

# Enfriamiento Termodinámico siguiendo la trayectoria de Mínima producción de Entropía

A. A. Melgarejo<sup>†</sup>, D.F. Vallejo, V.A. Kuz y F. Vericat  
*Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB),*  
59 789 c.c. 565 (1900) , La Plata, Argentina.\*

## Resumen

El rol que cumple el tiempo de relajación en las estrategias de enfriamiento óptimo ha crecido en importancia en los últimos años. En este sentido, uno de los aspectos salientes es la definición de un tiempo termodinámico adimensional que caracteriza la evolución macroscópica del sistema. En este trabajo hallamos teóricamente relaciones entre el tiempo de relajación, el tiempo termodinámico y el tiempo de "reloj" de un proceso de enfriamiento óptimo de un sistema simple y realizamos una dinámica molecular a fin de contrastar dichos resultados.

The interest on the relaxation time in designing of optimal cooling processes has grown in recent times. One of the main points is the conceptual need for a unitless thermodynamic time, which characterizes the macroscopic evolution of the system. In this paper we find the relationships between (a) relaxation time, (b) thermodynamic time and (c) clock time for this kind of optimal cooling process, in the case of a simple system. We also perform a molecular dynamics experiment in order to test the main theoretical results.

## I. INTRODUCCIÓN

El problema a considerar consiste en encontrar el "mejor" camino en el espacio de estados termodinámicos que conduzca a un sistema desde un estado de equilibrio dado hasta otro. Este problema ha suscitado diversas interpretaciones y correspondientes trabajos desde los años '70[1], por ejemplo, cuando en un proceso interesa extremar la potencia intercambiada entre un sistema y su entorno.

En esta comunicación presentamos una realización teórica-computacional de un algoritmo iterativo de enfriamiento que cumple con la condición de mínima producción de entropía.

## II. TEORÍA

Daremos un breve resumen de los fundamentos (para más detalles ver ref. [2]).

Consideremos un sistema termodinámico acoplado térmicamente a un reservorio. Diremos que dicho reservorio permite "controlar" al sistema. Supondremos, para ello, que podemos variar a voluntad la temperatura solamente del reservorio (en particular admitiremos que la función temperatura del reservorio  $T_r(t)$  pueda tener saltos finitos) lo que conducirá a que el sistema responda variando su temperatura. Sea  $\Delta T = T(t) - T_r(t)$  la diferencia entre la temperatura del sistema  $T(t)$  y la temperatura del reservorio. Supondremos en todo momento  $\Delta T$  lo suficientemente pequeño como para que valga la siguiente

ley lineal[2]:

$$\dot{T} = -\frac{1}{\tau(T)} \Delta T \quad (1)$$

donde  $\tau(T)$  es el tiempo de relajación local del sistema y  $t$  es el tiempo de reloj. Mediante este tiempo de relajación se puede introducir el *tiempo termodinámico*  $\xi$ :

$$d\xi = dt/\tau \quad (2)$$

que caracteriza la capacidad que tiene el sistema para responder a las variaciones de temperatura del reservorio. De (1) y (2) se obtiene:

$$T' = \frac{dT}{d\xi} = -\Delta T \quad (3)$$

En nuestro caso (producción mínima de entropía) deberemos buscar:

$$\int_{\xi_i}^{\xi_f} S' d\xi = \text{Mínimo} \quad (4)$$

En donde

$$S' = \tau(T) \dot{S} = \frac{C(T)}{T^2} T'^2 \quad (5)$$

y

$$\dot{S} = \frac{C(T)}{T^2} \dot{T}^2 \tau(T) \quad (6)$$

De la condición (4) se deduce que

$$S' = cte = v_T \quad (7)$$

donde  $v_T$  es la *velocidad termodinámica*.

\*Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB),  
59 789 c.c. 565 (1900) , La Plata, Argentina.

<sup>†</sup>Correo electrónico: [augusto@iflysis.unlp.edu.ar](mailto:augusto@iflysis.unlp.edu.ar)

Mediante consideraciones métricas sobre la variedad termodinámica [2] hemos demostrado que, para este problema particular:

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{\kappa(T)}{NC(T)} \quad (8)$$

en donde  $\kappa$  y  $C$  son respectivamente, la conductividad calorífica y el calor específico a volumen constante. Para un sistema simple (consideramos un fluido en la aproximación de gas ideal) es razonable suponer que  $\kappa \sim \sqrt{T}$  y  $C(T) \simeq Cte$ . A partir de las relaciones (5), (7) y (8) podemos encontrar la dependencia temporal del tiempo de relajación:

$$\tau(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{v_T}{C}} \left( t + \frac{2C^{3/2}}{a\sqrt{v_T T_0}} \right) \quad (9)$$

donde  $T_0$  es la temperatura inicial del proceso,  $C = \frac{3}{2}NR$  y  $a$  es una constante positiva que depende de la geometría con que se pone en contacto sistema y reservorio. Un cálculo sencillo arroja  $\frac{1}{2}\sqrt{v_T/C} = 0,0107$  (trabajamos con la temperatura en unidades de energía, o sea el calor  $C$  es adimensional).

### III. ALGORITMO DE ENFRIAMIENTO

Siguiendo a [2], estudiamos un proceso de enfriamiento utilizando el algoritmo de control de temperaturas de a trozos, que aproxima un proceso de velocidad termodinámica constante. Para conducir un sistema desde una temperatura inicial  $T_0$  a una  $T_N$ , mediante el control de la temperatura del reservorio acoplado, particionamos el intervalo de temperaturas del reservorio del siguiente modo:

$$\begin{aligned} T_{res \text{ inicial}} &\equiv T_0 = T_{r,0} > T_{r,1} > T_{r,2} > \dots \\ \dots &> T_{r,n} > \dots > T_{r,N} = T_{r,f} \neq T_N \end{aligned}$$

nótese que la temperatura del reservorio final no será la temperatura final del sistema. En la etapa  $n$ -sima, y de acuerdo con (3), la temperatura del Sistema  $T(t)$  variará como  $T(\delta\xi) = (1 - e^{-\delta\xi})T_{r,n+1} + e^{-\delta\xi}T_n$  donde  $\delta\xi$  es el intervalo termodinámico transcurrido desde el comienzo de la etapa. En la hipótesis del tiempo de relajación  $\tau$  constante dentro de cada etapa de enfriamiento, la temperatura (reemplazando  $\delta\xi$  por  $\Delta t/\tau$ ) puede escribirse como

$$T(t) = (1 - e^{-\Delta t/\tau})T_{r,n+1} + e^{-\Delta t/\tau}T_n \quad (10)$$

Cada etapa de enfriamiento finaliza cuando el sistema llega a una temperatura final  $T_{n+1}$ . Si se exige que cada etapa sea de velocidad termodinámica constante en

promedio (condición de camino óptimo), y se fija el intervalo termodinámico total  $\Delta\xi$ , queda determinado un experimento particular y se puede calcular la tabla de temperaturas  $T_n$  y  $T_{r,n}$  resolviendo relaciones de recurrencia [2].

### IV. SIMULACIÓN

Se realizaron simulaciones de Argón fluido, por el método de Dinámica Molecular mediante el paquete GROMACS [3] y [4]. Cada átomo fue modelado como una partícula que interactúa con las demás mediante un potencial radial de a pares tipo Lennard-Jones.

A fin de simular el algoritmo de la secc. 4, se eligieron 4000 partículas de Argón para representar el Sistema, otras 96 adicionales representaron el Reservorio. Se controló la temperatura de dichas 96 partículas mediante el termostato estándar de Berendsen. De este modo el reservorio intercambió calor sin variar su temperatura.

Se ajustaron las curvas de enfriamiento  $T(t)$  al comportamiento dado por 10. Esto permitió obtener el valor del tiempo de relajación para cada etapa  $\tau(n)$  donde  $n$  es el índice de cada etapa y mide (en algún sentido) el tiempo de reloj  $t$ . En otras palabras asumimos que  $\tau(n)$  aproxima a  $\tau(t)$ . A fin de mejorar la estadística de las curvas obtenidas se empleó la técnica de muestras independientes.

### V. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la ecuación (9), se puede ver que la pendiente  $\frac{1}{2}\sqrt{v_T/C}$  de la recta  $\tau(t)$ , *no depende de la geometría* (es decir, de cómo se acople reservorio y sistema), no ocurriendo lo mismo con la ordenada al origen. Es notable que para *todas* las maneras de acoplar un sistema simple y su reservorio, la velocidad con que cambia el tiempo de relajación de un proceso de enfriamiento sea *la misma*.

Los resultados de simulación se sintetizan en las figuras 1 y 2. Para un enfriamiento de  $N=5$  etapas, y número de muestras creciente, la pendiente parece acercarse al valor teórico de 0,0107.

En la Fig.1 se ven las diferentes curvas  $\tau(n)$  variando el número de muestras.

En la Fig.2 se ve la variación de la pendiente calculada ajustando una recta a las curvas de la Fig.1.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata, al CONICET y a la ANPCyT por la ayuda económica que permite llevar adelante los proyectos de los cuales este trabajo forma parte y al Dr. Gabriel Fabricius por sus valiosos comentarios y sugerencias. V.A.K y F.V. son miembros del CONICET.

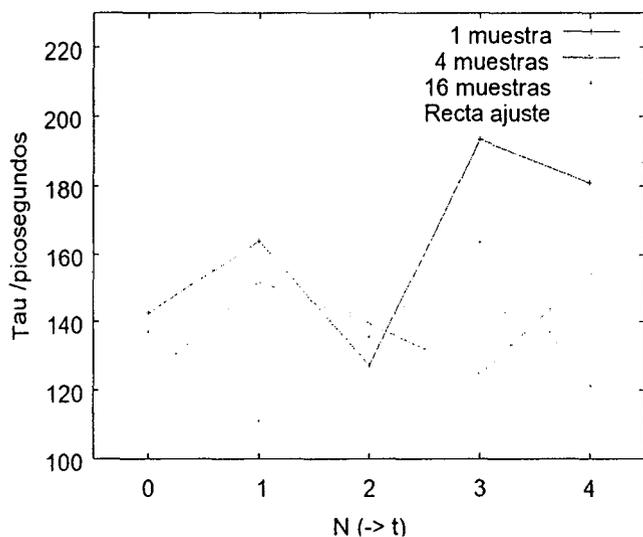


Figura 1: Enfriamiento Diosi 5 Iteraciones. Variación de la curva tau vs. tiempo con la cantidad de muestras.

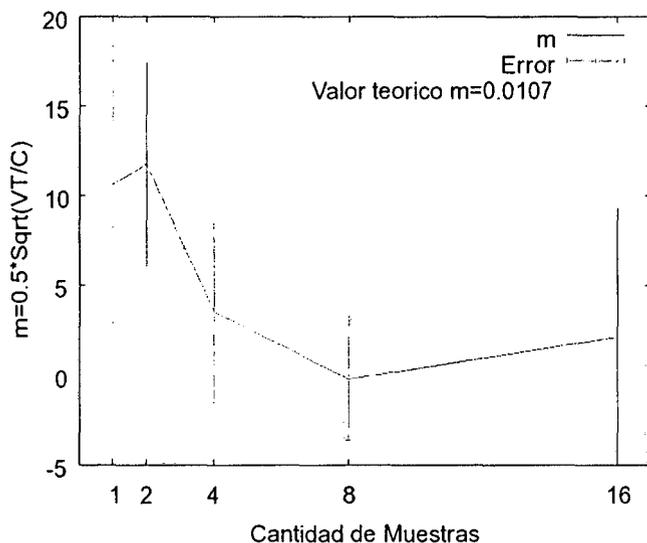


Figura 2: Enfriamiento Diosi 5 Iteraciones. Variación de la pendiente de tau(t) vs. cantidad de muestras. Datos de DM

[1] B. Andresen, P. Salamon, and R. S. Berry, *Physics Today* 37 62 (1984) y referencias allí incluidas.  
 [2] Diosi L, Kulacsy K, Lukács, Rác A. *Thermodynamic length, time, speed, and optimum path to minimize entropy production.* *J. Chem. Phys.* 105 (24) 11220 (1996).  
 [3] Berendsen, H. J. C., van der Spoel, D., van Drunen, R.

*GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation.* *Comp. Phys. Comm.* 91:43-56, 1995.  
 [4] Lindahl, E., Hess, B., van der Spoel, D. *Gromacs 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis.* *J. Mol. Mod.* 7:306-317, 2001.