Equilibrio

23 de enero 2023

Es interesante estudiar cómo los sistemas que vamos a estudiar alcanzan un *estado de equilibrio*. La mejor forma de ver con detalle este proceso es iniciar la simulación de un sistema en un estado que se encuentra completamente fuera del equilibrio y analizar con cuidado su evolución. Empezamos entonces diseñando el siguiente experimento: (1) la *caja* de nuestro sistema se divide en dos partes iguales, (2) definimos coordenadas iniciales para las partículas de gas únicamente en una mitad de la caja, la segunda mitad se queda vacía, (3) establecemos velocidades aleatorias para nuestras partículas, y (4) resolvemos las ecuaciones de movimiento para cada una de nuestras partículas de acuerdo con un potencial de interacción de tipo Lennard Jones.

Podemos predecir de forma intuitiva la evolución de nuestro sistema: los átomos de gas van a iniciar de un lado de la casa con velocidades aleatorias y veremos cómo evoluciona el sistema.

Durante los primeros pasos la mayoría de los átomos de gas permanecerán del lado izquierdo, conforme pasa el tiempo no vamos a observar que las partículas se vuelven a organizar. Simplemente las partículas se mezclarán homogéneamente en toda la caja y permanecerán mezcladas mientras se mueven aleatoriamente. De alguna forma este estado mezclado parece más probable que el sistema segregado con el que iniciamos.

Para cuantificar este comportamiento vamos a contar el número de partículas del lado izquierdo y derecho de la caja:

De este análisis se puede observar que el sistema se mueve en una dirección en particular, n(t) converge hacia un valor constante y fluctúa alrededor de este valor. De la gráfica es claro que el tiempo no es completamente reversible. Si tomamos la simulación a los 50,000 pasos, y la regresamos, lo más probable es que no podamos volver al sistema completamente segregado. En cambio, el sistema va a fluctuar alrededor del valor promedio. Esta dirección del tiempo es central para entender los sistemas macroscópicos.

Se agradece al proyecto PAPIME PE205118

Acercándonos al equilibrio

El modelo atómico ilustra la dirección del tiempo y podemos utilizar esta dinámica molecular para medir directamente cómo se puede alcanzar el equilibrio. De nuestra trayectoria medimos la cantidad macroscópica $n(t)$ y pudimos extraer una parte importante de este proceso por el cual se llega al equilibrio e introduce la línea de tiempo.

Tenemos un sistema cerrado con una pared imaginaria en medio. En el sistema ponemos inicialmente los N átomos del un lado de la pared, en el segundo lado se encuentra vacío. Conforme los átomos se mueven, se mezclan de forma que la distribución de átomos se vuelve más y más homogénea conforme pasa el tiempo.

Fluctuaciones y el número de átomos

Nuestro modelo nos permite estudiar cómo nos acercamos al equilibrio y las fluctuaciones en el equilibrio. ¿qué pasa si aumentamos el número de átomos? De acuerdo con lo que hemos visto esperaríamos que el sistema se vuelva más irreversible. Hagamos el experimento para varios valores de N:

Las fluctuaciones se vuelven más y más pequeñas cuando el número de partículas aumenta. Esto quiere decir que el sistema permanece mucho más cerca del equilibrio. La probabilidad de que haya una peculiaridad se vuelve más y más chica conforme aumenta el número de partículas N. Lo que quiere decir también es que cuando el número de partículas es pequeño es muy probable tener fluctuaciones en las que las partículas se encuentran en un solo lado (n=1) pero conforme N se vuelve más grande esto se vuelve menos probable.

Esto ilustra el principio que estamos tratando de explorar: Un comportamiento fuera del valor promedio se vuelve menos y menos probable (no imposible, únicamente poco probable) conforme el número de átomos aumente. Las leyes físicas para sistemas macroscópicos son una consecuencia del número de átomos en un sistema macroscópico. En un litro de gas tenemos 10^{23} moléculas, esto es un número muy grande y en esta grandura se garantiza la regularidad de las leyes de la física. Con $N = 10^{23}$ las fluctuaciones se vuelven muy muy pequeñas.

Tambien podemos observar una transición clara del estado inicial al $t = 0$ hacia el estado de equilibrio en el que hay pequeñas fluctuaciones alrededor del valor promedio de n. Y podemos ver que la transición se vuelve más grande para un sistema más

grande.

Valor promedio de n

¿Cuál es el valor de n al equilibrio? Y esta pregunta no es completamente clara porque no hemos terminado de definir qué qiere decir equilibrio. Pero bueno, de nuestros datos se puede ver que $n(t)$ se acerca a un cierto valor conforme pasa el tiempo. Aunque sigue fluctuando alrededor de un valor. ¿cuál es este valor? bueno pues podemos calcular el valor promedio de n después de un tiempo inicial de digamos unos cuantos pasos.

Este valor es bastante cercano a $n(t)/N = 1/2$ que es lo que podemos esperar de forma teórica porque no hay nada especial en ninguno de los dos lados de la caja.

Dependencia con las condiciones iniciales

El sistema ce acerca al equilibrio después de cierto tiempo, la transición parece aumentar conforme aumenta el número de átomos, N, en el sistema. Después de tiempo de transición el sistema parece permanecer estable con pequeñas fluctuaciones alrededor del valor promedio, $< n > /N = 1/2$. Durante este pequeño periodo de tiempo, las condiciones iniciales influyen a las propiedades del sistema, el valor $n(t)$ depende del valor inicial $n(0)$ durante el intervalo de tiempo τ_0 y podemos llamar a este periodo de transición la *memoria del sistema*: durante este tiempo τ_0, el sistema recuerda sus condiciones iniciales y después de este tiempo, se alcanza un estado de equilibrio.

Cuando estudiamos un sistema esperamos que su comportamiento no dependa de las condiciones iniciales después de este tiempo de transición τ. Es decir, cuando el sistema alcance el equilibrio, su comportamiento no dependerá de las condiciones iniciales sino que dependerá únicamente de las propiedades del sistema en su estado de equilibrio.

Acercamiento al equilibrio

De estos modelos podemos observar que las cantidades macroscópicas, como n, pueden ser independientes del tiempo y del estado inicial del sistema, sobre todos si el número de partículas N es lo suficientemente grande donde las fluctuaciones son pequeñas y la cantidad será independiente del tiempo. En nuestro ejemplo, en-

contramos que el gas se acerca a $n(t) = 1/2$ independientemente de las condiciones iniciales. ¿por qué estos sistemas tienen una dirección en el tiempo? por qué el sistema en el que todas las partículas se encuentra de un solo lado (n(0)/N=1) es diferente a los estados en los que $n/N \sim 1/2$ que se observa en estados más avanzados de tiempo y en lo que podemos llamar equilibrio?

Utilizamos el término *microestado* para describir un arreglo particular de átomos. Y puede ser el conjunto de las posiciones de los átomos r_i o podemos simplificarlos un poco y únicamente especificar si un átomo se encuentra a la izquierda o a la derecha de la caja. Podríamos denotarlo como $s_i = 1$ cuando el átomo i esta a la izquierda y $s_i = 0$ cuando el átomo se encuentra a la derecha. Podemos describir el microestado de un sistema únicamente enlistando todos los valores s_i para cada átomo i del sistema. Usando esta notación podemos escribir el microestado como:

$$(s_1, s_2, s_3, ..., s_N) \tag{1}$$

para un sistema con $N = 2$ tenemos 4 posibles microestados:

Y de estos microestado hay un microstado con $n = 2$, un microestado con $n = 0$ y dos microestados con $n = 1$. Si asumimos que el sistema circula por todos los microestados y permanece la misma cantidad de tiempo en cada microestado, cada microestado sería igualmente probable. Asumir esto significa que el sistema va a tomar valores de $n = 2$, $n = 1$, $n = 1$ y $n = 0$ con la misma frecuencia y la misma probabilidad, que significaría que el valor $n = 1$ es dos veces más probable que loe estados $n = 2$ o $n = 0$, Conforme N sea más grande vamos a ver que el estado con $n = N$ se vuelve mucho mucho menos probable. Para N grandes casi todos los estados ocurren cerca de $n = N/2$ y habrá muy pocos estados con $n = N$ o $n = 0$. Y es lo que vamos a entender como equilibrio: es el estado más probable, que no es el microestado más probable porque cualquier microestado es igualmente probable, sino el macroestado más probable, aque que tiene el valor más probable de n.

La distribución de probabilidad para n esta dada por la fórmula binomial, que es muy grande alrededor de $n = N/2$ conforme N se vuelve más grande.

$$P(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}(1/2)^N \tag{2}$$