

La aproximación al equilibrio

Jaiver Salazar - Cód. 20131135041. Carlos Ascencio- Cód. 20122135008. Yeison Alvarez- Cód. 20122135221
Universidad Distrital Francisco José de Caldas - Física Estadística - Carlos Giraldo
(Dated: 05 de junio de 2017)

En el siguiente texto se muestra el estudio de dos sistemas microscópicos, haciendo uso de la física computacional y el lenguaje C++, se espera que a partir del estudio microscópico se pueda hacer una aproximación al estado de equilibrio y la entropía en un sistema macroscópico. Se trabaja con el sistema aislado de una caja con partículas en su interior, las cuales se mueven libremente, pasando de un lado a otro de las divisiones de la caja de una forma determinada.

INTRODUCCIÓN

Una de las características mas importantes de los sistemas macroscópicos es la tendencia al desorden. Un ejemplo de esta tendencia puede ser vista con la adición de tinta al agua; suponiendo tener una tinta con igual densidad que el agua, la añadimos a esta ultima cuidadosamente, después de pasado un tiempo sabemos que la tinta y el agua se mezclarán; si hemos grabado esto y lo reproducimos hacia atrás veremos que el movimiento aleatorio de las moléculas de tinta va a volver hacia la superficie del agua, nuestro pensamiento intuitivo nos dice como la naturaleza trabaja y sabremos que algo esta mal. De nuestra experiencia podemos decir que la tendencia natural de los sistemas microscópicos hacia el desorden define la dirección del tiempo, la mezcla de gual-tinta puede ser descrita como un estado microscópico. Si el proceso continua sin interrupción, notaremos que la mezcla se hace homogénea completamente, cuando llegue ese estado, estaremos hablando de un estado de equilibrio.

PROBLEMA 1

Consideremos un gas ideal de N partículas idénticas en donde la interacción entre ellas es despreciable, el cual se encuentra confinado en una caja y aislado de tal manera que no lo afecta influencias externas, la caja esta dividida en dos secciones, y esta tiene un agujero con una rejilla la cual se puede mover para permitir que el gas se mueva de un lugar a otro como se ilustra en la figura 1, inicialmente n partículas están en el lado izquierdo de la caja y n' en la parte derecha de la caja de tal manera que $n + n' = N$, cuando la rejilla es removida esta deja un espacio, la probabilidad de que cada partícula pase por el agujero es igual, ya que el movimiento de cada partícula es independiente de las demás, se asume como condición que solo pasa una partícula por el agujero por unidad de tiempo.

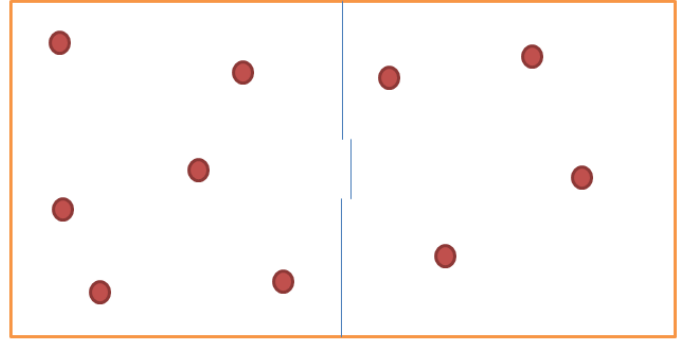


Figura 1. Esquema de la caja con el gas

NUMERACIÓN EXACTA

ahora que hemos entendido la naturaleza del modelo ¿cuáles son los métodos apropiados de solución? una forma es usar numeración exacta y determinar todas las posibilidades en cada paso del tiempo. por ejemplo supongase que en $t = 0$, $n = 10$ y $n' = 0$. en $t = 1$ la única posibilidad es $n = 9$ y $n' = 1$; entonces $P(n = 9, t = 1) = 1$. en $t = 2$ las posibilidades son que una de la nueve partículas en la izquierda se mueva a la derecha o que la partícula de la derecha vuelva a la izquierda, debido a que la primera posibilidad puede ocurrir de nueve diferentes maneras tenemos las probabilidades:

$$P(8, 2) = \frac{9}{10} \quad (1)$$

$$P(10, 2) = \frac{1}{10} \quad (2)$$

Entonces en $t = 2$ la media del numero de partículas en la izquierda es:

$$\langle n \rangle = 8P(8, 2) + 10P(10, 2) = 8,2 \quad (3)$$

En el siguiente paso del tiempo se tiene $P(7, 3) = 8/10P(8, 2) = 72/100$, correspondiente aun movimiento de las ocho partículas hacia la izquierda, la misma consideración se aplica para $P(9, 3) = 10/10P(10, 2) + 2/10P(8, 2) = 28/100$. para $t = 3$ obtenemos

$$\langle n \rangle = 7P(7, 3) + 9P(9, 3) = 7,56 \quad (4)$$

Debido a que el numero de partículas total es pequeño, podemos continuar con la enumeración para muchos otros pasos, pero debido a que el numero de posibilidades incrementa con t , la enumeración no puede ser hecha fácilmente para valores largos de t , para valores grandes de N los pasos se pueden enumerar fácilmente, en orden de abordar este problema se puede usar una computadora para determinar varias posibilidades. Para solucionar este problema se utilizó el método de Monte Carlo ya que es aplicable para grandes sistemas y tiempos largos, en el método se genera una muestra de movimientos aleatorios y se asume que la muestra es representativa para el set de todos los posibles movimientos, entre más grande sea el numero de partículas, más exacto será el resultado, el método requiere que se defina la probabilidad con la que una partícula pasa del lado izquierdo al lado derecho de la caja, la probabilidad por unidad de tiempo de un movimiento de izquierda a derecha iguala al numero de partículas de la parte izquierda en el tiempo dividido en el total numero de partículas, entonces la probabilidad de que la partícula de izquierda a derecha:

$$\frac{n}{N} \quad (5)$$

ver código anexo.

Preguntas

Las preguntas propuestas por el autor del texto son:

- Describa la evolución del tiempo del numero de partículas en la parte izquierda de la caja. Considere $N = 10, 20, 40, 80$ y asuma que todas las N partículas están inicialmente en la parte izquierda de la caja.
- ¿Cuál es la naturaleza cualitativa del equilibrio? ¿Este sistema evoluciona hacia el equilibrio? ¿Puede determinar la dirección del tiempo? ¿Cuál es el tiempo aproximado que le toma al sistema llegar al equilibrio?
- ¿Cuál es la definición implícita de la probabilidad que es usada para obtener el significado del numero $\langle n(t) \rangle$ en cada paso del tiempo t ? ¿Es esta definición idéntica a la definición usada en la discusión de la numeración exacta? ¿Si las dos definiciones no son idénticas, son equivalentes?
- Corra el programa para $N = 10$ partículas inicialmente en la parte izquierda de la caja, grafique, el numero de partículas en la izquierda n como una función del tiempo para cinco diferentes intentos, entonces grafique n como un promedio de los cinco intentos. ¿cómo la independencia del tiempo de n para un intento se compara con la independencia del tiempo para n promedio?
- Una medida de las fluctuaciones de equilibrio es la varianza σ^2 definido por:

$$\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle \quad (6)$$

$$\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \quad (7)$$

Los braquets representan un promedio de tiempo tomado después de que el sistema a llegado al equilibrio, la magnitud relativa de las fluctuaciones es: $\sigma / \langle n \rangle$, modifique el programa para que las fluctuaciones relativas

en sigma sean computadas después de que el sistema a llegado al equilibrio.

- Determine el tiempo de equilibrio, $\langle n \rangle$ y $\sigma / \langle n \rangle$ para $N = 20, 40$ y 80 , ¿cómo estas cantidades físicas dependen de N ?

Respuestas

Primero que nada en las gráficas el valor z del eje y equivale al valor n que son partículas en la parte izquierda.

- Observamos que cuando se aumenta el valor de N de las figura dos a la cinco c tiende a una función exponencial decreciente donde su asíntota se acerca a $N/2$.

b. Una de las leyes fundamentales de la naturaleza es que todo sistema físico cuando no se encuentra en un estado de equilibrio tiende a experimentar un cambio instantáneo e irreversible hacia un estado final de equilibrio en este caso el sistema si tiende al equilibrio, cuando la mitad de las partículas cruzan la el agujero que deja la rejilla, la dirección del tiempo puede ser determinada debido a que el sistema evoluciona hacia el equilibrio, eso nos indica que el sistema va hacia adelante en el tiempo, debido a que sabemos que todo sistema evoluciona hacia el equilibrio, recordando que los pasos son una unidad de tiempo y analizando las gráficas 6,7,8 podemos concluir que el sistema tiende a su estado de equilibrio cuando el numero de pasos es igual al doble de las partículas del sistema, es decir $t = 2N$

c. No son iguales ya el programa genera un numero aleatorio entre 0 y 1 que termina siendo la probabilidad del intercambio de una partícula y esto se repite cada vez que intercambia una partícula, el método exacto hace uso de las ecuaciones para buscar la convergencia de la probabilidad en cada intercambio pero son equivalentes ya se puede llegar a los mismos resultados.

d. Como podemos observar en la figura 9. el promedio de los resultados para cinco diferentes intentos tiende a su estado de equilibrio, la gráfica se aproxima a una exponencial decreciente mientras que en las demás observamos ruido.

e. Ver programa dos en el anexo.

f. A medida de que se aumenta N las fluctuaciones tienden a ser mucho menores.

ENTROPÍA

Una propiedad fundamental de los sistemas con muchas partículas es: si un sistema aislado es preparado en un estado ordenado, con el tiempo puede cambiar hacia estados mas caóticos; en dichos estados caóticos, las cantidades macroscópicas son independientes del tiempo excepto por pequeñas fluctuaciones, así que se dice que el sistema esta en equilibrio. la cantidad de micro-estados esta dada por: $N! / (n! * n'!)$ la distribución binomial. el macro-estado con el mayor numero de micro-estados es el de equilibrio y a las vez el de máximo desorden, es

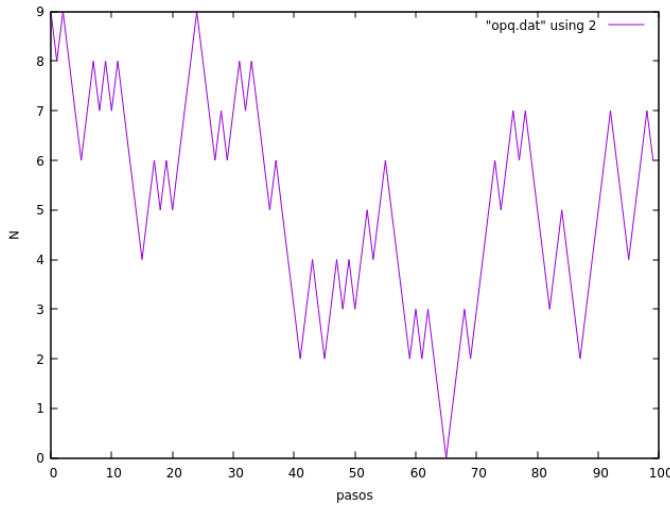


Figura 2. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 10$

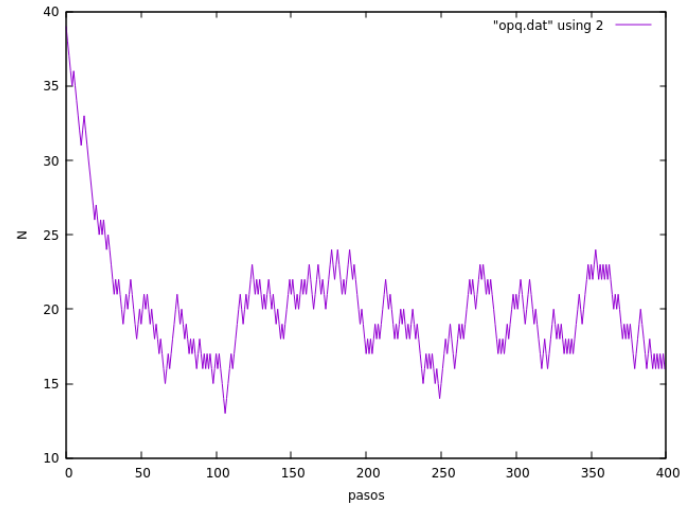


Figura 4. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 40$

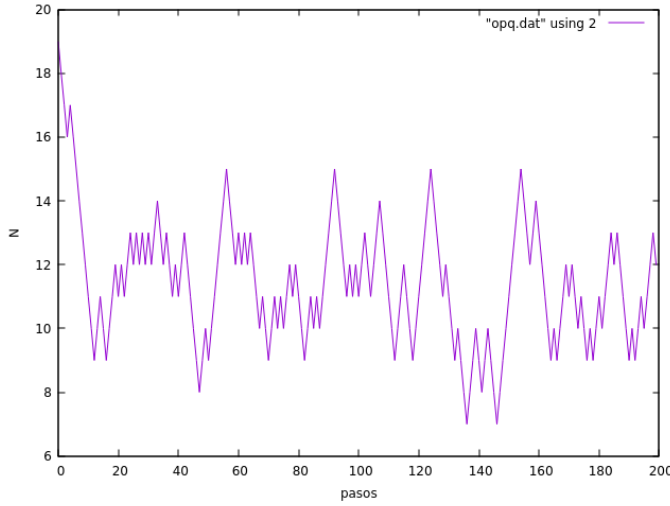


Figura 3. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 20$

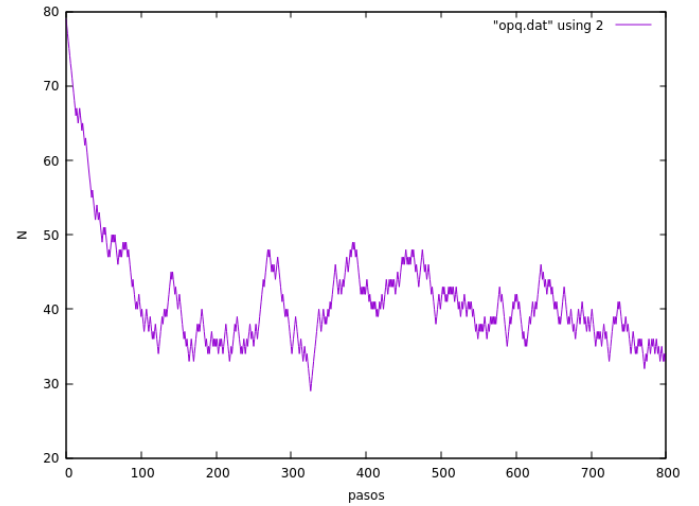


Figura 5. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 80$

conveniente la medida del grado del desorden para introducir la entropía S , que es igual a 0 si solo hay un micro-estado e incrementa proporcionalmente al número de estados. La definición dada por Boltzmann sobre la entropía es:

$$S_n = k_B \ln \Omega_n \quad (8)$$

donde ω es el número de micro-estados correspondientes a n y la constante K_B es incluida para hacer la definición termodinamicamente consistente.

El método de coincidencias se hace en la medida de la proporción dada por la comparación de los micro-estados detectando la ocurrencia de los mismos y nos permite hallar la entropía de la siguiente manera :

$$S_n/k_B = \ln \frac{1}{R_n} \quad (9)$$

Se debe definir una secuencia de intercambios y etiquetar las partículas para poder comparar los micro-estados posteriores. Un método es especificar un micro-estado por la cantidad micro-definida como:

$$micro = \Sigma 2^L \quad (10)$$

Donde L es la denominación de cada partícula en la izquierda.

PROBLEMA 2

Se hace uso de un programa que calcula la entropía para n en general usando el procedimiento anterior para la comparación de micro-estados.

Preguntas

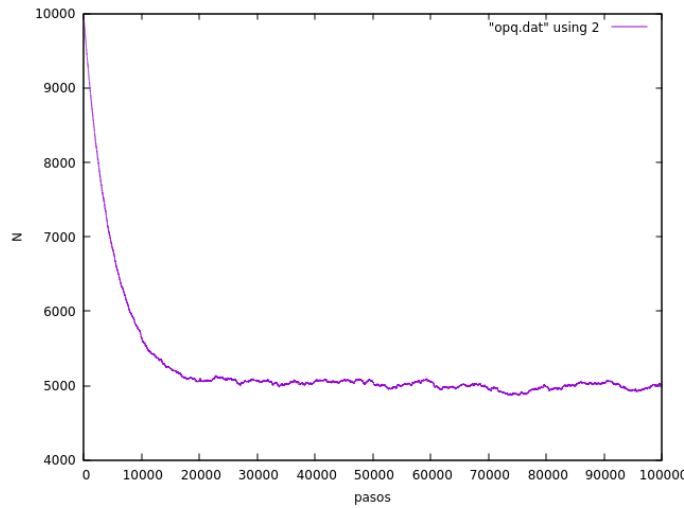


Figura 6. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 10000$

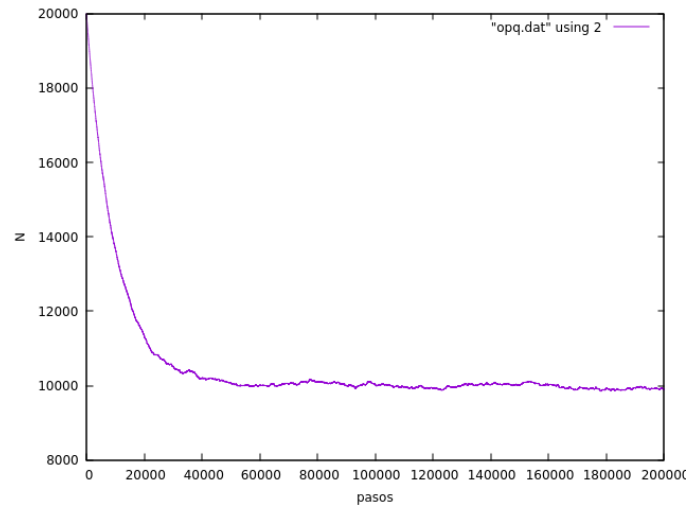


Figura 8. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 20000$

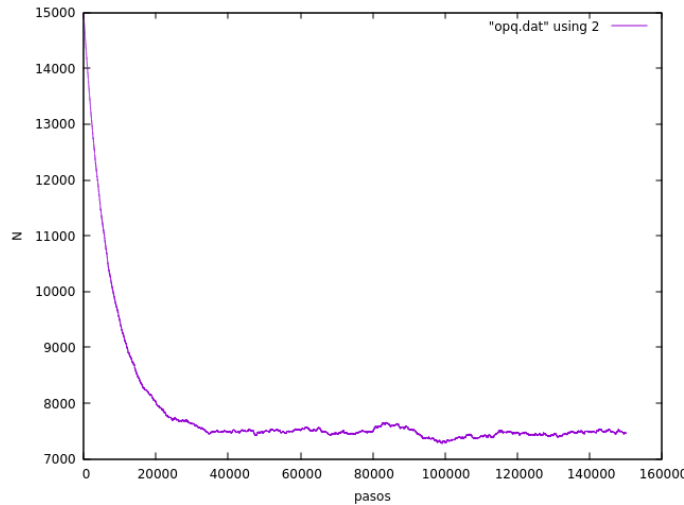


Figura 7. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 15000$

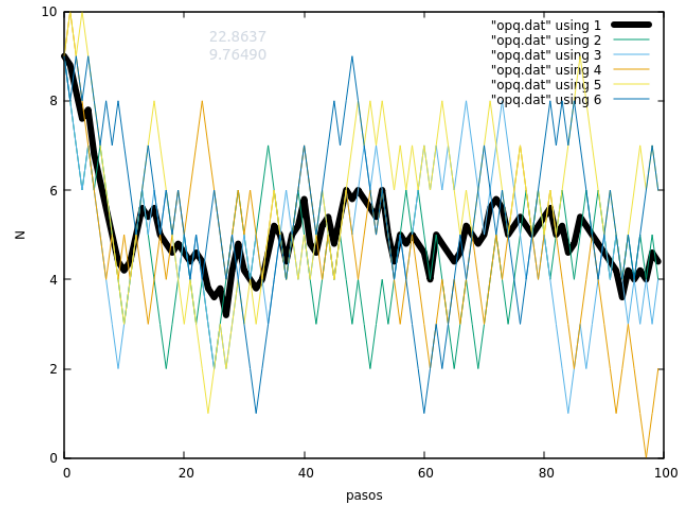


Figura 9. Gráfica generada mediante el programa uno con $z = 10$, varias medidas, la línea negra marca el promedio de las cinco medidas.

- Tome $N = 10$ y use el programa de entropía para calcular la tasa de coincidencia R_n y la entropía S_n para cada uno de los macro-estados de la caja.
- compare sus resultados aproximados para S_n con los resultados exactos dados en la tabla [].
- Estime el error asociado con sus cálculos corriendo el programa para secuencias grandes.
- Si es posible repita la medida para N grande. Cual es el mayor valor de N que es posible considerar usando la cantidad micro definida en el programa entropía. Hay una practica sobre el limite de valor de N que pueda ser considerado.

Respuestas

a y b,c) vease la tabla 1, estos resultados fueron obtenidos introduciendo los valores $N = 10$, numero de intercambios 100 y los valores teóricos de la de entropía de la tabla

14.1 del texto; La mayoría de los errores asociados es menor al 5 %, exceptuando un dato para $n = 3$, que dio algo más destazado, pero en términos generales, los resultados aproximados se aproximan al valor teórico, para que esto fuera así fue que uso una cantidad tan grande de intercambios.

d. Tomando 4750 partículas y 100 en el lado izquierdo, y realizando 100 intercambios el programa falla y no es capaz de dar valores.

I. CONCLUSIONES

1. Como se ha observado todo sistema físico tiende a su estado de equilibrio.

Tabla I. Datos obtenidos por el programa entropía

n	R_n	S_n	E%
1	0,09515	2,35228	2,27325
2	0,02222	3,80666	0,0875987
3	0,121212	4,4128	7,87477
4	0,005656	5,17494	3,27218
5	0,004646	5,37165	2,8635
6	0,005656	5,17494	3,27218
7	0,009494	4,657	2,77672
8	0,020606	3,88217	1,89423
9	9,097979	2,32299	0,999738

2.La probabilidad de todo macroestado esta directamente relacionada con la entropía del mismo que a su vez, depende de los microestados.

3.El estado de equilibrio es a su vez el que mayor entropía posee.

4.Debido a que el sistema avanza hacia el estado de equilibrio, de una forma aleatoria es poco probable que sea reversible

5.El estado de equilibrio es macroscópico a pesar de que microscópicamente aun halla fluctuaciones.

BIBLIOGRAFIA

Harvey Gould, Jan Tobochnik. An introduction to computer simulation methods application to physical systems Part II.

ANEXOS

```
#include <iostream>          /* cout */
#include <math.h>             /* pow, sqrt */
#include <stdio.h>            /* NULL */
#include <stdlib.h>
#include <time.h>

using namespace std;

int main(){
    int N, tmax, nl, intentos;
    double probabilidad, Pro;
    srand48 (time(NULL));

    cout<<" Inserte el numero de particulas"<<endl;
    cin>> N;
    cout<<"Numero de intentos"<<endl;
    cin>> intentos;

    tmax= 10*N;
    int Particulas[tmax][intentos], Suma[tmax],
    parti[tmax];
    for(int v =1; v <= intentos; v++){
        nl=N;
        for(int i =1; i<= tmax;i++){
            probabilidad = (double)nl/(double)N;
            double aleatorio = drand48();
            if(aleatorio<= probabilidad){nl--;}
            else {nl++;}
```

```
        parti[i-1]= nl;
        Particulas[i-1][v-1]= nl;
    }
}
for (int i=0;i<tmax; i++){
    Suma[i]= Particulas[i][0]+Particulas[i][1]
    +Particulas[i][2]+Particulas[i][3]
    +Particulas[i][4];
    Pro = (double)Suma[i]/intentos;
    cout << Pro<<"_<<Particulas[i][0] <<"_<<
    Particulas[i][1] << "_<<Particulas[i][2]
    << "_<<Particulas[i][3]<<"_<<Particulas[i][4]
    <<endl;
}
}
```

```
#include <iostream>          /* cout */
#include <math.h>             /* pow, sqrt */
#include <stdio.h>            /* NULL */
#include <stdlib.h>
#include <time.h>

using namespace std;

int main(){
    int N, tmax, nl;

    srand48 (time(NULL));

    cout<<" Inserte el numero de particulas"<<endl;
    cin>> N;

    tmax= 10*N;
    double Pr=0,P1=0, P2=0, Varianza, Pc=0,
    fluctuaciones, probabilidad;
    int z=1, x=0;
    nl=N;
    for(int i =1; i<= tmax;i++){
        probabilidad = (double)nl/(double)N;
        double aleatorio = drand48();
        if(aleatorio<= probabilidad)
            {nl--;}
        else
            {nl++;}
        if (nl== N/2){x=1;}
        if (x==1){
            P2= P2 + pow((double)nl, 2.0);
            Pc= P2/(double)z;
            P1=P1 + nl;
            Pr= P1/(double)z;
            Varianza= Pc - pow(Pr,2.0);
            fluctuaciones= sqrt(Varianza)/Pr;
            //cout<< "Pr : " << Pr<< "Pc : " << Pc << "nl : "
            <<nl<<" Varianza : "<<Varianza<<endl;
            cout<<" Valor de fluctuaciones relativas : "
            <<fluctuaciones<<endl;
            z++;
        }
    }
}
```

```
#include <iostream>          /* cout */
#include <math.h>             /* pow, sqrt */
#include <stdio.h>            /* NULL */
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <string>
```

```

using namespace std;

int main() {
int N,nl,nr,derecha[10],izquierda[10],micro[2000];
int inter, comparaciones, coincidencias;
double taza, entropia, error, teorico;
srand48 (time(NULL));
cout<< "Digite el numero de particulas"<<'\n';
cin>> N;
cout<< "Cuantas estaran en la izquierda"<<'\n';
cin>> nl;
cout<< "Determine el numero de intercambios"<<'\n'; }
cin>> inter;
cout<< "Cual es el valor teorico a comparar"<< '\n';
cin>> teorico;

nr = N-nl;
micro[0] = 0;

comparaciones= inter*(inter-1)/2;
for(int e = 1; e <= nl; e++){
izquierda[e]=e;
micro[0]=micro[0]+ pow(2.0,(double)e);
}

for(int e=1; e<=nr; e++){
derecha[e]=e+nl;
}
for(int i=1; i<= inter; i++){
double ni = drand48()*(double)nl;
double nd = drand48()*(double)nr;

int indi = (int)ni + 1;
int indd = (int)nd + 1;

int pariz = izquierda[indi];
int parde = derecha[indd];

izquierda[indi]= parde;
derecha[indd]=pariz;

micro[i]= micro [i-1] + pow(2.0,(double)parde);
micro[i]= micro [i] - pow(2.0,(double)pariz);

coincidencias = 0;
for(int x = 1; x < inter; x++){
for(int y = x+1; y <= inter; y++){
if (micro[x]== micro[y]){ coincidencias++;}
}
}
cout << "coincidencias:" << coincidencias <<'\n';
cout << "comparaciones:" << comparaciones <<'\n';
taza = (double)coincidencias/(double)comparaciones;
if (taza > 0 && taza != 1){
entropia = log(1/taza);
error =(teorico-entropia)*100/teorico;
cout << "El valor de proporcion es:"<< taza <<'\n';
cout << "El valor de entropia es:"<< entropia <<'\n';
cout<< "El error asociado es:"<< error<<endl;
}
}
}

```