ENTROPÍA DE UN GAS ALEJADO DEL EQUILIBRIO

Andrés Santos, Vicente Garzó

Universidad de Extremadura, Badajoz

VIII Encuentro GET – RSEF, RSEQ

Jarandilla de la Vera, 28/06/02

Entropía de equilibrio

$$S(N,V,E) = V s(n,e); \quad e = \frac{E}{V}, \quad n = \frac{N}{V}$$

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_n$$

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = -Tn^2\left(\frac{\partial (s/n)}{\partial n}\right)_e$$

- Gas ideal:

$$s(n,e) = nk_B\left[\ln\frac{\left(\frac{4}{3}m\pi e/n\right)^{3/2}}{nh^3} + \frac{5}{2}\right]$$

$$e = \frac{3}{2}nk_BT, \quad p = nk_BT$$

- ¿Cómo puede extenderse el concepto de entropía a sistemas de *no equilibrio*?

$$s(\mathbf{r},t) = s(n(\mathbf{r},t), e(\mathbf{r},t), \ldots)$$

$\ldots \Rightarrow$ flujos, gradientes hidrodinámicos

- Temperatura "termodinámica" (θ) y presión "termodinámica" (π) fuera del equilibrio:

$$\theta^{-1}(\mathbf{r},t) = \frac{\partial s}{\partial e}, \quad \pi(\mathbf{r},t) = -\theta n^2\frac{\partial s}{\partial n}$$

- Temperatura "cinética" (T) y presión "cinética" (p) en un *gas ideal* fuera del equilibrio:

$$T(\mathbf{r},t) = \frac{2e(\mathbf{r},t)}{3n(\mathbf{r},t)k_B}, \quad p(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},t)k_BT(\mathbf{r},t)$$

- ¿Es $\theta = T$? ¿Y $\pi = p$?

Gas ideal fuera del equilibrio

- Estados *próximos* al equilibrio $\Longrightarrow$ entropía de equilibrio local:

$$s_{\mathrm{EL}}(\mathbf{r},t) = s_{\mathrm{eq}}(n(\mathbf{r},t), e(\mathbf{r},t)) \Rightarrow \theta_{\mathrm{EL}} = T, \pi_{\mathrm{EL}} = p$$

- Estados arbitrariamente alejados del equilibrio $\Longrightarrow$ entropía de Boltzmann:

$$s(\mathbf{r},t) = s_{\mathrm{EL}}(\mathbf{r},t) + s_{\mathrm{ex}}(\mathbf{r},t)$$

$$s_{\mathrm{ex}}(\mathbf{r},t) = -k_B \int d\mathbf{v}\, f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \ln \frac{f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{f_{\mathrm{EL}}(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}$$

$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$: función de distribución de velocidades

$$f_{\mathrm{EL}}(\mathbf{r},\mathbf{v},t) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2k_B T}\right]: \text{ distribución de EL}$$

- Ecuación de Boltzmann:

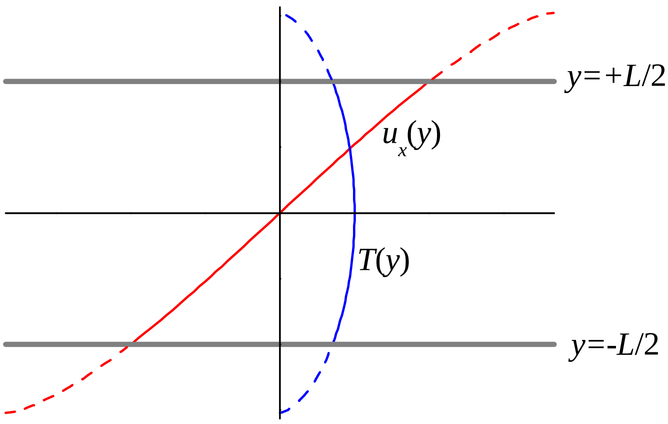
$$\frac{\partial}{\partial t} f + \mathbf{v}\cdot\nabla f = J[f,f]: \text{ operador de colisión}$$

- Aproximación del tiempo de relajación (modelo BGK):

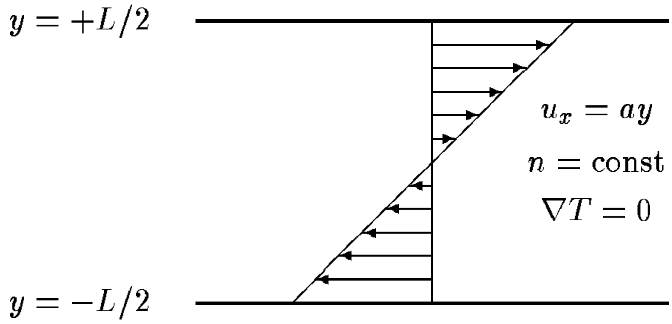
$$J[f,f] \to -\nu(f - f_{\mathrm{EL}})$$

ν: frecuencia de colisión

Flujos de Couette y "uniform shear flow" (USF)



Couette



USF

- Gradiente de velocidad: $a = \frac{\partial u_x}{\partial y}$

- Gradiente de velocidad *adimensional*:

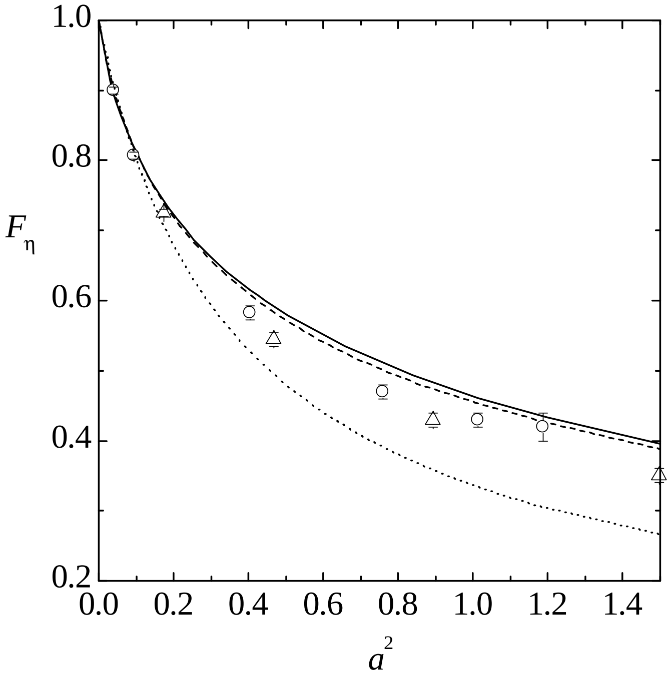
$$a^* = \frac{1}{\nu}\frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\text{recorrido libre medio}}{\text{longitud hidrodinámica}}$$

- En ambos estados:
  - $a^* = \text{constante}$
  - $p = \text{constante}$

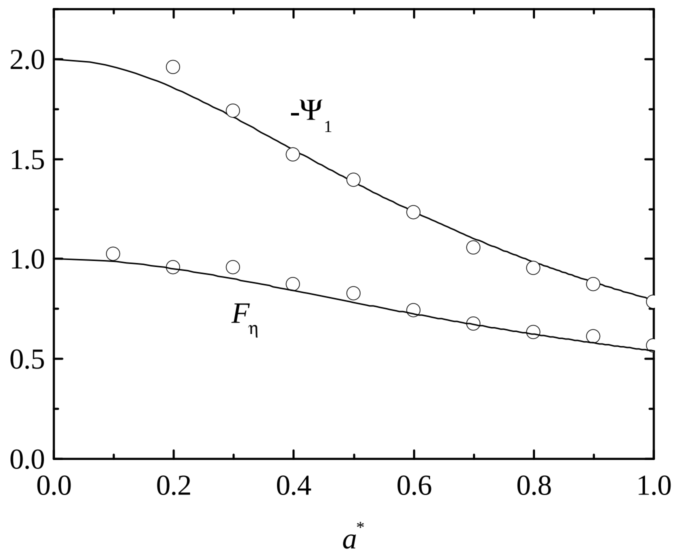
- pero $\nabla T = 0$ en USF, $\nabla T \neq 0$ en Couette.

- Para ambos estados se conoce la solución *exacta* de la ecuación BGK para valores arbitrarios de a^*: $f(\mathbf{v}; a^*)$.

• Propiedades reológicas: $P_{ij}/p = P^*_{ij}(a^*)$.



Couette



USF

Entropía de exceso en función de a^*

- $$\frac{s_{\rm ex}}{nk_B} = s^*_{\rm ex}(a^*)$$

- $$\theta(a^*) = T\left(1-\frac{2}{3}a^*\frac{\partial s^*_{\rm ex}}{\partial a^*}\frac{\partial \ln\nu}{\partial \ln T}\right)^{-1}$$

$$\pi(a^*) = nk_B\theta(a^*)\left(1+a^*\frac{\partial s^*_{\rm ex}}{\partial a^*}\right)$$

$$\frac{\partial \ln\nu}{\partial \ln T} = \begin{cases} 0, & \text{(moléculas de Maxwell)} \\ \frac{1}{2}, & \text{(esferas duras)} \end{cases}$$

- Rutas para obtener la entropía $s^*_{\rm ex}(a^*)$:

  – Desarrollo en serie.-

$$s^*_{\rm ex}(a^*) = -\frac{1}{2}a^{*2} + \begin{cases} 1.77a^{*4} - 42.03a^{*4} + 1759a^{*6} + \cdots, & \text{(Couette)} \\ 0.25a^{*4} - 0.0926a^{*4} + 19.125a^{*6} + \cdots, & \text{(USF)} \end{cases}$$

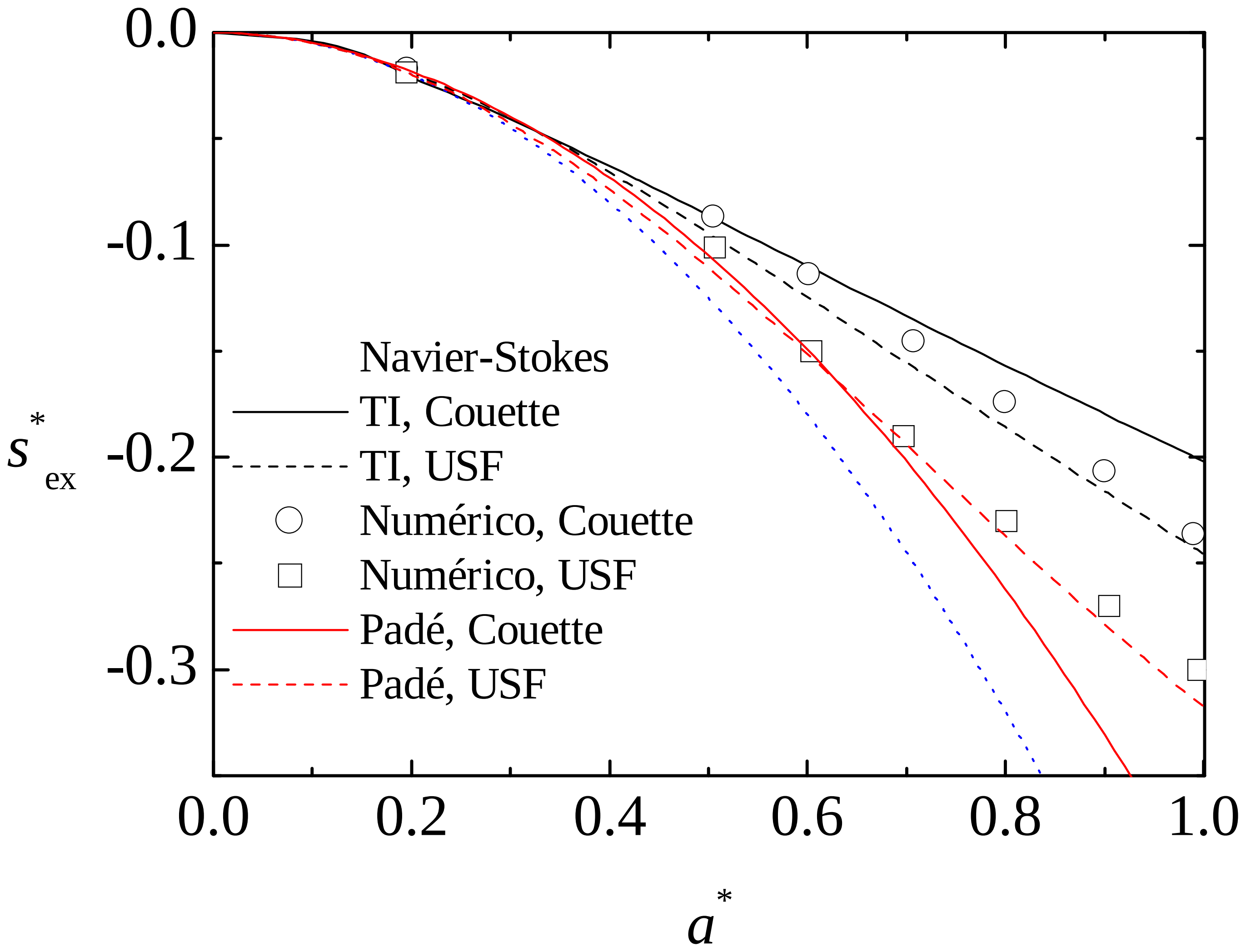
  – Aproximantes de Padé.-

$$s^*_{\rm ex}(a^*) = \begin{cases} -\frac{a^{*2}}{2}\frac{1+14.5576a^{*2}}{1+18.0976a^{*2}}, & \text{(Couette)} \\ -\frac{a^{*2}}{2}\frac{1-0.1296a^{*2}}{1+0.3704a^{*2}}, & \text{(USF)} \end{cases}$$

  – **Teoría de la información**.-

$$s^*_{\rm ex}(a^*) \le s^*_{\rm ex,TI}(a^*) = \frac{1}{2}\ln\left[P^*_{zz}\left(P^*_{xx}P^*_{yy} - {P^*_{xy}}^2\right)\right]$$

  – Evaluación numérica (Monte Carlo) de la integral.


0.0
-0.1
-0.2
-0.3
s^*_{ex}
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
a^*
Navier-Stokes
TI, Couette
TI, USF
Numérico, Couette
Numérico, USF
Padé, Couette
Padé, USF

Magnitudes termodinámicas vs. magnitudes cinéticas

(USF, Padé)