dx_2 \theta_{12} f_2 \frac{p_i}{m} \tag{2.25}$$

Consideremos ahora el miembro derecho de esta ecuación. De la definición de θ_{12} este término puede escribirse como:

$$\text{t.l.d.} = - \frac{1}{mv} \int d\mathbf{p} dx_2 f_2(x_1, x_2; t) \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i}$$

Si introducimos ahora la densidad binaria $\rho^{(2)}$ y consideramos que: $\frac{\partial \phi}{\partial q_i} = \frac{r}{r} \phi'$

tendremos que:

$$\frac{1}{v^2} \int dp dx_2 f_2(x_1, x_2; t) \frac{\partial \phi}{\partial q_i} = \int dq_2 \frac{r}{r} \phi' \rho^{(2)}(q_1, q_2; t)$$

Podremos entonces definir P_{ij}^ϕ como:

$$P_{ij}^\phi(q, t) = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 dr \iint dk \int_0^r d\lambda k_i k_j \phi'(r) \rho^{(2)} \quad (2.26)$$

tal que el miembro derecho de (2.25) pueda escribirse como la divergencia

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^\phi}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 dr \iint dk \int_0^r d\lambda \frac{\partial}{\partial q_\alpha} k_i k_j \phi'(r) \rho^{(2)}$$

Finalmente, la expresión (2.26) puede reducirse para obtener:

$$P^\phi(q, t) = -\frac{1}{2} \iint dp dx_2 \frac{\phi'(r)}{r} r r f_2(x_1, x_2; t) \quad (2.27)$$

III. CONCLUSIONES

- a) Tal como era de esperarse, las expresiones para el tensor de los esfuerzos deducidos por uno u otro método son equivalentes.
- b) El método de Irving y Kirkwood es más general en cuanto que deduce

las ecuaciones de la hidrodinámica de la ecuación de Liouville. Esto implica, que en este método están involucradas todas las funciones de distribución (de una partícula, de dos, de tres, etc.), mientras que en el método de Choh se utilizan solamente las dos primeras ecuaciones de la jerarquía. Por otra parte, ya que esta jerarquía de ecuaciones se deduce, a su vez, de la ecuación de Liouville, queda claro que el método de Choh es en cierta forma redundante, además de ser menos general.

c) De los desarrollos llevados a cabo para deducir el tensor de los esfuerzos utilizando ambos métodos, es evidente que es en el método de Irving y Kirkwood en donde aparece en forma natural la definición de este tensor, toda vez que se hace directamente la comparación con la teoría fenomenológica. En el método de Choh, por otra parte, esta definición no es tan directa, esto es, el miembro derecho de la ecuación (2.25) no aparece como la divergencia de un tensor y, por lo tanto, no se puede hacer directamente ninguna comparación con la ecuación fenomenológica. Es necesario hacer hincapié entonces en el hecho de que este término de la ecuación (2.25) puede escribirse como $\text{div } \mathbf{P}^\phi$ si y sólo si \mathbf{P}^ϕ se define como en (2.26).

Es éste un punto particularmente claro donde se establece la diferencia entre los dos métodos.

Es interesante hacer notar que la función de distribución $f_N(x_1, \dots, x_N; t)$ que cambia con el tiempo según la ecuación de Liouville, es una función de distribución que previamente ha sido promediada sobre un conjunto representativo. Este promedio es tomado para substituir nuestra ignorancia sobre las condiciones iniciales microscópicas del sistema y su evolución en el tiempo.

Las ecuaciones hidrodinámicas obtenidas por estos métodos son ecuaciones microscópicas exactas de balance de densidad, cantidad de movimiento y energía. Si deseamos, a partir de ellas, obtener ecuaciones hidrodinámicas macroscópicas deberemos tomar, sobre cada una de las variables dinámicas del sistema, dos clases de promedios.

El primero es un promedio espacial sobre una región microscópicamente grande por macroscópicamente pequeña que está determinada por el poder de reso-

lución de los instrumentos de medida. El segundo es un promedio en el tiempo sobre un intervalo determinado por el tiempo de relajación de los instrumentos de medida. Este promedio en el tiempo es el llamado por Kirkwood "time-smoothing average" y se toma sobre un intervalo de tiempo τ tal que, durante su transcurso se "suavicen" las fluctuaciones microscópicas en la distribución molecular.

En resumen, podemos asociar con una propiedad ϕ_{obs} del sistema, un doble promedio sobre el espacio y el tiempo, de la propiedad microscópica ϕ de tal manera que

$$\phi_{obs} = \alpha_{\epsilon} \alpha_{\tau} \phi$$

donde α_{ϵ} es el promedio espacial y α_{τ} es el promedio temporal. En esta forma, al tomar los dos promedios antes mencionados, las ecuaciones microscópicas de balance se convierten en las ecuaciones hidrodinámicas macroscópicas.

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su agradecimiento al Dr. Leopoldo García-Colín S., sin cuya dirección y ayuda no hubiera podido realizar este trabajo.

REFERENCIAS

1. J.M. Irving and J.G. Kirkwood, *Journal of Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).
2. S.T. Choh, "The Kinetic Theory of Phenomena in Dense Gases", Doctoral Dissertation University of Michigan (1958) (No publicado).
3. A. Flores, "Fundamentos Estadísticos de las Ecuaciones de la Hidrodinámica". UNAM (1964).