

# Entropía Granular en Volúmenes y Fuerzas

Juan Sebastián Rey Lancheros

Octubre 2019

## 1 Entropía en el ensamble de Volúmenes

Podemos considerar un ensamble de  $N$  esferas rígidas (granos) en un espacio de volumen total  $V_T$  dividido en  $C$  celdas elementales, cada una de estas ocupa un volumen  $v_i \geq v_{min}$ . La probabilidad de encontrar una celda elemental con volumen  $v$  se puede calcular como

$$P(v) = \frac{\Lambda^3}{\chi} e^{-\frac{(v-v_{min})}{\chi}} \quad (1)$$

donde  $\chi$  es la compactividad del sistema, un análogo a la temperatura en un ensamble canónico y  $\Lambda^3$  es un volumen de referencia.

Con ésta probabilidad podemos calcular la entropía para una celda elemental en el ensamble de volúmenes

$$S_1^V = \int_{v_{min}}^{V_T} P(v) \ln(P(v)) dv \quad (2)$$

$$S_1^V = 1 + \ln\left(\frac{\chi}{\Lambda^3}\right). \quad (3)$$

Considerando que las celdas elementales son estadísticamente independientes, la entropía del sistema completo de  $C$  celdas está dada por

$$S_C^V = C \left[ 1 + \ln\left(\frac{\chi}{\Lambda^3}\right) \right], \quad (4)$$

y por tanto

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{V_T/C - v_{min}}. \quad (5)$$

Sin embargo no es clara la naturaleza de una celda elemental y por tanto no podemos usarlas para medir la compactividad. Por otro lado, si dividimos el volumen en celdas de teselación, por ejemplo celdas de Voronoï, tal que cada una de estas esté compuesta de  $k$  celdas elementales. Como cada celda elemental es estadísticamente independiente y tiene distribución de probabilidad exponencial, entonces  $k$  de ellas tendrán una distribución Gamma con parámetro de forma  $k$  y parámetro de escala  $\chi$ :

$$P(V) = \frac{k^k}{\Gamma(k)} \frac{(V - V_{min})^{k-1}}{(\langle V \rangle - V_{min})^k} \exp\left(-k \frac{V - V_{min}}{\langle V \rangle - V_{min}}\right) \quad (6)$$

con  $\langle V \rangle = kV_T/C$  y  $V_{min} = kv_{min}$ . De donde se puede calcular tanto el número de celdas elementales  $k$  como la compactividad  $\chi$  a partir de la desviación estándar de la distribución:

$$k = \frac{(\langle V \rangle - V_{min})^2}{\sigma_V^2}, \quad (7)$$

$$\chi = \frac{\sigma_V^2}{\langle V \rangle - V_{min}}. \quad (8)$$

A partir de simulaciones en ensambles de esferas monodispersas realizadas por Oquendo et. al.[1], para teselación con celdas de Voronoï se cumple  $k = C/N \approx 12$  que corresponde con el número de primeros vecinos en 3D. Es decir por grano tendremos  $C_{max} \approx 12$ , pero teniendo en cuenta que por cada contacto que tenga una esfera voy a tener fija una variable de las celdas, el número de celdas elementales por grano se puede aproximar como

$$C_{1grano} = C_{max} - z \quad (9)$$

donde  $z$  es el número de contactos del grano. Luego para el ensamble de  $N$  granos

$$C_{Ngranos} = N(C_{max} - \langle z \rangle). \quad (10)$$

Así, podemos calcular la entropía del en el ensamble de volúmenes como

$$S_C^V = N(C_{max} - \langle z \rangle) \left[ 1 + \ln\left(\frac{\chi}{\Lambda^3}\right) \right]. \quad (11)$$

Adicionalmente, si se considera la teselación de Voronoï con granos esféricos monodispersos, el volumen mínimo así como el volumen por grano son constantes dependientes del diámetro del grano  $d$ :  $V_{min}^{Voro} = 5^{5/4}/\sqrt{2(29 + 13\sqrt{5})}$  y  $v_{grano} = \pi d^3/6$ .

Así,  $k^{Voro} = C/N = V_{min}^{Voro}/v_{min}$  es constante, y de la compactividad  $\chi = V_T/C - v_{min}$  tenemos entonces

$$\frac{C}{Nv_{grano}}\chi = \frac{V_T/N}{v_{grano}} - \frac{Cv_{min}}{Nv_{grano}}, \quad (12)$$

definiendo la fracción de empaquetamiento (packing fraction) como la razón de volumen ocupado entre volumen total

$$\nu = \frac{Nv_{grain}}{V_T}, \quad (13)$$

tenemos

$$\frac{C}{Nv_{grano}}\chi = \frac{1}{\nu} - \frac{V_{min}^{Voro}}{v_{grano}}, \quad (14)$$

que podemos comparar con un estado de referencia, por ejemplo un estado de random close packing (RCP) para encontrar una ecuación de estado entre la compactividad y la packing fraction [1]:

$$\chi = A \left( \frac{1}{\nu} - \frac{V_{min}^{Voro}}{v_{grano}} \right), \quad (15)$$

con  $A = \chi_{RCP} / \left( \frac{1}{\nu_{RCP}} - \frac{V_{oro}^{Voro}}{v_{grano}} \right)$ .

## 2 Entropía en el ensamble de Fuerzas

Otro acercamiento al estudio de medios granulares en mecánica estadística es el ensamble de fuerzas, en el que se analizan las posibles configuraciones de fuerza entre granos que cumplen con equilibrio mecánico y condiciones de esfuerzo externo.

Consideremos de nuevo un ensamble de  $N$  esferas monodispersas, sobre cada una deben cumplirse condiciones de equilibrio mecánico, y para el ensamble en conjunto deben cumplirse las condiciones de presión externas:

$$\begin{aligned} \forall i, \alpha, \sum_j f_{i,j,\alpha} &= 0 \\ \sigma_{\alpha,\beta} &= \frac{1}{2V} \sum_{i,j} f_{i,j,\alpha} r_{i,j,\beta} \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $f_{i,j}$  indica la fuerza entre el grano  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo,  $r_{i,j}$  es la distancia entre el centro de éstos y  $\alpha, \beta$  indican las componentes  $(x, y, z)$  en el sistema coordenado.

El número de variables de fuerza dependerá del número de contactos de cada grano así como de las condiciones de fricción del sistema. Consideremos primero un sistema 2D sin fricción, si cada grano tiene  $z$  contactos, habrá entonces  $z$  fuerzas normales actuando en cada grano, sin embargo éstas se comparten entre dos granos, luego el número de variables de fuerza por grano será  $N_f = z/2$ .

Así mismo, tendremos dos ecuaciones de ligadura dadas por equilibrio de fuerzas en  $x$  y en  $y$ . Luego para que el sistema esté determinado de forma única debemos tener igual número de ligaduras que de variables de fuerza, es decir  $z/2 = 2$ , a este estado en el que la configuración de fuerzas es única se le llama *isoestático* y se denota el número de contactos como  $z_{iso} = 4$ .

Por otro lado, para un sistema 2D con fricción tendremos 1 fuerza normal por contacto y 1 tangencial, es decir  $N_f = 2z/2$ , y se tendrán 3 ligaduras: de equilibrio de fuerzas en  $x, y$  y de torque en  $z$ ; luego  $z_{iso} = 3$ .

Para sistemas en 3D sin (con) fricción se tendrá,  $N_f = z/2$  ( $N_f = 3z/2$ ) y 3 (6) ligaduras, con lo que  $z_{iso} = 6$  ( $z_{iso} = 4$ ).

En general para un sistema de  $d$  dimensiones

$$z_{iso} = \begin{cases} \text{sin fricción,} & : \quad 2d \\ \text{con fricción,} & : \quad d + 1 \end{cases}$$

Si  $z > z_{iso}$  habrá más de una configuración de fuerzas que satisface las ligaduras de equilibrio, es decir el sistema es *hiperestático*. En este caso tendremos un número de grados de libertad  $k_f$  de fuerzas que define el número de configuraciones del sistema mecanico estadístico de los  $N$  granos:

$$k_f = \frac{d_f N}{2} (\langle z \rangle - z_{iso}) \quad (17)$$

con

$$d_f = \begin{cases} \text{sin fricción,} & : & 1 \\ \text{con fricción,} & : & d \end{cases}.$$

Así, cualquier configuración de fuerzas que cumpla las condiciones de equilibrio (16) se puede escribir como

$$f = f_0 + \sum_i = 1^{k_f} w_i \delta f_i \quad (18)$$

donde  $f$  es la configuración de fuerzas del sistema, es decir un vector con las  $k_f$  variables de fuerza,  $f_0$  es una configuración cualquiera que satisface las ligaduras y  $\delta f_i$  definen la base del espacio solución de  $k_f$  dimensiones en que  $f$  cumple las ligaduras.

La probabilidad de encontrar una fuerza con magnitud  $f'$  en el ensamble canónico de fuerzas está dada por

$$P(f') = \frac{e^{-\alpha p(f')}}{Z}, \quad (19)$$

donde  $\alpha$  es un multiplicador de Lagrange cuyo inverso corresponde a la *angoricidad*, una variable análoga a la temperatura para el ensamble de fuerzas y  $Z = \int dp \Omega(p) e^{-\alpha p}$ . Bajo condiciones de presiones bajas y sistemas grandes con condiciones periódicas no es necesario introducir más multiplicadores.

A partir de simulaciones de muestreo de fuerzas por Monte Carlo en un sistema granular monodisperso bajo compresión isotrópica, Cárdenas et. al. [2] encontraron una distribución de probabilidad k-Gamma en para la presión sobre un grano con factor de forma  $k$  tendiendo al número de grados de libertad del sistema y factor de escala  $\alpha^{-1}$ . Sugiriendo que así como en el ensamble de volúmenes se considera la distribución de volumen del ensamble como la suma de los volúmenes independientes de las celdas elementales, se podría considerar la distribución de fuerzas como la suma de  $k_f$  variables de fuerza independientes con distribución exponencial

$$P(f') = \alpha e^{-\alpha f'}. \quad (20)$$

A partir de ésta podemos calcular la entropía para una variable de fuerza

$$S_1^f = 1 - \ln(\alpha f_0) = 1 + \ln\left(\frac{\alpha^{-1}}{f_0}\right) \quad (21)$$

donde  $f_0$  es una fuerza de referencia, esta entropía tiene la misma forma que la entropía para una celda elemental, correspondiendo la angoricidad y la compactividad como las variables termodinámicas importantes similares a la temperatura. Como las variables de fuerza fueron consideradas independientes, la entropía de las  $k_f$  configuraciones de fuerza es entonces

$$\begin{aligned} S_{k_f}^f &= k_f \left[ 1 + \ln\left(\frac{\alpha^{-1}}{f_0}\right) \right] \\ S_{k_f}^f &= \frac{d_f N}{2} (\langle z \rangle - z_{iso}) \left[ 1 + \ln\left(\frac{\alpha^{-1}}{f_0}\right) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Así como en el ensamble de volúmenes, se puede relacionar la compactividad con la packing fraction, en el ensamble de fuerzas se puede relacionar la angoricidad con la presión promedio.

Como el espacio de soluciones tiene  $k_f$  dimensiones, podemos considerar  $\Omega(p) \propto p^{k_f}$  así

$$Z = \alpha^{-k_f} \int_0^\infty (\alpha p)^{k_f} e^{-\alpha p} dp = \alpha^{-k_f} k_f!,$$

luego podemos calcular la presión promedio

$$\langle P \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \alpha}$$

es decir

$$\langle P \rangle = k_f \alpha^{-1} = \frac{d_f N}{2} (\langle z \rangle - z_{iso}) \alpha^{-1} \quad (23)$$

donde  $P = \sum_i p_i$  y  $p_i$  es la presión sobre el  $i$ -ésimo grado, calculada como la suma de las fuerzas normales sobre este

$$p_i = \sum_i f^{(n)}_i,$$

ésta relación ha sido comprobada en simulaciones de muestreo Monte Carlo sobre las fuerzas por Tighe et al.[3].

### 3 Entropía total

A partir de ambos ensambles podemos considerar en principio la entropía total como la suma de las entropías individuales por volúmenes y fuerzas, así la entropía total por grano es

$$\frac{S^{Total}}{N} = \frac{d_f}{2} (\langle z \rangle - z_{iso}) \left[ 1 + \ln \left( \frac{\alpha^{-1}}{f_0} \right) \right] + (C_{max} - \langle z \rangle) \left[ 1 + \ln \left( \frac{\chi}{\Lambda^3} \right) \right] \quad (24)$$

La entropía de fuerzas crece con el número de contactos mientras que la de volúmenes decrece. Como hipótesis, si el crecimiento de la entropía de volúmenes se equipara con la de fuerzas se podría pensar la entropía como una constante con el número de contactos.

En ese caso podríamos derivar la entropía respecto al número de contactos promedio, recordando que en nuestro ensamble la angoricidad y la compactividad son constantes, y la fracción de empaquetamiento y presión promedio dependen de éstas acorde a las ecuaciones de estado.

$$\frac{\partial S^{Total}/N}{\partial \langle z \rangle} = \frac{d_f}{2} \left[ 1 + \ln \left( \frac{\alpha^{-1}}{f_0} \right) \right] - \left[ 1 + \ln \left( \frac{\chi}{\Lambda^3} \right) \right] \quad (25)$$

Si la derivada es igual a cero o a una constante, se puede establecer una relación entre la compactividad y la angoricidad:

$$\frac{d_f}{2} \left[ 1 + \ln \left( \frac{\alpha^{-1}}{f_0} \right) \right] = 1 + \ln \left( \frac{\chi}{\Lambda^3} \right)$$

es decir

$$\frac{\alpha^{-1}}{f_0} = e^{\frac{2}{d_f} - 1} \left( \frac{\chi}{\Lambda^3} \right)^{2/d_f}.$$

Teniendo en cuenta las relaciones entre presión y angoricidad (23), y entre packing fraction y compactividad (15) podemos establecer una relación entre la presión promedio y la fracción de empaquetamiento, es decir, una ecuación de estado para medios granulares rígidos, esféricos monodispersos bajo condiciones de bajas presiones isotrópicas

$$\frac{\langle p \rangle}{f_0} = \frac{d_f N}{2} (\langle z \rangle - z_{iso}) e^{\frac{2}{d_f} - 1} \left( \frac{A}{\lambda^3} \left( \frac{1}{\nu} - \frac{V_{min}^{Voro}}{v_{grano}} \right) \right)^{2/d_f} \quad (26)$$

en la que se pueden medir en simulaciones la presión promedio, la fracción de empaquetamiento y el número de contactos promedio por grano.

## References

- [1] Oquendo, W. F. et al. "An equation of state for granular media at the limit state of isotropic compression." (2016).
- [2] Cárdenas-Barrantes, M., et al. "Contact forces distribution for a granular material from Monte Carlo study on a single grain." (2017)
- [3] Tighe, B., et al. "Stress fluctuations in granular force networks" (2011)